

**Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України**

**ДВНЗ «Прикарпатський національний університет  
імені Василя Стефаника»**

# **ВІСНИК**

**Прикарпатського національного університету  
імені Василя Стефаника**

**Серія: Фізика.  
Функціональні матеріали**

**Випуск 2**

Видається з 2011 р.

Івано-Франківськ  
2012

**Редакційна колегія**

І. М. Будзуляк	д-р фіз.-мат. наук, проф. (голова колегії)
Б.К. Остафійчук	д-р фіз.-мат. наук, проф., член-кор. НАНУ
І.Ф. Миронюк	д-р хім. наук, с.н.с.
Д.М. Фреїк	д-р хім. наук, проф.
М.А. Рувінський	д-р фіз.-мат. наук, проф.
І.А. Климишин	д-р фіз.-мат. наук, проф.
С.П. Новосядлий	д-р тех. наук, проф.
І.Т. Когут	д-р тех. наук, проф.
І. І. Григорчак (Львів)	д-р тех. наук, с.н.с.
Д.В. Корбутяк (Київ)	д-р фіз.-мат. наук, проф.
П.І. Галій (Львів)	д-р фіз.-мат. наук, проф.
І.В. Гуцул (Чернівці)	д-р фіз.-мат. наук, проф.
Б.А. Лукіянець (Львів)	д-р фіз.-мат. наук, проф.
І.М. Гасюк	д-р фіз.-мат. наук, доц.
В.О. Коцюбинський	канд. фіз.-мат. наук, доц.
Л.І. Никируй	канд. фіз.-мат. наук, доц.
Л.С. Яблонь	канд. фіз.-мат. наук, доц. (відповідальний секретар), e-mail: yablon_lyubov@ukr.net

**Адреса редакційної колегії:**

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»  
вул. Шевченка, 57, кімн. 012, Івано-Франківськ, 76025

**Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія: Фізика. Функціональні матеріали. 2012. Вип. 2. 138 с.**

У віснику висвітлюються результати наукових досліджень з актуальних проблем фізики твердого тіла; фізики і хімії поверхні; фізики напівпровідників; наносистем, наноструктур, нанотехнологій; фізичного матеріалознавства; магнітної та електронної структури твердих тіл; матеріалів електронної техніки; методів фізичних досліджень; інформаційних технологій; історії і методики викладання фізики; астрофізики. Вісник розрахований на науковців, викладачів, аспірантів, студентів, учителів фізики.

**Newsletter of Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University. Physics. Functional materials. 2012. Issue 2. 138 p.**

The results of scientific researches of urgent problems of solid state physics; physics and chemistry of surfaces; physics of semiconductors; nanosystems, nanostructures, nanotechnology; physical materials; magnetic and electronic structure of solids; materials electronic devices; methods of physical research; information technology; history and methods of study physics; astrophysics discussed in almanac. The almanac is designed for the science officers, teachers, post-graduate students, students, teachers of physics.

УДК 539.23: 537.311

**Б.К.Остафійчук, О.З.Гарпуль, В.В.Куровець**

## **ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ РАДІАЦІЙНОГО ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ У ПРИПОВЕРХНЕВОМУ ШАРІ ІМПЛАНТОВАНИХ ІОНАМИ $\text{Si}^+$ ПЛІВОК ЗАЛІЗО-ІТРІЄВОГО ГРАНАТУ**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна  
e-mail: [ogorishna@ukr.net](mailto:ogorishna@ukr.net)*

Проведено математичне моделювання процесу імплантації іонів  $\text{Si}^+$  у плівку ЗІГ. Показано, що утворення пар Френкеля та дефектів більш складного типу є рівноймовірним. Теоретично розраховано профіль концентрації радіаційних дефектів, який в основному формується дефектами, утвореними внаслідок пружних взаємодій іона-імплантата з атомами мішені. Експериментально встановлено, що імплантація іонів  $\text{Si}^+$  у плівки ЗІГ призводить до утворення в приповерхневому шарі монотонно-спадних профілів відносної деформації.

**Ключові слова:** ферит-гранатові плівки, іонна імплантація, крива дифракційного відбивання, профіль відносної деформації.

**B.K.Ostafiychuk, O.Z.Garpul, V.V.Kurovets**

## **PECULIARITIES OF RADIATION DEFECTS FORMATION IN $\text{Si}^+$ IMPLANTED SURFACE LAYERS OF YTTRIUM-IRON GARNET FILMS**

*Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The mathematical modeling of the  $\text{Si}^+$  ions implantation process in the YIG film was performed. It is shown that the formation of Frenkel pairs and more complex type of defects is equiprobable. Theoretically calculated concentration profile of radiation defects, which are mainly consist by defects formed as a result of elastic interactions of implanted ions with the target. Experimentally established that implantation of  $\text{Si}^+$  ions in subsurface-layer YIG films leads to the formation of monotonically descending strain profiles.

**Key words:** ferrite-garnet film, ion implantation, rocking curve, strain profile.

### **Вступ**

Ферит-гранатові плівки (ФГП) широко використовуються в якості функціональних матеріалів у приладах сучасної мікроелектроніки, магнітооптики та оптоелектроніки [1]. Одним із перспективних методів модифікації даних матеріалів є іонна імплантація, яка дає можливість цілеспрямовано змінювати кристалічну структуру їхніх приповерхневих шарів, а відповідно і магнітні властивості, внаслідок чого виникає можливість ефективного перетворення імпульсного НВЧ-сигналу в біжучі спінові хвилі та генерації даних хвиль із набагато меншими довжиною та втратами [2], а також застосовується для усунення жорстких магнітних доменів [3]. Процес іонного бомбардування супроводжується внесенням у приповерхневий шар плівки великої кількості радіаційних дефектів (вакансій, міжвузельних атомів, їх скупчень) [4], які викликають появу механічних напруг та призводять до локальних змін властивостей матеріалу.

У зв'язку із цим, встановлення фізичних закономірностей трансформації кристалічної ґратки епітаксійних ФГП внаслідок іонної імплантації при різних режимах, а також вивчення механізмів процесу дефектоутворення, є актуальною науковою проблемою.

Метою роботи було вивчення структурного розпорядкування приповерхневих шарів імплантованих іонами  $\text{Si}^+$  монокристалічних епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату (ЗІГ,  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ), з урахуванням можливих механізмів дефектоутворення як за рахунок ядерних, так і за рахунок електронних енергетичних втрат.

## I. Об'єкти та методи дослідження

Об'єктами дослідження були монокристалічні плівки залізо-ітрієвого гранату, вирощені методом рідкофазної епітаксії на підкладках гадоліній-галієвого гранату  $Gd_3Ga_5O_{12}$  із кристалографічною площиною зрізу (111). Імплантація іонів  $Si^+$  дозою  $D = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  у діапазоні енергій 100-150 кеВ проводилася на прискорювачі МРВ-202 в умовах, що виключають каналювання та самовідпал.

Дослідження приповерхневих шарів імплантованих плівок ЗП проводилося із використанням методу двокристалльної Х-променевої дифрактометрії, що реалізовувався у бездисперсійній схемі в геометрії Брега на установці ДРОН-2.0 у  $CuK_{\alpha 1}$  випромінюванні; в якості монохроматора використовували монокристал гадоліній-галієвого гранату із площиною зрізу (111). Із експериментальних кривих дифракційного відбивання (КДВ) розраховувалися профілі відносної деформації  $\Delta d/d(h)$  приповерхневого шару імплантованих іонами  $Si^+$  плівок ЗП, шляхом моделювання взаємодії Х-променів із неідеальним монокристалом засобами динамічної теорії розсіяння у формі рівнянь Такагі.

Вивчення механізму процесу генерації радіаційних дефектів у плівках ЗП, спричинених ядерними енергетичними втратами іона  $Si^+$ , проводилося із використанням програми SRIM-2008; розрахунок профілів радіаційних дефектів, утворених внаслідок електронного гальмування іона-імплантанта проводилося за методикою [5]. Розподіл ступеня структурного розупорядкування кристалічної ґратки ЗП внаслідок імплантації іонів  $Si^+$  було отримано за допомогою програми SUSPRE.

## II. Результати дослідження та їх обговорення

Для визначення вигляду функції, якою буде задаватися профіль відносної деформації  $\Delta d/d(h)$  приповерхневого шару плівок ЗП, імплантованих іонами  $Si^+$ , розглянемо механізм руху імплантованої частинки в монокристалі детальніше.

Високоенергетичний іон у процесі гальмування в кристалі втрачає свою енергію внаслідок пружних зіткнень із зарядженими ядрами атомів, екранованими електронними оболонками, і непружних зіткнень, зумовлених збудженням та емісією електронів. Внаслідок цього існує можливість утворення дефектів як за рахунок ядерних енергетичних втрат, так і за рахунок електронних енергетичних втрат іона-імплантанта [6]. При малих дозах опромінення обидва процеси можна вважати незалежними. Розподіл іонів за глибиною плівки визначається проекційним пробігом  $R_p$  і середньоквадратичним розкидом проекційних пробігів  $\Delta R_p$ . Оскільки іони  $Si^+$  належать до іонів середньої маси, які близькі до важких [7], то на профілі розподілу зміщених атомів за глибиною плівки буде існувати прихований максимум концентрації вкоріненої домішки.

Для вивчення особливостей формування радіаційних дефектів та їх розподілу за глибиною в порушеному шарі за рахунок іонно-атомних зіткнень проводилося моделювання процесу імплантації іонів  $Si^+$  в ЗП за допомогою програми SRIM-2008. При розрахунках використовувалися дані роботи [8], згідно якої порогові енергії зміщення іона з вузла ґратки для  $Y^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  та  $O^{2-}$  в даній структурі становлять відповідно 66, 56 та 40 еВ. Розрахунки утворення каскадів атом-атомних зіткнень здійснювалися у наближенні аморфної мішені, що є допустимим при застосованих умовах імплантації ( $7^\circ$  від нормалі до поверхні плівки).

Як видно з рис. 1, у всьому досліджуваному діапазоні початкових енергій бомбардуючого іона  $Si^+$  (100-150 кеВ) в процесі гальмування у плівці ЗП електронні втрати співмірні з ядерними енергетичними втратами, що складають  $\sim 420$  еВ/нм. Із збільшенням енергії проекційний пробіг іонів-імплантантів лінійно зростає (від 90 до 130 нм).

Результати моделювання процесу імплантації іонів  $Si^+$  в діапазоні енергій 100-150 кеВ у плівку ЗП представлені у табл. 1. При збільшенні початкової енергії  $E$  іона  $Si^+$  положення максимуму пружного дефектоутворення  $(dE/dx)_{\max}$  та максимальна глибина залягання радіаційних дефектів лінійно зростають, а максимальне значення концентрації дефектів  $n$  зменшується. Зростання початкової енергії іона імплантанта призводить до збільшення величини середнього проекційного пробігу  $R_p$  та максимальної глибини проникнення іонів-імплантантів  $h$ . Радіаційне розупорядкування є найсуттєвішим в аніонній підґратці, для якої кількість зміщених іонів досягає значення 3 атоми/нм пробігу імплантанта і приблизно втричі перевищує аналогічний показник для підґраток заліза.

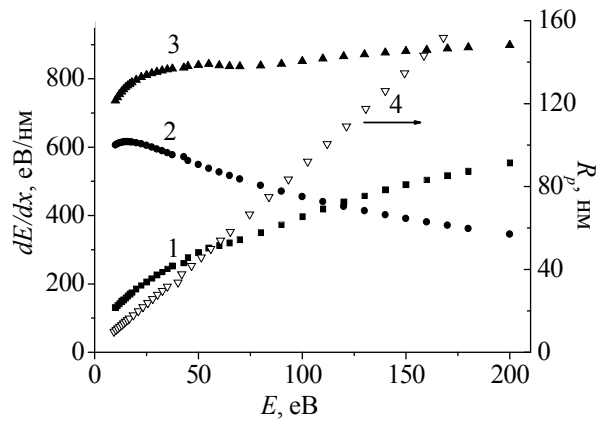


Рис. 1. Розрахункові залежності енергетичних втрат (електронні – 1, ядерні – 2, сумарні – 3) та величини середнього проекційного пробігу (4) іона  $\text{Si}^+$  від його початкової енергії при гальмуванні у плівці ЗП

Таблиця 1

**Параметри моделювання процесу радіаційного дефектоутворення імплантованих іонами  $\text{Si}^+$  плівок ЗП**

Початкова енергія іонів $\text{Si}^+$ $E$ , кеВ	Проекційний пробіг іонів $\text{Si}^+$ $R_p$ , нм	Максимальна глибина проникнення іонів $\text{Si}^+$ $h$ , нм	Максимальні енергетичні втрати іона $\text{Si}^+$ , еВ/нм	Відсоток ядерних енергетичних втрат, %	Положення максимуму енергетичних ядерних втрат ( $dE/dx$ ) <sub>max</sub> , нм	Максимальна концентрація дефектів $n$ , $10^{21} \cdot \text{см}^{-3}$	Максимальна глибина залягання радіаційних дефектів, нм
100	90	198	851	53	51	2,39	162
120	111	219	866	49	63	2,31	192
130	120	234	872	47	69	2,29	204
140	130	255	877	46	78	2,24	216
150	135	267	881	44	81	2,22	228

Характерний вигляд каскаду атом-атомних зіткнень бомбардуючого іона  $\text{Si}^+$  ( $E = 100$  кеВ) з атомами матриці зображено на рис. 2, з якого видно, що, окрім точкових дефектів, спостерігаються певні скупчення (кластери) радіаційних дефектів. Первинно вибиті атоми півки продукують значну кількість вторинних дефектів (~ 88 % від загалу).

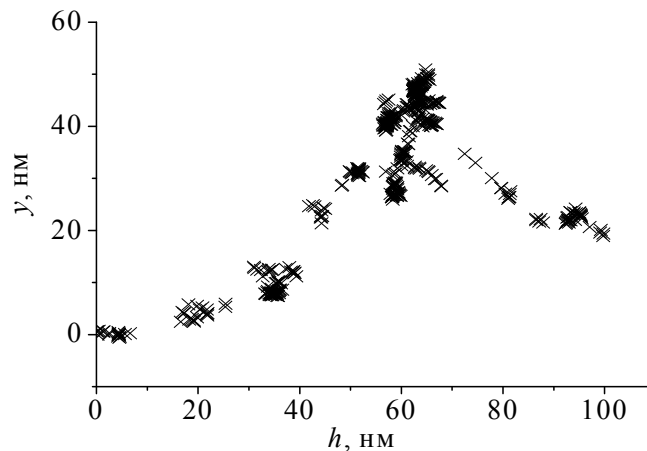


Рис. 2. Каскад атом-атомних зіткнень, викликаних входженням іона  $\text{Si}^+$  з енергією 100 кеВ у плівку ЗП

Статистична обробка інформації про перебіг генерації і розвитку каскадів вторинних зіткнень для 2000 іонів-імплантантів показала, що для застосованих умов імплантації максимально ймовірним є процес утворення френкелівської пари – 44 %; для розвитку каскаду з двох атомів віддачі – 15 %, трьох – 8 % і т. д. (рис. 3). Ймовірність розвитку каскаду із десяти атомів віддачі і більше складає близько 16 %.

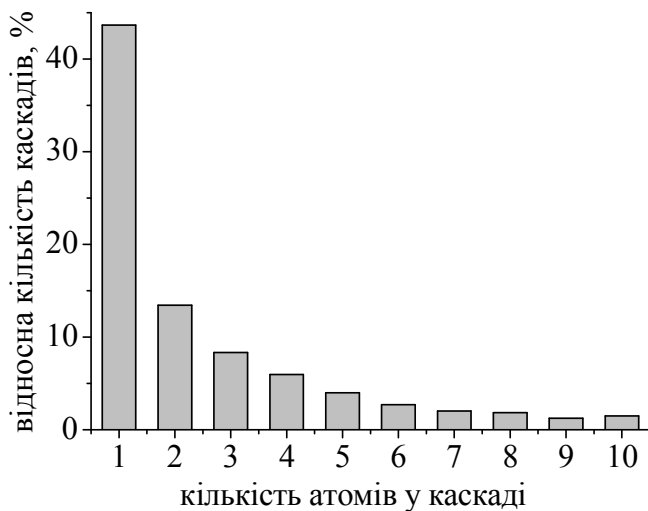


Рис. 3. Ймовірність утворення каскадів вторинних зміщень із різною кількістю іонів при бомбардуванні півки ЗП іонами  $\text{Si}^+$

Оцінка ефективності непружного механізму виникнення радіаційних дефектів за методикою [8] показала, що при бомбардуванні півок ЗП іонами  $\text{Si}^+$  дефектоутворення за рахунок електронних енергетичних втрат іона-імплантанта є менш інтенсивним у порівнянні з дефектоутворенням за рахунок ядерних енергетичних втрат (профілі пружно індукованих радіаційних дефектів отримано за допомогою програми SRIM-2008) (рис. 4).

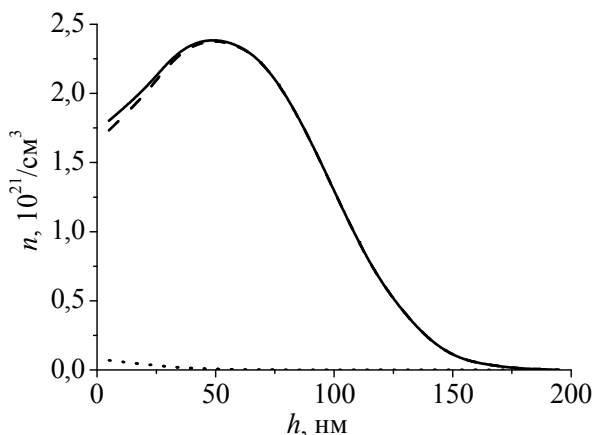


Рис. 4. Теоретично розрахований розподіл концентрації радіаційних дефектів (суцільна лінія) та його складові, пов'язані з електронними (·····) та ядерним (- - -) енергетичними втратами іонів  $\text{Si}^+$  ( $E = 100 \text{ keV}$ ,  $D = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) при русі у монокристалічній півці ЗП

Додатково було проведено розрахунок профілів ступеня структурного розупорядкування кристалічної ґратки ЗП іонами-імплантантами за допомогою програми SUSPRE. Для дози імплантації  $5 \cdot 10^{13} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$  в діапазоні енергій 100-150 кеВ суттєвого розупорядкування не спостерігається (рис. 5). Розрахункові профілі розподілу структурного розупорядкування характеризуються максимумом в області 50 нм, що відповідає положенню максимуму на кривих розподілу концентрації дефектів (рис. 4). Структурне розупорядкування приповерхневої області півки ЗП для даних умов опромінення становить 16-14 %, досягаючи 100 % при дозі  $\approx (13-14) \cdot 10^{14} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ .

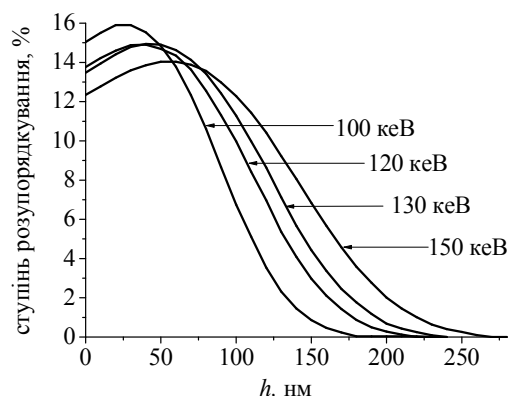


Рис. 5. Теоретично розраховані профілі ступеня структурного розвпорядкування кристалічної ґратки ЗП, імпантованого іонами  $\text{Si}^+$  дозою  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  в діапазоні енергій 100-150 кеВ

При обчисленні профілів відносної деформації з експериментальних КДВ вважалося, що при малих дозах імпантациї вони пропорційні профілю радіаційно індукованих дефектів. Розподіл концентрації дефектів за глибиною імпантованого шару, в загальному випадку, є сумою двох складових: дефектів, утворених внаслідок релаксациї електронних збуджень, та дефектів, утворених внаслідок пружних ядерних зіткнень [9]. Профіль дефектів, утворених внаслідок пружних ядерних зіткнень (рис. 4), пропорційний профілю енергетичних ядерних втрат, форму якого можна задати кривою, утвореною об'єднанням двох напівгаусіан у точці  $R_p$  (асиметрична гаусіана) [10]. Як показали розрахунки, концентрація дефектів, утворених внаслідок електронних енергетичних втрат, є незначною (рис. 4) і даний профіль не впливає на загальний вигляд профілю радіаційно індукованих дефектів.

У зв'язку з цим, при обчисленні профілів відносної деформації імпантованих плівок ЗП з експериментальних КДВ їх вигляд задавався функцією [11]:

$$\frac{\Delta d}{d}(h) = \begin{cases} \left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\max} \exp\left[-\left(\frac{h-R_p}{w_1}\right)^2\right], & \text{при } h < R_p \\ \left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\max} \exp\left[-\left(\frac{h-R_p}{w_2}\right)^2\right], & \text{при } h \geq R_p \end{cases},$$

де  $h$  – відстань, яка відраховується від поверхні в глибину кристалу,  $R_p$  – точка об'єднання гілок гаусіан,  $w_1$  і  $w_2$  – параметри гаусіан, які характеризують їх ширину на піввисоті.

Розраховані з експериментальних КДВ профілі відносної деформації імпантованих іонами  $\text{Si}^+$  плівок ЗП для дози  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  та енергій 100-150 кеВ (рис. 6) є монотонно спадними, їх максимуми припадають на приповерхневий шар та зміщуються у глибину, що пов'язано із зростанням проєкційного пробігу іона-імпантанта. Варто звернути увагу на відсутність кореляції у приповерхневій зоні між теоретично обчисленим розподілом дефектів (рис. 5) та розрахованим профілем відносної деформації (рис. 6).

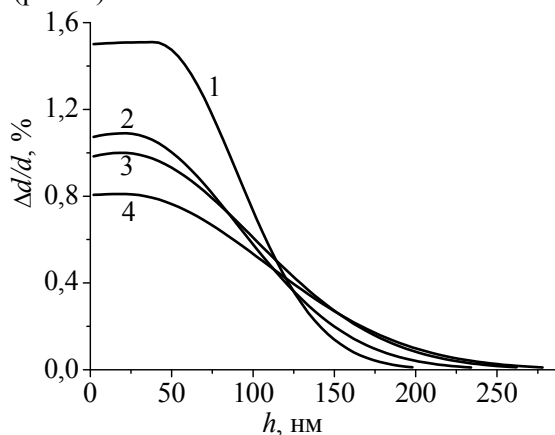


Рис. 6. Профілі відносної деформації в приповерхневих шарах монокристалічних плівок ЗП, імпантованих іонами  $\text{Si}^+$  дозою  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  та енергіями: 1 – 100 кеВ, 2 – 120 кеВ, 3 – 130 кеВ, 4 – 150 кеВ

До глибини  $\sim 50$  нм значення величини відносної деформації є незмінним, що можна пояснити дефектоутворенням за рахунок формування локальних теплових піків [12], які призводять до утворення розупорядкованих областей. Зосередження у приповерхневому шарі більшої концентрації дефектів у випадку меншої енергії іонів імплантантів призводить до його значного розупорядкування, що і проявляється в зростанні максимальної деформації порушеного шару при переході від енергії імплантації 150 кеВ до 100 кеВ (рис. 6).

Аналізуючи рис. 5 та рис. 6, видно, що між теоретично розрахованими профілями відносного структурного розупорядкування приповерхневих шарів монокристалічних плівок ЗІГ, імплантованих іонами  $\text{Si}^+$ , та експериментально визначеними профілями відносної деформації (рис. 6) спостерігається певна кореляція.

## Висновки

Проведені чисельні розрахунки розподілу дефектів, утворених внаслідок пружних та непружних зіткнень іона-імплантанта вздовж проекційного пробігу в приповерхневих шарах монокристалічних плівок ЗІГ, імплантованих іонами  $\text{Si}^+$  з енергією 100-150 кеВ, дозволяють стверджувати, що основний вклад у процес дефектоутворення вносять дефекти, утворені за рахунок ядерних енергетичних втрат. При цьому найбільш ймовірним є утворення пар Френкеля – 44 %; ймовірність розвитку каскаду із десяти атомів віддачі і більше складає близько 16 %.

Імплантація плівок ЗІГ дозою  $5 \cdot 10^{13} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$  в діапазоні початкових енергій 100-150 кеВ зумовлює утворення монотонно спадних профілів відносної деформації. Відсутність кореляції між теоретично розрахованими розподілами пружно-індукованих радіаційних дефектів та профілями відносної деформації у приповерхневій ділянці зумовлена дефектоутворенням за рахунок виникнення теплових піків. У всьому інтервалі досліджуваних енергій імплантації між імплантованим шаром та досконалою частиною плівки ЗІГ утворюється пружно-деформований шар. Установлено, що товщина деформованого шару при збільшенні початкової енергії іона-імплантанта від 100 до 150 кеВ зростає від 200 до 280 нм.

Теоретично розраховані профілі структурного розупорядкування приповерхневих шарів монокристалічних плівок ЗІГ, імплантованих іонами  $\text{Si}^+$  з енергією 100-150 кеВ дозою  $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , корелюють із експериментально визначеними профілями відносної деформації; розраховане значення дози аморфізації для даних умов імплантації становить  $\approx (13-14) \cdot 10^{14} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ .

Робота виконана за підтримки CRDF/USAID (UKX 2-9200-IF-08) та МОН України (М/130-2009).

1. Ozgur U. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties / Ozgur U., Alivov Ya., Morkoc H. // J Mater Sci: Mater Electron. – 2009. – V. 20. – P. 789–834.
2. Тихонов В. В. Наблюдение резонансов обменных спиновых волн в имплантированном слое пленки ЖИГ / Тихонов В. В., Толкачев А. В., Остафійчук Б. К. // Письма в ЖТФ. – 1991. – Т. 17. – № 15. – С. 49–52.
3. Эшенфельдер А. Физика и механика цилиндрических магнитных доменов / Эшенфельдер А. – М.: Мир, 1983. – 496 с.
4. Машкова Е. С. Взаимодействие ионов с веществом / Машкова Е. С., Теплова Я. А., Тулинов А. Ф. [та ін.] // Сб. Энциклопедия Московского Университета. Научно-исследовательский институт ядерной физики. – М: Библион-Русская книга. – 2005. – С. 101–120.
5. Остафійчук Б. К. Механізми дефектоутворення в монокристалічних плівках залізо-ітрієвого гранату при іонній імплантації легкими іонами / Остафійчук Б. К., Федорів В. Д., Коцюбинський В. О. [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, № 1. – С. 63–70.
6. Риссел Х. Ионная имплантация / Риссел Х., Руге И. – М.: Наука, 1983. – 320 с.
7. Gerard P. Ion implantation in magnetic garnet / Gerard P. // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. – 1987. – V. 19, №20. – P. 843–850.
8. Ubizsk S. B. Displacement Defect Formation in Complex Oxide Crystals under Irradiation / Ubizski S. B., Matkovskii A. O., Mironova-Ulmane N. [et al.] // Phys. Stat. Sol. – 2000. A(177). – P. 349–366.
9. Остафійчук Б. К. Дослідження структури змін в монокристалах ГГГ, модифікованих іонами бору при різних енергіях / Остафійчук Б. К., Яремій І. П., Кравець В. І. [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 3. С. 437–440.
10. Balestrino G. Reconstruction mechanism in ion implanted yttrium iron garnet films / Balestrino G., Lagomarsino S., Milani E. [et al.] // J. Appl. Phys. – 1988. – V. 63, № 8. – P. 2751–2755.
11. Остафійчук Б. К. Про можливість однозначного визначення профілів зміни міжплощинної відстані в приповерхневих шарах монокристалів за даними двокристалічної рентгенівської дифрактометрії /



Остафійчук Б. К., Яремій І. П., Кравець В. І. [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 1. – С. 148–153.

12. Остафійчук Б. К. О возможном механизме аморфизации поверхности феррит-гранатовых пленок вследствие ионной имплантации / Остафійчук Б. К., Ткачук В. М., Ворончак О. Н. [и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 1994. – Т. 16, №8. – С. 51–54.

**Остафійчук Богдан Костянтинович** – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Гарнупь Оксана Зіновіївна** – старший лаборант ННЦДМ ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Куровець Валентина Василівна** – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

УДК 538.971

І.М. Будзуляк, Н.Я. Іванічок, Р.І. Мерена, Р.П. Лісовський, Б.І. Рачій, І.П. Яремій

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГІБРИДНОЇ СИСТЕМИ $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4/\text{LiBF}_4/\text{C}$

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Методами хроноамперометрії та вольтамперометрії досліджено електрохімічну поведінку літій-марганцевої шпінелі нестехіометричного складу у якості аноду гібридного електрохімічного конденсатора (ГЕК) в 1 М розчині  $\text{LiBF}_4$  в ацетонітрилі (АЦ). Катодним матеріалом служить пористий вуглецевий матеріал (ПВМ), отриманий гідротермальною карбонізацією фруктових кісточок.

Встановлено що гібридна комірка показує похилий профіль розряду в потенціальному вікні 1,9-0 В і забезпечує питому енергію біля 19 Вт·год/кг, виходячи з загальної маси активних речовин електродів.

**Ключові слова:** подвійний електричний шар, гібридний електрохімічний конденсатор, нанопористий активований матеріал, шпінель, ацетонітрил.

I.M.Budzulyak, N.Ya.Ivanichok, R.I.Merena, R.P.Lisovsky, B.I.Rachiy, I.P.Yaremiy

## THE INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4/\text{LiBF}_4/\text{C}$ HYBRID SYSTEM

*Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The electrochemical behavior of lithium-manganese spinel of non-stoichiometric composition as an anode of hybrid electrochemical capacitor (HEC) in 1 M solution of  $\text{LiBF}_4$  in acetonitrile (AC) is investigated by chronoamperometry and voltammetry methods. Nanoporous carbon material (NCM) is as cathode one obtained by hydrothermal carbonization of fruit pits.

It is set that hybrid cell shows a sloping discharge profile in the potential window of 1,9-0 V and provides a specific energy at 19 W·h/kg based on the total weight of active substances electrodes.

**Key words:** hybrid electrochemical capacitor, activated nanoporous material, electric double layer, spinel, acetonitrile.

### Вступ

Накопичення заряду в електрохімічних конденсаторах відбувається або у подвійному електричному шарі (ПЕШ), який утворюється на межі розділу електродного матеріалу з великою питомою площею поверхні (1500-2000 м<sup>2</sup>/г) з електролітом, або за рахунок окисно-відновних реакцій [1]. В останні роки, багато науковців зосередились на дослідженні гібридних конденсаторних систем [2-4]. Термін гібридний електрохімічний конденсатор означає суперконденсатор, у якому в якості позитивного і негативного електродів використовуються різні за природою матеріали, що характеризуються відмінними значеннями електрохімічних потенціалів. ГЕК включають різноманітні комбінації електродних матеріалів, наприклад, провідний полімер/оксид металу [5, 6], оксид металу/вуглецевий матеріал [7-9], провідний полімер/вуглецевий матеріал [10-12]. Отже, на електродах ГЕК відбуваються різні за природою процеси, а саме заряд/розряд ПЕШ на одному з електродів (поляризований електрод) і окислювально-відновна реакція на іншому (неполяризований або слабополяризований електрод) [13]. Така конструкційна особливість дозволяє підвищити напругу одиничного елемента і збільшити робоче вікно напруги ГЕК, що призводить до зростання його питомих енергетичних характеристик.

Нами проведені дослідження гібридної електрохімічної системи, в якій використовується ПВМ в якості негативного електроду і літій-марганцева шпінель нестехіометричного складу  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  як позитивний електрод в органічному електроліті.

## I. Синтез та методи дослідження

В якості катодного матеріалу використовували ПВМ, одержаний з сировини рослинного походження методом гідротермальної карбонізації вихідної сировини при тиску водяної пари  $(12 \div 15) \cdot 10^5$  Па з її подальшою термічною активацією при температурі  $673 \pm 3$  К [14].

Синтез анодного матеріалу на основі літій-марганцевої шпінелі складу  $Li_{1,2}Mn_{1,8}O_4$  здійснювався за традиційною керамічною технологією [15] із оксиду марганцю (IV)  $MnO_2$  і гідроксиду літію  $LiOH$ . Вихідні сполуки  $MnO_2$  і  $LiOH$  бралися марки ЧДА. Склад шихти розраховувався згідно формули  $Li_{1,2}Mn_{1,8}O_4$ .

Суміш порошків піддавали помолу і гомогенізації у кульовому млині з додаванням дистильованої води. Після випаровування води формувалися брикети, які просушувалися на повітрі при  $120^\circ\text{C}$ , а потім спікалися при температурі  $900^\circ\text{C}$  протягом 5 год. Брикети, після охолодження в режимі виключеної пічки, розмелювалися, в результаті чого одержувався порошок з середнім розміром часток  $\sim 0,1-0,2$  мкм; в якості зв'язуючої речовини використовувався 10% розчин полівінілового спирту. Спресовані таблетки діаметром 19,0 мм і висотою 3 мм спікалися на повітрі при температурі  $1200^\circ\text{C}$  протягом 5 год, а потім повільно охолоджувалися разом з пічкою.

Рентгенофазовий аналіз проводився на дифрактометрі ДРОН-3 в  $Cu$  та  $Cr$  випромінюванні у геометрії Брега-Брентано в діапазоні кутів  $20^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ . Аналіз дифрактограм здійснювався за допомогою програмного пакету FullProf.

Визначення структурно-адсорбційних характеристик матеріалу проводилося за допомогою адсорбції азоту при температурі  $T = 77$  К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки ПВМ і літій-марганцевої шпінелі заздалегідь дегазували в потоці гелію при  $453$  К протягом 20 та 3 годин, відповідно.

Електрохімічні дослідження проводились у двохелектродній комірці типорозміру "2525" з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2. Електроди досліджуваних ГЕК виготовлялись у формі ламельок із суміші складу:



СД – струмопровідна добавка (графіт KS-15 фірми «Lonza»), ЗМ – зв'язуючий матеріал (фторпласт Ф-42Л) [16]. Типове масове співвідношення позитивного і негативного електродів було розраховано за відповідними формулами, представленими в [17], і склало 1:2.

Методом вольтмаперометрії досліджена залежність питомої ємності від швидкості сканування у межах від 5 до 50 мВ/с. Швидкість зміни напруги на ГЕК задається формулою  $s = \pm \frac{dU}{dt}$ .

Питому ємність ГЕК, яка вимірювалась в гальваностатичному режимі, обчислено за формулою:

$$C_{num} = \frac{I \cdot t_p}{(U - \Delta U) \cdot m},$$

де  $I$  – розрядний струм,  $t_p$  – час розряду,  $U - \Delta U$  – різниця потенціалів в крайніх точках розрядної кривої,  $m$  – маса активної речовини електродів.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

Рентгенодифрактометричні дослідження отриманого анодного матеріалу вказують на наявність тільки шпінельної фази, яка належить до просторової групи  $Fd3m$ , тобто надвпорядкування у розміщенні іонів літію в структурі немає. Розрахунок з експериментальної дифрактограми катіонного розподілу між підгратками шпінелі дав можливість встановити наступну її структурну формулу:  $(Li_{1,0})[Mn_{1,84} Li_{0,16}]O_{4-\delta}$ . Ступінь наближення теоретичних дифрактограм до експериментальних для зразка з  $Li_{1,2}Mn_{1,8}O_4$  показано на рис. 1.

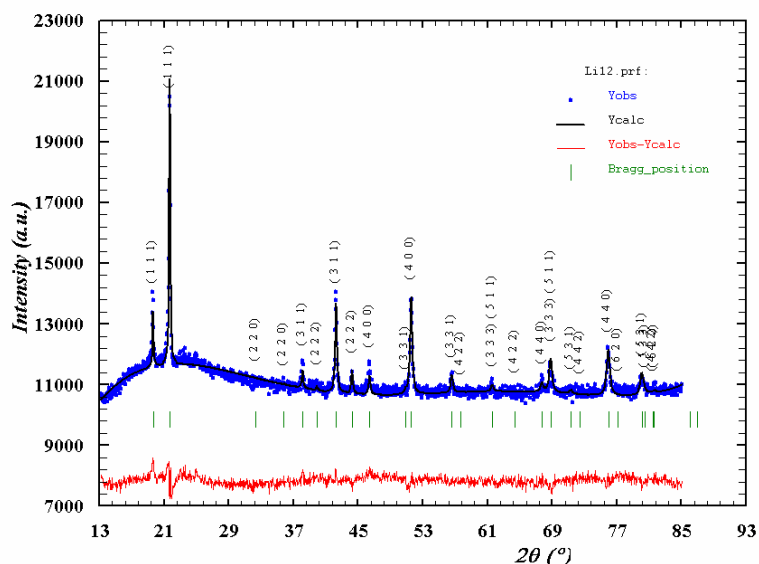


Рис. 1. Дифрактограма синтезованої літій-марганцевої шпінелі

Аналіз ізотерми адсорбції (рис. 2) для ПВМ дозволив визначити його питому поверхню, загальний об'єм пор та їх розподіл як за розмірами, так і за об'ємом. Питомою площею поверхні обчислювалася за допомогою багатоточкового методу BET при лінійному графіку залежності  $1/[W(P_0/P)-1]$  від  $P/P_0$  в діапазоні ізотерми адсорбції для відношення  $P/P_0$  в межах від 0,05 до 0,35. Загальний об'єм пор з радіусом меншим за 152,43 нм визначався при тиску насичення  $P/P_0 = 0,99$ . У табл. 1 наведені структурно-адсорбційні характеристики ПВМ.

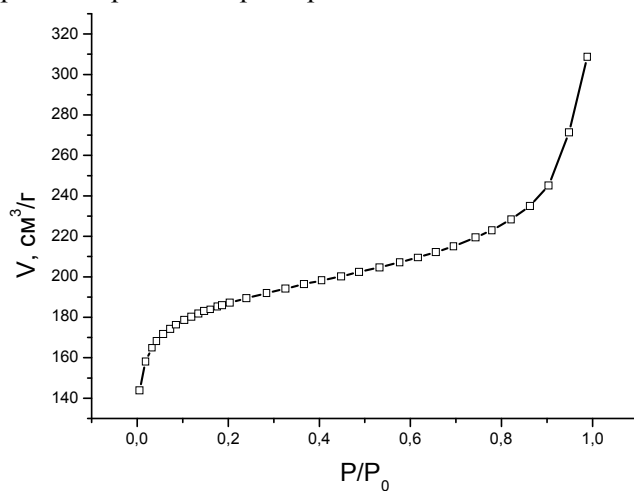


Рис. 2. Ізотерма адсорбції азоту НВМ

Таблиця 1

**Структурно-адсорбційні характеристики ПВМ**

Параметр	ПВМ
Площа поверхні Multipoint BET, $S_a (m^2 \cdot g^{-1})$	700
Загальний об'єм пор, $V_{zag} (cm^3 \cdot g^{-1})$	0,477
Об'єм мікропор, $V_m (cm^3 \cdot g^{-1})$	0,225
Площа поверхні мікропор, $S_m (m^2 \cdot g^{-1})$	546

Питома поверхня літій-марганцевої шпінелі, визначена за допомогою зазначеного методу ВЕТ, становила  $\sim 2 \text{ м}^2/\text{г}$ , а її насипна густина складала  $1,66 \text{ г}/\text{см}^3$ .

На рис. 3 зображено перший цикл заряду/розряду ГЕК. В якості електроліту було використано 1 М розчин  $\text{LiBF}_4$  в АЦ при постійній силі струму 10 мА в межах зміни потенціалу від 0 до 2,5 В.

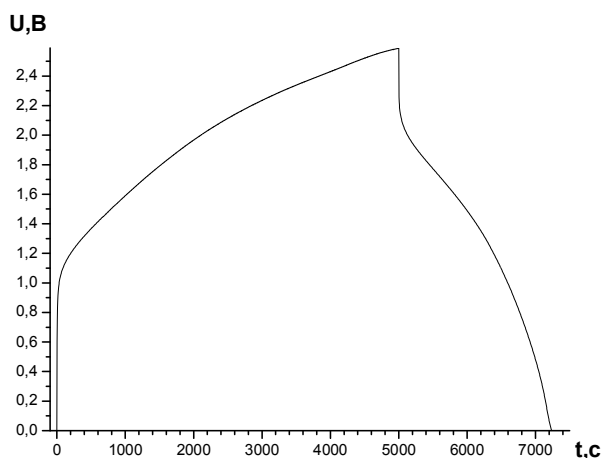


Рис. 3. Графічне зображення першого циклу заряду/розряду комірки ГЕК в 1 М розчині  $\text{LiBF}_4$  в АЦ при постійній силі струму 10 мА в потенціальному вікні від 0 до 2,5 В

Відразу ж після заряду ГЕК до 2,5 В, він був розряджений без релаксації так, як показано на рис. 3. Розряд ГЕК здійснювався за лінійним законом у межах 1,9-0 В, що свідчить про його типову ємнісну поведінку. Питома ємність ГЕК, розрахована за першим профілем розряду, становила  $20 \text{ мА}\cdot\text{год}/\text{г}$  ( $76 \text{ Ф}/\text{г}$ ), а питома енергія —  $19 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$ . На початку циклу заряду/розряду спостерігається стрибок потенціалу, величина якого зростає із збільшенням густини струму.

На рис. 4 показано потенціодинамічні вольтамперограми (ПВ) ГЕК, які вказують на його псевдоємнісну поведінку в межах від 0 до 2,5 В [3].

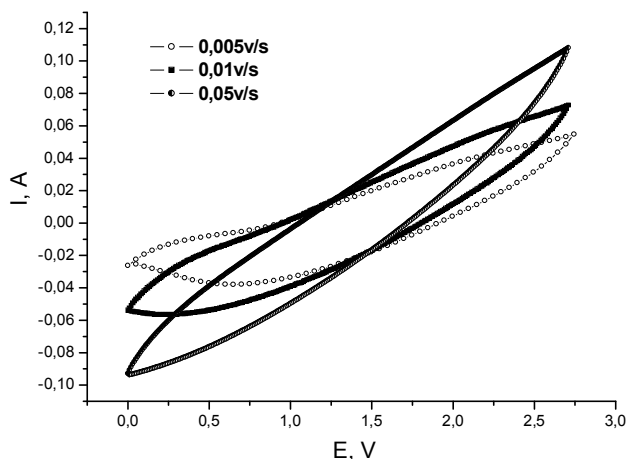


Рис. 4. Вольтамперограми ГЕК, отримані при швидкості сканування 5, 10 і 50 мВ/с

## Висновки

Показана можливість функціонування ГЕК, сформованого на основі  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  і ПВМ як позитивного і негативного електродних матеріалів, відповідно, в 1 М розчині  $\text{LiBF}_4$  в АЦ. Розряд ГЕК є лінійним, що свідчить про його типову ємнісну поведінку. Досягнуто значення питомої енергії ГЕК на рівні  $19 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$ .

1. Conway B. E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. – N.Y.: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. – 698 p.
2. Beliakov A.I. Asymmetric type electrochemical capacitors // in Proc. of “The 12th International Seminar on DLC and Similar Energy Storage Devices”, Dec. 9-11, 2002, Deerfield Beach, FL, USA – 2002. V. 7, №3. – P. 154–168.
3. Sang-Bok Ma A novel concept of hybrid capacitor based on manganese oxide materials / Sang-Bok Ma, Kyung-Wan Nam, Won-Sub Yoon [et. al.] // Electrochemistry Communications. – 2007. – V. 9. – P. 2807–2811.
4. Кузнецов В. Конденсаторы с двойным электрическим слоем (ионисторы): разработка и производство / Кузнецов В., Панькина О., Мачковская Н. [и др.] // Компоненты и технологии. – 2005. – № 6. – С.48–59.
5. Pasquier A. D.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /poly(methyl)thiophene asymmetric hybrid electrochemical device / Pasquier A. D., Laforgue A., Simon P. // Journal of Power Sources. – 2004. – V. 125, № 1. – P. 95–102.
6. Pasquier A. D. A Nonaqueous Asymmetric Hybrid  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Poly(fluorophenylthiophene) Energy Storage Device / Pasquier A. D., Laforgue A., Simon P. [et al.] // Journal of Electrochemical Society. – 2002. – V. 149, № 3. – P. A302–A306.
7. Hong M. S. Use of KCl Aqueous Electrolyte for 2 V Manganese Oxide/Activated Carbon Hybrid Capacitor / Hong M. S., Lee S. H., Kim S. W. // Electrochemical Solid-State Letters. – 2002. – V. 5, № 10. – P. A227–A230.
8. Park J. H. An Electrochemical Capacitor Based on a  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /Activated Carbon Composite Electrode / Park J. H., Park O. O., Shin K. H. [et al.] // Electrochemical Solid-State Letters. – 2002. – V. 5, № 2. – P. H7–H10.
9. Brousse T. A Hybrid Activated Carbon-Manganese Dioxide Capacitor using a Mild Aqueous Electrolyte / Brousse T. A., Toupin M., Belanger D. // Journal of Electrochemical Society. – 2004. – V. 151, №4. – P. A614–A622.
10. Fabio A. D. Carbon-Poly(3-methylthiophene) Hybrid Supercapacitors / Fabio A. D., Giorgi A., Mastragostino M. [et al.] // Journal of Electrochemical Society. – 2001. – V. 148, №8. – P. A845–A850.
11. Park J. H. Hybrid electrochemical capacitors based on polyaniline and activated carbon electrodes / Park J. H., Park O. O. // Journal of Power Sources. – 2001. – V. 111, № 1. – P. 185–190.
12. Balducci A. Cycling stability of a hybrid activated carbon//poly(3-methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid as electrolyte / A. Balducci, W.A. Henderson, M. Mastragostino [et al.] // Electrochimical Acta. – 2005. – V. 50, № 11. – P. 2233–2237.
13. Conway B., Pell W. Peculiarities and advantages of hybrid capacitor devices on combination of capacitor and battery type electrodes, in Proc. of “The 12th International Seminar on DLC and Similar Energy Storage Devices”, Dec. 9-11, 2002, Deerfield Beach, FL, USA.
14. Спосіб отримання нанопористого вуглецю для електродів суперконденсаторів: патент 88174 МКП(2009) H01G 2/00, H01G 4/008 / Аврамов І. І., Остафійчук Б. К., Миронюк І. Ф. та ін. – Заявл. 06.03.07; опубл. 25.09.09, Бюл. № 18.
15. Третьяков Ю. Д. Кинетика процессов, происходящих при термической обработке ферритов / Третьяков Ю.Д., Олейников Н. Н., Граник В. А. // Физико-химические основы термической обработки ферритов. – Изд. Московского университета. – 1973. – С. 158-174.
16. Молекулярний накопичувач енергії: патент N 45576A МКП7 H01G2/00, H01G4/00, H01G5/00, H01C7/00 / Будзуляк І. М., Григорчак І. І., Миронюк І. Ф. та ін. – Заявл. 23.01.01; опубл. 15.04.02, Бюл. № 4.
17. Jianling Li. Analysis of electrodes matching for asymmetric electrochemical capacitor / Jianling Li, Fei Gao // Journal of Power Sources. – 2009. – 2. – P. 1184–1193.

**Будзуляк Іван Михайлович** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника;

**Іванічок Наталія Ярославівна** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника;

**Мерена Роман Іванович** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника;

**Лісовський Роман Петрович** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник спільної науково-дослідної лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України та ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника;

**Рачій Богдан Іванович** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника;

**Яремій Іван Петрович** – кандидат фізико-математичних наук, докторант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника.

УДК 620.18:542.057:538.911+54-31

**В.О.Коцюбинський, І.Ф.Миронюк, В.Л.Челядин, В.В.Мокляк, А.Б.Груб'як**

## **СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНОГО РУТИЛУ**

*Огляд*

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Розроблено спосіб контролю морфології і ступені агломерації частинок рутилу при синтезі методом гідролізу  $TiCl_4$  в присутності етанолу, розчину  $NaHCO_3$  чи бензилового спирту. Виявлено, що ступінь агломерації частинок залежить від концентрації етанолу при синтезі. Зафіксована кореляція між величинами питомої поверхні матеріалів та втрати маси при прожарюванні. Встановлено, що питома ємність літєвих джерел струму з катодами на основі рутилу як стержневидної, так і сферичної морфології рівна 260-270 мА·год /г. Застосування нанодисперсного рутилу дозволяє збільшити питому ємність матеріалу за рахунок росту кількості відкритих для впровадження каналів, нівелювання впливу їх блокування та можливості локалізації іонів  $Li^+$  у формі сорбційного шару на поверхні.

**Ключові слова:** ультрадисперсний рутил, фаза, інтеркаляція, дифузія, катодний матеріал.

**V.O.Kotsyubynsky, I.F.Mironyuk, V.L.Chelyadyn, V.V.Moklyak, A.B.Hrubbyak**

## **SYNTHESIS, STRUCTURE, MORPHOLOGY AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NANODISPERSED RUTILE**

*Review*

*Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

A way to control the morphology and degree of particles agglomeration during the synthesis of rutile by  $TiCl_4$  hydrolysis in the presence of ethanol,  $NaHCO_3$  solution or benzyl alcohol has been developed. It was found that the degree of particles agglomeration depends on the concentration of ethanol in the synthesis. There is a correlation between the values of materials specific surface area and weight loss during calcination. It was found that the specific capacity of lithium power sources with cathodes based on rutile is 260-270 mA h / g both for rod-like and spherical morphology. Use of nanodispersed rutile increases the specific capacity of the material due to the growth of open for the introduction channels, the leveling effect of blocking and possible localization of  $Li^+$  ions in the form of sorption layer on the surface.

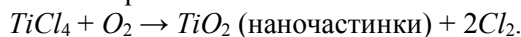
**Key words:** ultradispersed rutile, phase, intercalation, diffusion, cathode material.

### **Вступ**

Перевагами рутилу є його екологічна безпека, фізико-хімічна стабільність і низька технологічна вартість. Нещодавно автори [1] представили результати, які вказують, що нанодисперсний рутил може бути фотокаталітично активнішим порівняно з анатазом. Нові перспективи відкриваються при використанні нанодисперсних форм рутилу як основи катодної композиції, що забезпечується ростом провідності та збільшенням величини питомої поверхні матеріалу. Можливість застосування рутильної поліморфної модифікації  $TiO_2$  (P42/*nm*) як електродного матеріалу для літій-йонних джерел живлення досліджувалася в ряді робіт, зокрема авторами [2]. Використання ультрадисперсного рутилу передбачає можливість релаксації внутрішніх напруг, що виникають у процесі інтеркаляції/деінтеркаляції йонів літію. Збільшення питомих енергетичних характеристик катодного матеріалу в такому випадку можливе як через підвищення ефективності інтеркаляції літію, так і через формування поверхневих шарів, близьких за властивостями до сорбційних.

## I. Методи синтезу ультрадисперсного рутилу

У промислових умовах  $TiO_2$  рутильної модифікації отримують із тетрахлориду титану або сульфату титану. Прикладом комерційного матеріалу, отриманого за хлоридним процесом, який було застосовано в роботі як еталон, є *Ti-Pure®R-706* (DuPont). Хлоридний процес включає декілька стадій [3]. На першому етапі здійснюється обробка природної сировини (ільменіту) хлором при температурах 800–1200°C у присутності коксу з формуванням безводного  $TiCl_4$ . Наступний етап – реакція тетрахлориду титану з киснем при 900–1400°C:



Для забезпечення монофазного стану рутилу застосовується домішка хлориду алюмінію. Кінцевими стадіями є промивання й сушіння матеріалу, а також механічний помол для руйнування агломератів. Синтезований продукт являє собою матеріал із частинками мікророзмірів.

Спосіб керування морфологією наночастинок рутилу при їх виробництві методом гідротермального етанолізу  $TiCl_3$  пропонується авторами [4]. У роботі [5] розглядається гідротермальний спосіб синтезу однорозмірних наночастинок рутилу. Авторами [6] отримано наностержні рутилу методом гідролізу тетрахлориду титану в кислому середовищі при температурі 100°C. Автори [7] пропонує спосіб синтезу пластинчастих нанокристалів рутилу шляхом контрольованого гідролізу  $TiCl_4$ . Загалом можна відзначити, що при отриманні рутилу в процесі золь-гель синтезу як вихідної речовини застосовують найчастіше саме  $TiCl_4$ . [8]. З метою зменшення вмісту води і прискорення кристалізації матеріалу застосовується термообробка при температурі > 500°C. На властивості рутилу впливають розмірні ефекти, зокрема фіксується ріст ширини забороненої зони зі зменшенням діаметра кристалітів [9].

## II. Кристалічна структура, морфологічні особливості та електрохімічні властивості рутилу *Ti-Pure®R-706* (DuPont)

Рутил *Ti-Pure®R-706* був застосований нами як еталонна система при дослідженні мікроструктури  $TiO_2$  методами рентгенодифрактометрії та раман-спектроскопії. Частинок матеріалу характеризуються розмірами 250–500 нм, відповідно до яких з максимумом розподілу частинок за розмірами в 360 нм (рис. 1). Ширина на половині висоти максимуму по інтенсивності піка на дифрактограмі матеріалу (рефлекс (110)) для кута  $2\theta = 27,44^\circ$  становила  $0,195 \pm 0,002^\circ$  (рис. 2). Сталі ґратки матеріалу:  $a = 4,5916 \pm 0,0003 \text{ \AA}$  та  $c = 2,9579 \pm 0,0002 \text{ \AA}$ .

Для мікрокристалічного рутилу активними є моди  $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$  раман-спектра з характерис-

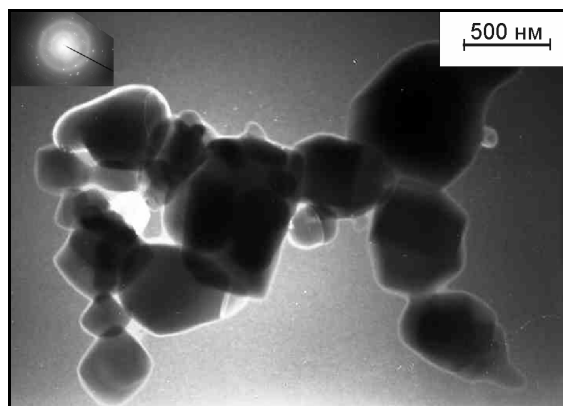


Рис. 1. Електронно-мікроскопічне зображення частинок *Ti-Pure®R-706*

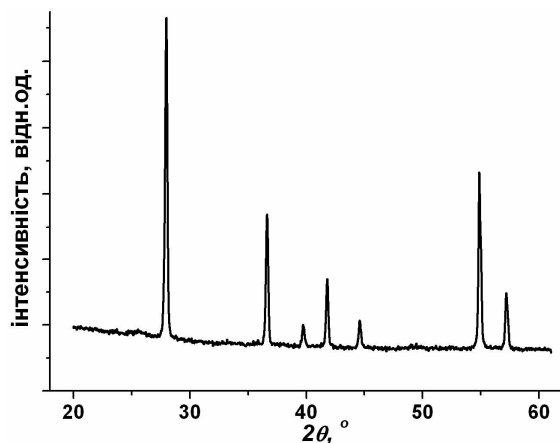


Рис. 2. Рентгенодифрактограма рутилу *Ti-Pure®R-706*

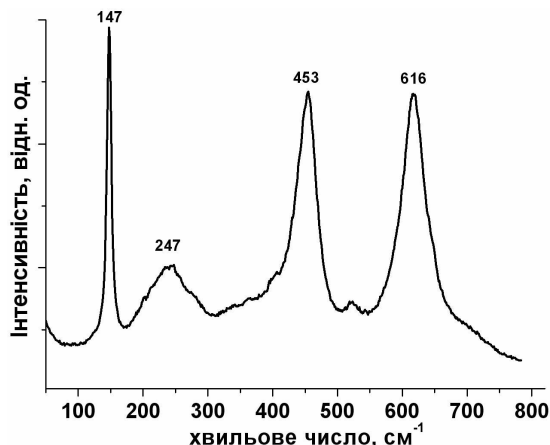


Рис. 3. Раманівський спектр рутилу *Ti-Pure®R-706*



тичними піками в околі 144 ( $B_{1g}$ ), 236 ( $E_g$ ), 446 ( $E_g$ ) та 610 ( $A_{1g}$ )  $\text{cm}^{-1}$  [10]. Відповідно до [11] зменшення розмірів частинок веде до позитивного зміщення характеристичних піків раман-спектра та збільшення їх півширини (рис. 3). У нашому випадку повна ширина на половині висоти характеристичного піку при 453  $\text{cm}^{-1}$  становила  $34 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .

### III. Механізми контролю морфології наночастинок рутилу в процесі рідкофазного синтезу

Перебіг процесу синтезу та агрегативна стійкість колоїдної системи залежать від температури та величини  $pH$  реакційного середовища, концентрації прекурсорів, наявності домішок, режимів змішування компонентів, характеру продуктів реакції. В основному, механізми керування морфологією та фазовим складом наночастинок рутилу в процесі рідкофазного синтезу базуються на впливі іонів  $H^+$ ,  $Cl^-$ , присутності етанолу та контролі величини  $pH$  реакційного середовища.

Поліконденсаційні процеси можуть відбуватися в середовищі з  $pH > 0,5$ . При температурах до 25°C продуктом реакції гідролізу (алкоголізу)  $TiCl_4$  є рутил з ймовірними домішками фази брукіту [12]. Підвищення  $pH$  реакційного середовища викликає появу в продуктах синтезу фази анатазу та брукіту й при  $pH > 3-4$  фаза рутилу в продуктах реакції не фіксується. Окрім величини  $pH$  вплив на перебіг процесу нуклеації чинять присутні в реакційному середовищі домішки. Залежно від типу домішки старіння  $TiO_2 \cdot nH_2O$  може відбуватися з різною швидкістю і з формуванням різних поліморфних модифікацій  $TiO_2$  [13]. Зокрема, авторами [14] виявлено, що автоклавування аморфного преципітату  $Ti(OH)_4$ , отриманого при гідролізі  $TiCl_4$  в присутності  $HF$  та  $HCl$ , приводить до кристалізації наночастинок анатазу, в той час як  $HNO_3$  та лимонна кислота ініціюватимуть кристалізацію фази рутилу.

Наявність та молярний вміст етанолу в реакційному середовищі є критично важливими факторами впливу при формуванні наночастинок рутилу. У роботі [15] синтез рутилу здійснювали етанолізом тетраклориду титану з формуванням золю  $TiCl_x(OC_2H_5)_{4-x}$ , який при старінні перетворюється в  $Cl_x(C_2H_5O)_{3-x}Ti-OH$ . На основі цієї роботи, досліджень [16], а також узагальнення власних експериментальних даних можна запропонувати такий механізм впливу етанолу на морфологію й фазовий склад продуктів реакцій гідролізу та поліконденсації. При гідролізі  $TiCl_4$  в присутності етанолу формуються комплекси  $[Ti(OH)_nCl_m(OC_2H_5)_{6-n-m}]^{2-}$ . Під час реакційного процесу ліганди  $[OC_2H_5^-]$  відіграють роль бар'єра, що запобігає реакції  $TiCl_4$  та  $H_2O$ . Як уже згадувалося, при об'єднанні координаційних октаєдрів зв'язки між поліедрами  $[TiO_6]$  реалізуються за рахунок оляційних реакцій між  $OH^-$  лігандами комплексів  $[Ti(OH)_nCl_m(OC_2H_5)_{6-n-m}]^{2-}$ . При цьому ймовірність формування олігомерів, у яких октаєдричні комплекси володіють спільними гранями, мала і переважаючим є їх об'єднання через спільні вершини, що відповідає нуклеації зародків рутилу. Перебіг процесу коагуляції олігомерів та формування частинки певної морфології залежить від значень параметрів  $n$  та  $m$ , а також концентрації іонів  $[H^+]$ ,  $[Cl^-]$  та  $[OC_2H_5^-]$ . Ці йони, селективно адсорбуючись на бокових гранях кристала-зародка, визначають анізотропний характер коагуляційного росту.

### IV. Синтез нанодисперсного рутилу методом солянокислотного гідролізу тетраклориду титану

Для підвищення ступеня контролю перебігу процесу гідролізу тетраклориду титану ми розбили його на дві стадії. Спочатку відбувався гідроліз  $TiCl_4$  розчином 36%  $HCl$ , в результаті якого отримувалася 1,5 М розчин  $TiOCl_2$ . На другому етапі відбувалася реакція  $TiOCl_2$  з етанолом (системи P1 та P2) чи кристалічним  $NaHCO_3$  (система P3). При синтезі матеріалів системи P4 процес був одноетапним і передбачав алкоголіз  $TiCl_4$  бензиловим спиртом.

**Система P1.** Реакція  $TiOCl_2$  з етанолом відбувалася при температурі 60°C, етиловий спирт вводився в кількості, необхідній для досягнення рівня кислотності реакційного середовища  $pH = 1,0$ , що робило малоїмовірною кристалізацію зародків анатазу [17]. Вміст етанолу визначає форму частинок рутилу, що утворюються під час нуклеації. У процесі реакції утворюються 6-кратно координовані комплекси  $[Ti(OH)_nCl_m(OC_2H_5)_{6-n-m}]^{2-}$ , де  $[OC_2H_5^-]$  служить обмежуючим фактором, який уповільнює швидкість гідролізу  $TiCl_4$ , причому розмір кристалітів зменшується зі збільшенням вмісту  $TiCl_4$  або етанолу. Мале число лігандів  $OH^-$  спричинює формування зв'язків між октаедрами  $[TiO_6]$  через їх екваторіальні ребра, що визначає формування рутильної фази  $TiO_2$ . Отриманий гель витримувалася впродовж 3 годин при температурі 60°C. У процесі старіння спостерігалася продовження коагуляційних процесів та зв'язування іонів хлору етанолом з утворенням  $C_2H_5Cl$ . Було синтезовано чотири

серії, для яких вміст етанолу при синтезі у реакційні суміші становив 0, 10, 20 та 30 об'ємних % відповідно. Отриманий матеріал просушувався 3 години при температурі 150°C.

**Система P2.** Синтез відбувався за аналогічних умов при вмісті етанолу в реакційному середовищі 10 об'ємних %. Витримка золю відбувалася при кімнатній температурі 20–22°C упродовж 240 годин. Отриманий при осадженні матеріал просушувався 3 години при температурі 150°C.

**Система P3.** Стимуляція конденсаційних процесів у  $TiOCl_2$  здійснювалася за допомогою введення кристалічного  $NaHCO_3$  до досягнення значення водневого показника суміші  $pH = 1,0$ . Після чого вона витримувалася впродовж 3 годин при температурі 60°C. Отриманий матеріал просушувався 3 години при температурі 150°C.

**Система P4.** До бензилового спирту при перемішуванні додавався  $TiCl_4$  (об'ємне співвідношення 20:1) з досягненням значення водневого показника  $pH = 2,0$ . Перемішування продовжувалося до припинення газовиділення і зміни забарвлення розчину з темно-коричневого до рожевого (тривалість приблизно 30 хв). Отримана суспензія центрифугувалася, осад витримувався при 60°C упродовж 24 годин. Утворений золь диспергувався тетрагідрофураном в об'ємній кількості 1:2 до  $pH$  з наступним центрифугуванням та досягненням значення  $pH = 6,0$ . Для запобігання агломерації ксерогель пептизувався етанолом, після чого висушувався на повітрі при кімнатній температурі. Узагальнення експериментальних умов отримання зразків рутилу, застосованих у роботі, здійснено в табл. 1.

Таблиця 1

Умови синтезу систем зразків нанодисперсного рутилу

№ системи	Прекурсор №1	Прекурсор №2	Температура, °C	Рівноважне $pH$ після реакції	Час витримки гелю, год
P1	$TiOCl_2$	$C_2H_5OH$	60	1,0	3
P2		$C_2H_5OH$	20		240
P3		$NaHCO_3$	60		3
P4	$TiCl_4$	$C_6H_5CH_2OH$	60	2,0	24

## V. Структура та морфологія рутилу, отриманого за умови різного вмісту етанолу в реакційному середовищі (система P1)

Згідно з результатами рентгенофазового аналізу, усі матеріали системи P1, незалежно від вмісту етанолу в реакційному середовищі, є ультрадисперсним рутилом (рис. 4). Незначний вміст (< 5 мас. %) анатазу зафіксовано тільки для випадку матеріалу, синтезованого із застосуванням 10 об. % етанолу. Структурні та морфологічні параметри синтезованих систем наведено в табл. 2.

Для всіх отриманих матеріалів, відповідно до аналізу рентгенодифракційних даних, характерна стержневидна форма ОКР з віссю, орієнтованою вздовж кристалографічного напрямку [001] (рис. 5). Цей результат узгоджується з даними про величину вільної енергії кристалічних граней рутилу, зокрема з даними роботи [18], у якій здійснено порівняльний аналіз величин поверхневих енергій  $E_{hkl}$  для різних граней макрокристалу рутилу; застосовувалися квантово-механічні методи розрахунку із застосуванням різних модельних підходів. Авторами отримано стабільний результат про співвідношен-

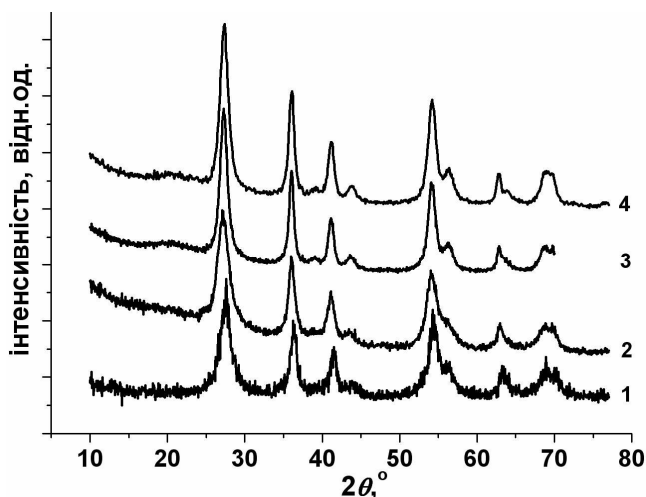


Рис. 4. Рентгенодифрактограми зразків рутилу системи P1, синтезованих за умови різного вмісту етанолу в реакційному середовищі (1 – 0 об. %, 2 – 10 об. %, 3 – 20 об. %, 4 – 30 об. %)

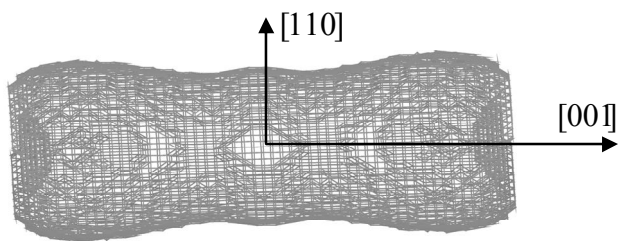


Рис. 5. Побудована на основі результатів ритвельдівського аналізу рентгенодифрактометричних даних модель ОКР для рутилу №2 системи P1

ня величин поверхневих енергій –  $E_{100} < E_{001} < E_{011}$  і відзначено малу ймовірність хемосорбції на площині (001), що також свідчить про можливість формування стержневидних кристалітів.

Зразок №2 (вміст етанолу 10 об. %) характеризується мінімальним розміром ОКР (9 x 3 нм), для інших систем він становить близько 12 x 5 нм.

Ступінь агломерації залежить від вмісту етанолу в реакційній суміші при синтезі (рис. 6). Максимальним є середній розмір агло-

мератів для зразка №2 (500–600 нм), у той час як для зразків №1 та №3 він складає 150–200 нм. Для цих систем розмір окремих стержневидних частинок близький до розміру ОКР, тобто вони перебувають у близькому до монокристалічного стані.

Таблиця 2

**Структурні та морфологічні параметри характеристики зразків рутилу системи P1, отриманих за умови різного вмісту етанолу в реакційному середовищі**

№	Вміст етанолу, об. %	Параметри ґратки		Середній розмір ОКР, нм	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Втрата маси, %	Склад $TiO_2 \cdot nH_2O$ , n
		a, нм	c, нм				
1	0	4,6223	2,9488	12 x 4	165	15,8	0,8
2	10	4,6286	2,9539	9 x 3	77	6,7	0,3
3	20	4,6143	2,9538	12 x 6	90	7,7	0,4
4	30	4,6072	2,9575	11 x 4	106	11,4	0,6

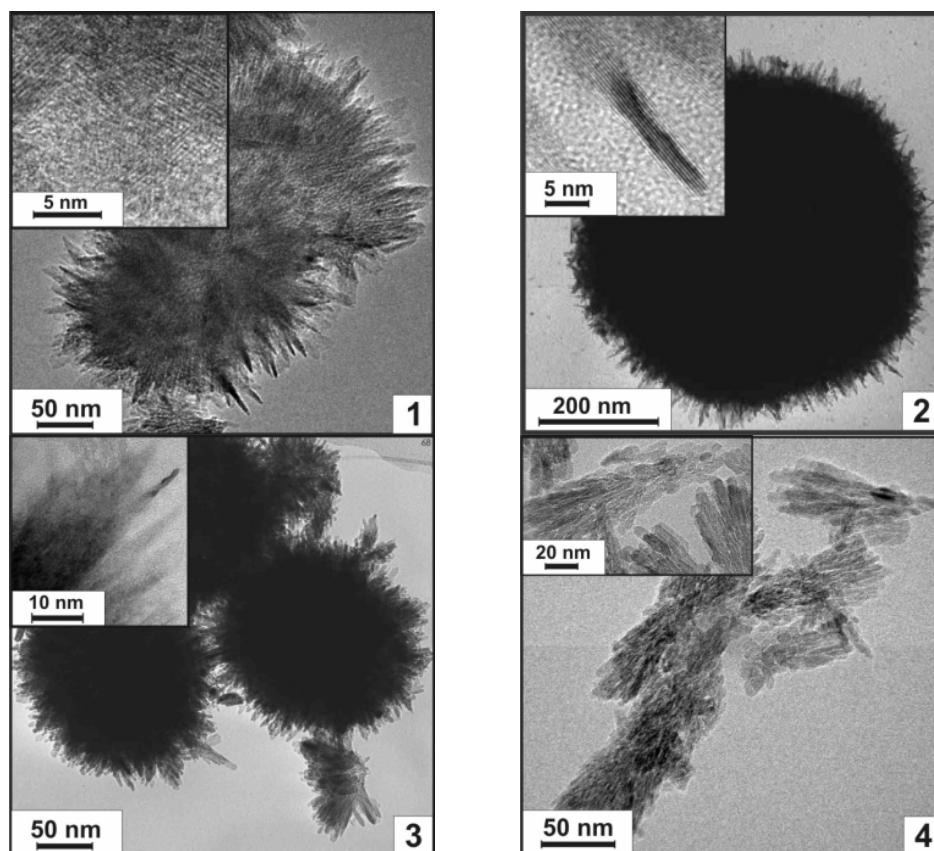


Рис. 6. Зображення частинок зразків рутилу системи P1, синтезованих за умови різного вмісту етанолу в реакційному середовищі (1–0 об. %, 2–10 об. %, 3–20 об. %, 4–30 об. %)

Частинки рутилу №4 слабоагреговані, володіють лінійними розмірами 20–70 нм при діаметрі близько 10 нм і є полікристалічними утвореннями. Зафіксовані значення величини питомої поверхні відображають зміни у морфології та ступені агломерованості первинних частинок отриманих матеріалів (табл. 1). Очевидно, нами зафіксовано проміжну стадію формування частинок рутилу еліпсоїдальної форми в результаті агломерації та коалесценції первинних стержневидних елементів (рис. 7).

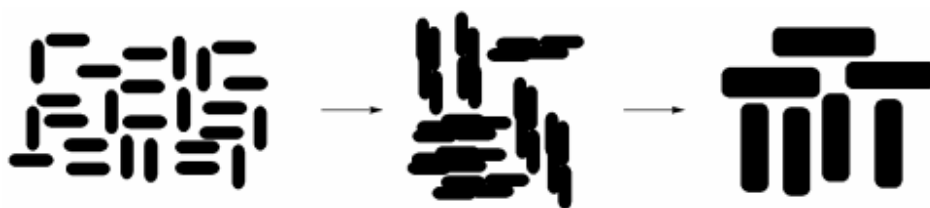


Рис. 7. Модель росту стержневидних полікристалічних частинок рутилу за рахунок коалесценції первинних голок

Відповідно до результатів термогравіметричного аналізу, ступінь гідратованості зразків системи P1 визначається їх морфологічними особливостями (рис. 8). Мінімальною (6,7%) є втрата маси для

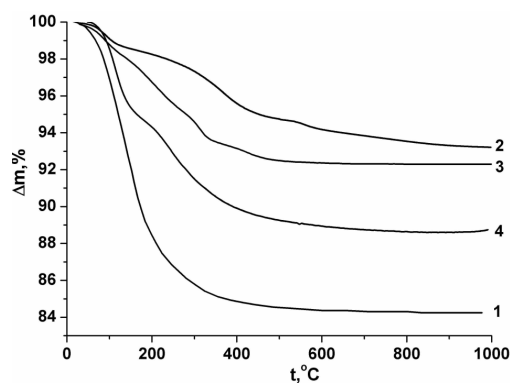


Рис. 8. Результати термогравіметричних досліджень рутилу P1, синтезованого при різному вмісті етанолу в реакційному середовищі (1–0 об. %, 2–10 об. %, 3–20 об. %, 4–30 об. %)

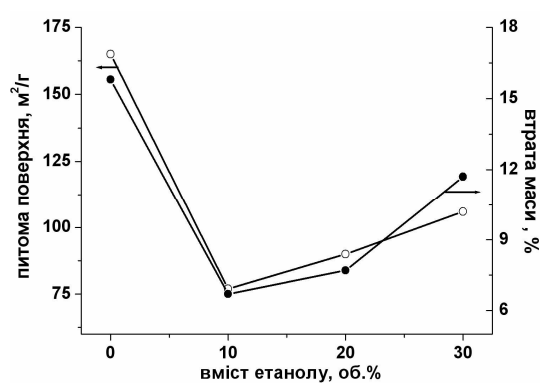


Рис. 9. Співвідношення між величиною питомої поверхні та втратою маси при нагріванні до 1000°C для зразків рутилу системи P1

зразка №2, максимальною (до 15,8%) – для зразка №1. Утрата маси для всіх зразків, окрім матеріалу №2, триває до температури 650–700°C, що узгоджується з даними [19]. Ступінь агломерованості матеріалу визначає швидкість перебігу дегідратаційних процесів, зокрема для температурного інтервалу 200–400°C, у якому відбувається десорбція зв'язаних на поверхні гідроксильних груп, швидкість утрати маси є максимальною для зразка №4 і мінімальною для зразка №2. На основі отриманих даних розраховано орієнтовний склад матеріалів системи P1 (табл. 1).

Зафіксовано чіткий взаємозв'язок між величиною питомої поверхні та втратою маси для зразків системи P1 (рис. 9). Виявлена кореляція пояснюється тим, що основний вклад у зміну маси зразків рутилу при нагріванні вносить десорбція поверхневих гідроксильних груп. Локалізація гідроксил-йонів виключно на поверхні  $TiO_2$  експериментально була доведена в роботі [20].

Гідратованість матеріалу системи P1 підтверджують дані ІЧ-спектроскопії (рис. 10). Вихідний зразок №2 характеризується присутністю сорбованого з атмосфери вуглекислого газу, про що свідчать піки з максимумами

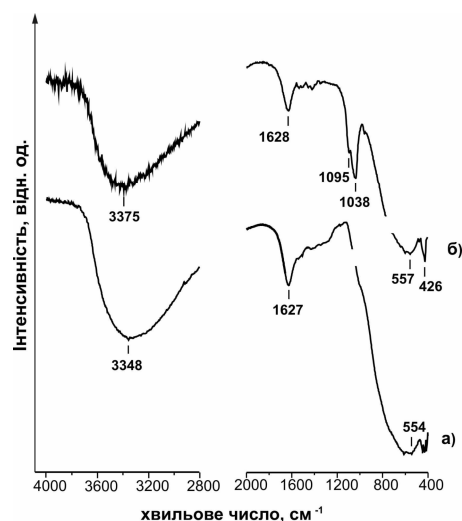


Рис. 10. ІЧ-спектри зразка №2 системи P1: вихідний (а) та після відпалу при температурі 200°C (б)

при 1038 та 1095  $\text{cm}^{-1}$ . Десорбція  $\text{CO}_2$  завершується в температурному інтервалі 150–200°C (рис. 8).

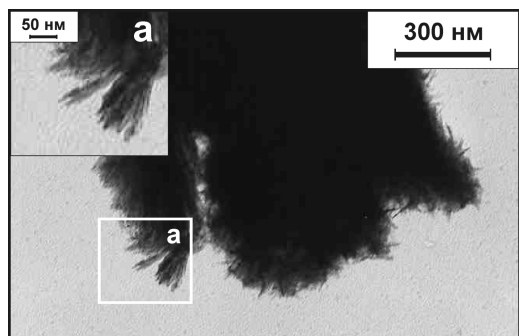


Рис. 11. Зображення агломератів частинок рутилу №2 системи P1 після диспергування

вздовж напрямку [001] і має довжину 15 нм. Розмір ОКР у напрямку, перпендикулярному до головної осі, складає 11 нм. Спостерігається кристалізація фази анатазу (< 5мас. %), який до відпалу перебував у рентгеноаморфному стані.

Зафіксовано зменшення сталих ґратки матеріалу після відпалу, що узгоджується з даними [21] (табл. 3). Ця тенденція спостерігається і для матеріалу, відпаленого при температурі 600°C. У цьому випадку методика визначення розмірів ОКР незастосовна, оскільки кутові ширини дифракційних рефлексів зразка й еталона стають співмірними.

Механічне диспергування рутилу №2 в етанолі викликає часткове руйнування агломератів (рис. 11), причому, як зафіксовано на вставці (рис. 11, а), спостерігається вивільнення первинних наночастинок.

Відпал матеріалу №2 системи P1 при температурі 400°C ініціює агломерацію і ріст її частинок (рис. 12). Усереднений по об'єму зразка ОКР має форму еліпсоїда, головна вісь якого орієнтована

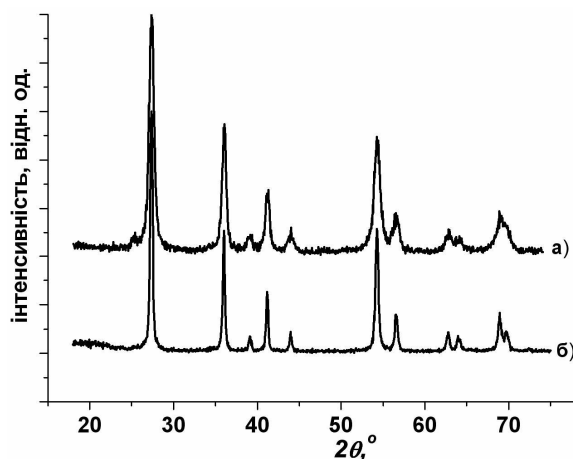


Рис. 12. Рентгенодифрактограми рутилу №2 системи P1 після відпалу при температурах 400 (а) та 600 (б) °C

Таблиця 3

### Структурні параметри рутилу №2 системи P1 після відпалу

Температура відпалу, °C	Параметри ґратки, нм		Розмір ОКР, нм	
	<i>a</i>	<i>c</i>	Напрямок [001]	Напрямок [110]
400	4,5934 ± 0,001	2,9569 ± 0,0007	15	10
600	4,5930 ± 0,0002	2,9579 ± 0,0002	–	–

На електронно-мікроскопічних зображеннях чітко спостерігається об'єднання та укрупнення окремих первинних частинок рутилу системи №2 після відпалу при незначній зміні розмірів агломератів (рис. 13).

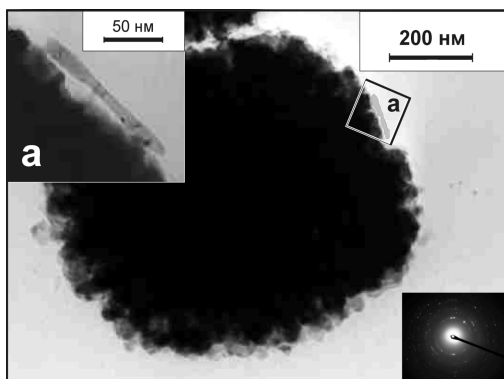


Рис. 13. Зображення агломератів частинок зразка №2 системи P1 після відпалу при 600°C

Раман-спектри зразків системи P1 загалом мають типовий вигляд, характерний для спектрів комбінаційного розсіювання світла нанодисперсним рутилом [22]. Спостерігається зменшення повної ширини на піввисоті максимумів спектра з ростом температури відпалу (рис. 14), що відповідає укрупненню частинок матеріалу. Водночас спостерігається зміщення піків, що відповідають модам  $E_g(2)$  та  $A_g$  в бік більших енергій.

Раман-спектри матеріалів №3 та №4 системи P1 (рис. 15) однотипні, що зумовлено близькістю середніх значень розмірів їх ОКР (табл. 2). Для обох зразків характерним є близькість відношення  $O/Ti$  до стехіометричного.

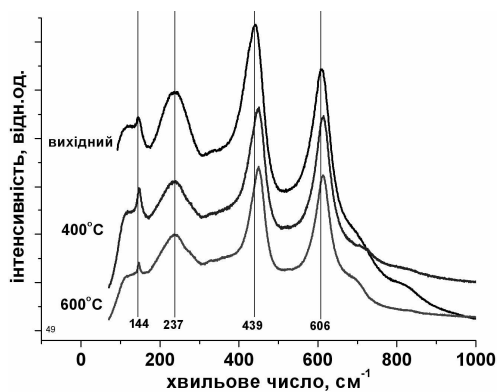


Рис. 14. Раман-спектри матеріалу №2 системи P1: вихідний та після відпалу при 400 та 600°C

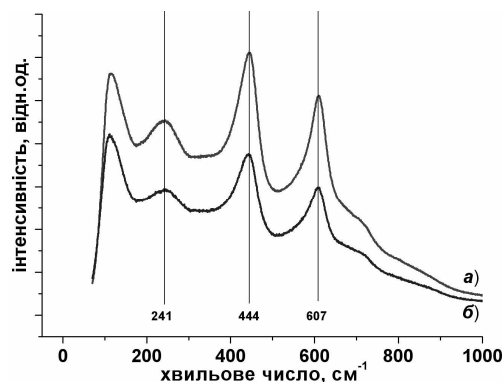


Рис. 15. Раман-спектри матеріалів №3 (а) та №4 (б) системи P1

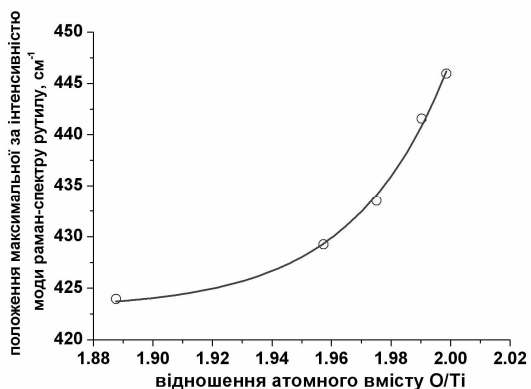


Рис. 16. Взаємозв'язок між ступенем стехіометрії рутилу та параметрами його раман-спектра [23]

Застосовуючи калібрувальну криву (рис. 16), побудовану на основі даних роботи [23], за зміною положення характеристичного піка, що відповідає моді  $E_g(2)$ , розраховано стехіометричне відношення атомного вмісту кисень/титан у матеріалах системи P1 (табл. 4).

Вихідний зразок №2 системи P1 характеризується максимальною дефектністю аніонної підґратки, проте відпал на повітрі при температурі 400°C повністю відновлює стехіометричне відношення кисню й титану. Для зразків №3 та №4 цієї системи характерним є близькість відношення вмістів  $O/Ti$  до стехіометричного, хоча більшою дефектністю володіє зразок з меншим ступінем агломерації частинок.

Таблиця.4

**Параметри основних мод раман-спектрів та стехіометрія рутилу системи P1, розрахована на основі їх аналізу**

№	Умови обробки	МОДИ				Стехіометричне відношення $O/Ti$
		$B_{1g}$	$E_g(1)$	$E_g(2)$	$A_{1g}$	
2	вихідний	144	237	439	606	1,98
	після відпалу при 400°C	146	233	449	612	2,00
	після відпалу при 600°C	146	236	449	613	2,00
3	вихідний	—	241	444	607	2,00
4	вихідний		245	442	608	1,99

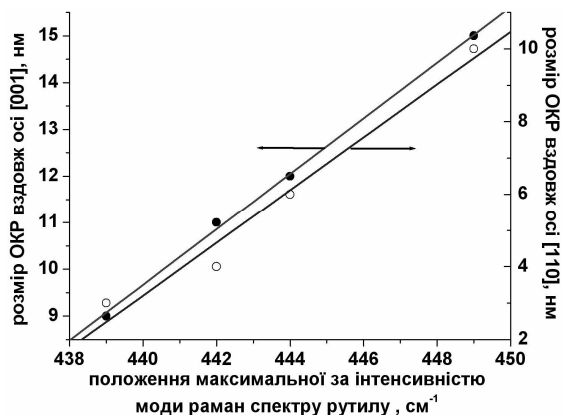


Рис. 17. Взаємозв'язок між розмірами ОКР для зразків системи P1 та положенням піка моди  $E_g(2)$  їх раман-спектра

Зіставлення отриманих методом рitzельдівського аналізу даних про розмір ОКР еліпсоїдоподібних частинок рутилу системи P1 у кристалографічному напрямку [001] і перпендикулярно до нього та результатів обробки раман-спектрів цих зразків показало, що ріст розмірів частинок веде до лінійного зсуву положення піка моди  $E_g(2)$  (рис. 17). Ймовірно, цей ефект може бути застосований для кількісної оцінки мікроструктури ультрадисперсного рутилу.

## VI. Апробація нанодисперсного рутилу системи P1 як основи катодного матеріалу ЛДС

Отримані зразки рутилу були використані для формування катодних композицій модельних ЛДС. Розряд здійснювався в гальваностатичних умовах при густині струму  $C/30$  (струм розряду 100 мкА). Розрядні криві відображають домінування на різних етапах різних електрохімічних процесів: інтеркаляція йонів літію в рутил, формування ПЕШ у приповерхневій області частинок катодного матеріалу, зміни фазового складу катоду та морфології його поверхні (рис. 18).

На початковому етапі для всіх систем спостерігається різке зменшення напруги відкритого кола, пов'язане з локалізацією йонів літію на поверхні з їх подальшим інтеркаляційним упродовженням. Найбільш ймовірною є локалізація  $Li^+$  на кисневих вакансіях, а також у структурних каналах у напрямку  $[001]$ , причому виникнення парної взаємодії між інтеркальованими йонами літію в площині  $(110)$  може призвести до блокування каналу й служити перешкодою для подальшого впродовження. Використання нанодисперсних форм рутилу з питомою поверхнею до  $200 \text{ м}^2/\text{г}$  дозволяє різко збільшити питому енергоємність матеріалу, причому одночасно збільшується кількість доступних для впродовження каналів і нівелюється вплив їх блокування та відкривається можливість реалізації варіанта локалізації йонів  $Li^+$  у формі сорбційного шару на поверхні матеріалу.

Процес електрохімічного впродовження йонів  $Li^+$  в матеріали систем №2 та №4 вивчався методом імпедансної спектроскопії. Виявлено, що морфологічні відмінності матеріалів знаходять відображення в імпедансному відгуку електрохімічної системи. Стадійність процесу впродовження йонів літію в катодний матеріал відображається на імпедансних спектрах як зміна ходу залежностей  $Z'$  ( $Z''$ ) для різних діапазонів значень ступеня впродовження та компонентним складом ЕЕС, чисельні параметри елементів яких свідчать про присутність і електрохімічні властивості реальних компонент і меж розділу.

Результати реєстрації імпедансного відгуку ЛДС із катодом на основі матеріалу системи №2 представлено на рис. 19. На кривих Найквіста чітко виділяються два етапи ходу кривих при  $0 < x \leq 0,350$  та  $0,35 < x \leq 0,75$ . Перший етап характеризується зростанням півкола у високочастотній області, що свідчить про інтенсифікацію фарадеївських процесів на межі поділу електрод/електроліт.

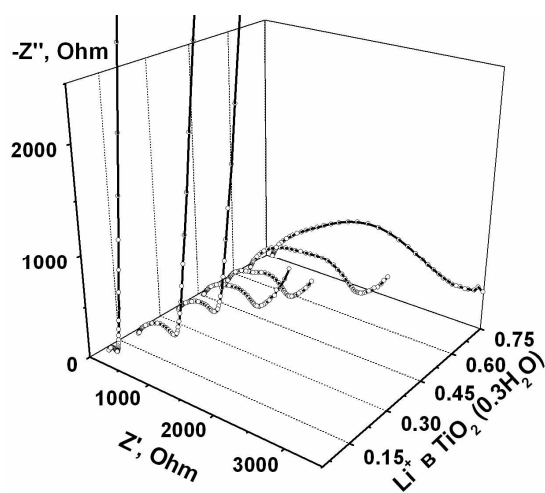


Рис. 19. Діаграми Найквіста, отримані при різних значеннях ступеня впродовження  $Li^+$  для ЛДС із катодом на основі рутилу №2 системи P1

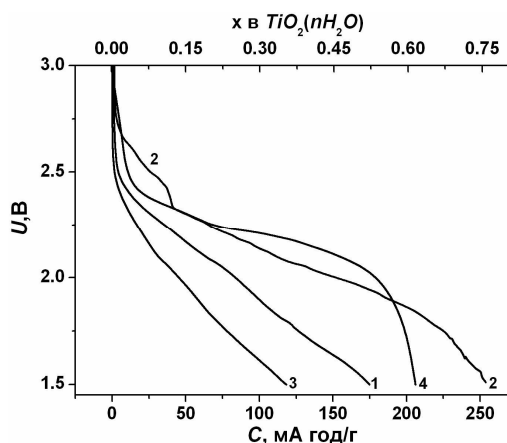


Рис. 18. Розрядні криві отримані для ЛДС із катодами на основі матеріалів системи P1, отриманого при різному вмісті етанолу (1– 0 об. %, 2 – 10 об. %, 3 – 20 об. %, 4 – 30 об. %)

Водночас формується подвійний електричний шар, ємність якого визначає тангенс кута нахилу прямолінійної ділянки діаграми.

Спроби застосування для теоретичного опису поведінки отриманих діаграм традиційних структурних моделей у варіантах Рендлса–Ешлера і Фрумкіна–Малік–Гайказяна не дозволило отримати прийнятний результат моделювання. Для фітинга кривих Найквіста, що описують процес катодної поляризації, на етапі  $0 \leq x \leq 0,45$  були використані еквівалентні схеми у варіанті Войта з уведенням послідовно підключеного елемента постійної фази (рис. 19). У нашому випадку цей елемент був застосований для моделювання розподіленої внаслідок складності морфології катодного матеріалу ємності подвійного електричного шару, що виникає при сорбції літію на поверхні електрода. Подібний підхід застосовувався в роботі [24] для врахування низькочастотного імпедансного відгуку багатозарової полімер-

неорганічної плівкової системи, що складається з окремих доменів за умови наявності сильноанізотропної дифузії.

Елемент постійної фази  $CPE$  використовувався для реалізації концепту максимальної гнучкості теоретичного розрахунку імпедансного відгуку системи, для якої априорі характерні фрактальні властивості і фазова, а значить і електрична негомогенність у просторі частот. Для всього діапазону  $0,05 < x \leq 0,45$  фізичний зміст абсолютних значень компонент ЕЕС електрохімічного впровадження можна представити таким чином. Елемент  $R_1$  включає в себе опір електроліту і підвідних контактів. Елемент постійної фази відображає експоненційний розподіл параметрів електрохімічної реакції. Елемент  $CPE_2$  з точністю  $< 2\%$  відповідає імпедансу Варбурга й описує дифузійний потік  $Li^+$  в каналах і порах матеріалу,  $R_2$  відповідає опору переносу заряду. Включення до ЕЕС ланок  $R_4-C_4$  і  $R_3-C_3$  передбачає присутність у системі кількох негомогенних локальних об'ємів, кожному з яких притаманна власна провідність і характерна часова стала (рис. 20, а).

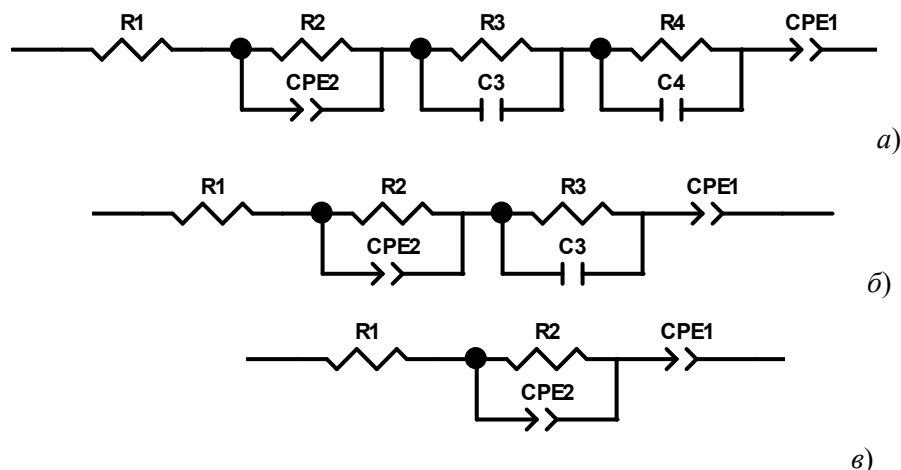


Рис. 20. Еквівалентні електричні схеми, використані при фітінгу кривих Найквіста, отриманих для ЛДС із катодом на основі рутилу №2 системи P1:  $x = 0,05$  (а),  $0 < x \leq 0,45$  (б) та  $x > 0,45$  (в)

У нашому випадку можна припустити, що такими областями є частинки  $TiO_2$ , поверхня яких різною мірою покрита струмопровідною добавкою, у результаті чого спостерігаються відмінності їх електрохімічних властивостей. Елемент  $CPE_1$  являє собою частотно-залежну ємність ПЕШ на поверхні катодного матеріалу за умови прийняття до уваги існування його дифузійної частини. Фізичний зміст цього елемента відповідає розподіленій ємності, що пов'язано з впливом складної морфології катодного матеріалу та її змінами в процесі заповнення йонами  $Li^+$  пор та неоднорідностей поверхні. Зміни ЕЕС при  $x = 0,2$  (зникнення ланки  $R_4-C_4$ ) зумовлені гомогенізацією матеріалу за електропровідними властивостями, що пояснюється сорбцією літію на поверхні частинок матеріалу при продовженні процесу впровадження (рис. 20, б). Для оптимального фітінга при  $0,25 < x \leq 0,45$  достатньо тільки однієї ланки  $R_2-CPE_2$ , що свідчить про продовження росту однорідності електричних характеристик системи при підвищенні ступеня впровадження (рис. 20, в). Чисельні значення характеристичних параметрів структурних компонент ЕЕС для діапазону  $0,05 < x \leq 0,45$  представлені в табл. 5.

Таблиця 5

Значення параметрів компонент ЕЕС, моделюючих криві Найквіста, отримані для ЛДС на основі рутилу №2 системи P1 при  $0,05 \leq x \leq 0,45$

$x$	$R_2$ , Ом	$CPE_2T$ , мкФ	$CPE_2P$	$R_3$ , Ом	$C_3$ , мкФ	$R_4$ , Ом	$C_4$ , мкФ	$CPE_1T$ , мФ	$CPE_1P$
0,05	114	390	0,50	15	13	45	27	2,47	0,92
0,20	617	65	0,59	93	110	–	–	1,33	0,91
0,25	736	80	0,58	–	–	–	–	1,36	0,87
0,35	758	62	0,54	–	–	–	–	1,27	0,91
0,45	1058	50	0,53	–	–	–	–	1,16	0,91

У всіх випадках ланка  $R_2-CPE_2$  моделює імпеданс дифузійного проникнення йонів літію через границю розділу  $TiO_2$ /електроліт, причому тип з'єднання – паралельно підключені опір та елемент



Варбурга (параметр  $CPE_2P$  у всьому діапазоні близький до 0,5) – також відповідає випадку напів-нескінченної дифузії у сферичні частинки. Цей незалежно отриманий результат знаходиться в повній відповідності з електронно-мікроскопічними даними про морфологічні особливості вихідного матеріалу (рис. 6).

Близькі значення максимального ступеня електрохімічного впровадження літію в нанодисперсний рутил були отримані в роботі [25]. Матеріал був синтезований золь-гель методом шляхом гідролізу  $TiCl_4$  розчином  $HCl$ ; розміри стержневидних частинок становили 10–200 нм. Автори довели, що основною причиною збільшення ступеня впровадження, у порівнянні з мікродисперсними зразками є нанорозмірність частинок активного матеріалу. Детально досліджена кінетика трансформації кристалічної решітки рутилу в процесі інтеркаляції, показано, що характерним є формування фази  $LiTiO_2$  з кубічною ( $Fm-3m$ ,  $a = 0,414$  нм) структурою, у якій катіони літію і титану хаотично розташовані в октаедричних порожнинах решітки типу  $NaCl$ . Можливо, що подібні фазові трансформації мають місце і в нашому випадку, проте рефлексів таких фаз у впровадження при рентгеноструктурних дослідженнях катодів ЛДС на основі нанодисперсного рутилу не було виявлено.

Основною причиною можна вважати ультрадисперсність матеріалу, яка відкриває можливості для релаксації напруженого стану частинок. Окрім того, в нашому випадку переважну роль відіграють поверхневі процеси сорбції йонів літію. Усе ж таки, на рентгенограмі матеріалу після впровадження йонів літію для  $x = 0,25$  (рис. 21) спостерігається підняття фону в області кута Брега 44,7–44,8°, що відповідає положенню максимальної за інтенсивністю лінії для кубічної інтеркаляційної фази  $LiTiO_2$ . Для матеріалу при ступені впровадження  $x = 0,65$  оцінка утруднена, тому що в цьому випадку рентгенографія катодного матеріалу здійснювалася безпосередньо на струмознімальній нікелевої сітці.

Низькочастотна (0,01–5 Гц) частина залежностей  $ReZ$  ( $\omega^{-1/2}$ ) для діапазону  $0,05 \leq x \leq 0,45$  містить дві лінійних ділянки (рис. 22), що свідчить про існування двох різних кінетичних процесів з різними часовими постійними. Можливо, що цей ефект є відображенням присутності в матеріалі двох харак-

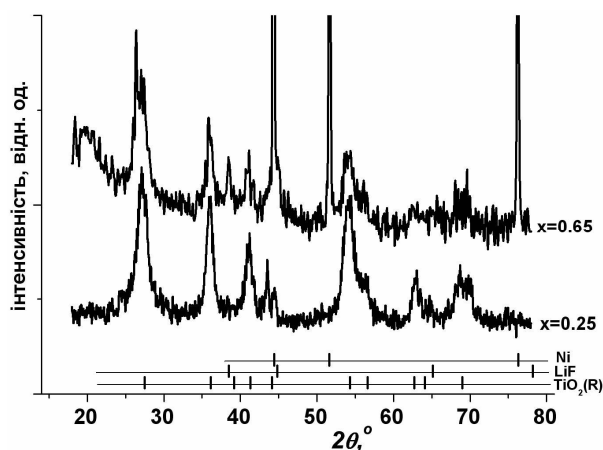


Рис. 21. Рентгенодифрактограми катодів ЛДС на основі матеріалу №2 системи P1 для величин ступенів упровадження  $x = 0,25$  та  $x = 0,65$

терних розмірів пор або ж наявністю двох максимумів на кривій розподілу частинок матеріалу за розмірами.

Залежність розрахованих цим методом коефіцієнтів дифузії  $D_1$  і  $D_2$  від параметра  $x$  показані на рис. 23. Різкий спад  $D_1$  і  $D_2$  на початковому етапі процесу відповідає формуванню приповерхневого шару, збагаченого впровадженими йонами літію, електростатична взаємодія яких утруднює процес подальшої інтеркаляції. Різниця абсолютних величин  $D_1$  і  $D_2$  зменшується із ростом ступеня впровадження, причому хід їх залежності від  $x$  підпорядковується загальним закономірностям (рис. 23, ділянки 1 і 2).

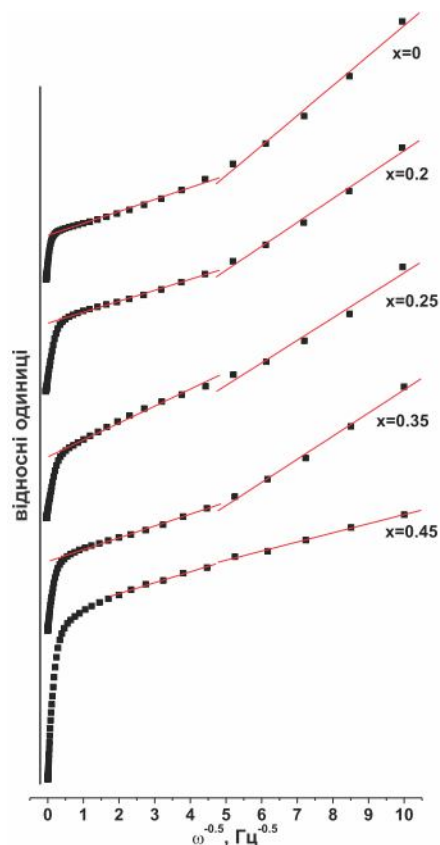


Рис. 22. Залежності  $ReZ$  ( $\omega^{-1/2}$ ) для ЛДС на основі матеріалу №2 системи P1 ( $0,05 \leq x \leq 0,45$ )

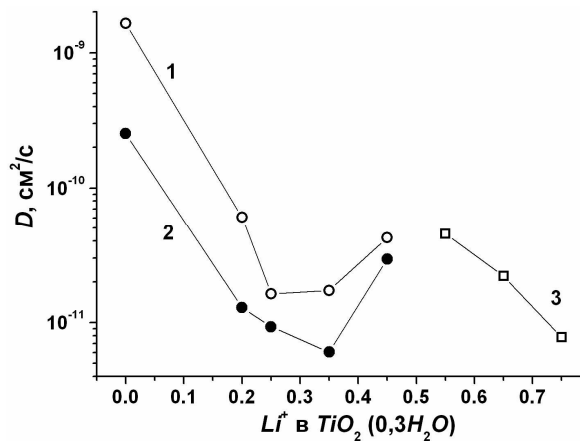


Рис. 23. Залежність коефіцієнтів дифузії  $Li^+$  в катодному матеріалі на основі рутилу №2 системи P1 від параметра  $x$

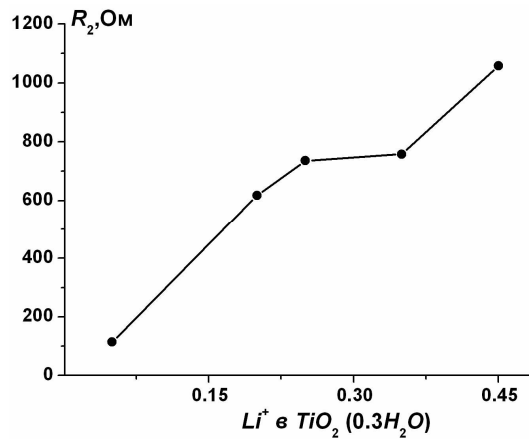


Рис. 24. Залежність опору переносу заряду через межу розділу електроліт/катод при впровадженні  $Li^+$  в катодний матеріал на основі рутилу №2 системи P1

Для обох процесів спостерігається наявність локального мінімуму значення коефіцієнта дифузії при  $x = 0,3$ , що, можливо, зумовлено домінуванням дифузійного струму йонів літію в катодний матеріал із сорбційного шару, який формується на поверхні. Вплив мають і зміни морфології поверхні, а також структурні й фазові трансформації катодного матеріалу.

Цей самий ефект знаходить відображення на залежності опору  $R_2$  переносу заряду через межу розділу електроліт/катодний матеріал, відносна помилка розрахунку якого не перевищувала 1%. Саме при  $x = 0,35$  спостерігається відхилення ходу цього параметра від лінійної залежності (рис. 24).

Другий етап електрохімічного впровадження ( $0,55 \leq x \leq 0,85$ ) супроводжується значними змінами форми діаграм Найквіста (рис. 19). Для фітингу експериментальних годографів імпедансу на другій стадії процесу оптимальною виявилася ЕЕС, використана в роботі [26] при описі кінетичних характеристик процесу інтеркаляції йонів  $Li^+$  у графітовий електрод, з урахуванням формування і зростання на його поверхні пасивувальної плівки, яка складалася з продуктів електрохімічних реакцій на межі поділу електрод/електроліт (рис. 25). Вважається, що елемент  $CPE_1$  має фізичний зміст

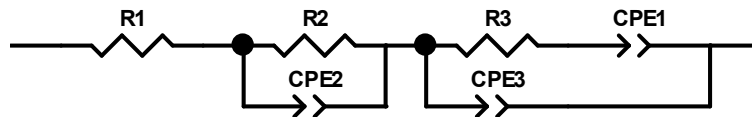


Рис. 25. ЕЕС, використана при фітингу кривих Найквіста, отриманих для ЛДС з катодом на основі рутилу №2 системи P1 при  $0,55 \leq x \leq 0,85$

дифузійного імпедансу Варбурга (значення  $CPE_3P$  рівне 0,5) для випадку напівнескінченної дифузії. Параметри компонентів цієї ЕЕС для різних значень ступеня впровадження наведено в табл. 6.

Таблиця 6

**Значення характеристичних параметрів структурних компонент ЕЕС, що моделюють криві Найквіста для катодного матеріалу на основі нанодисперсного рутилу, в діапазоні ступенів упродвадження  $0,55 \leq x \leq 0,85$**

$x$	$R_2$ , кОм	$CPE_2T$ , мкФ	$CPE_2P$	$R_3$ , Ом	$CPE_1T$	$CPE_1P$	$CPE_3T$ , мкФ	$CPE_3P$
0,55	0,59	58	0,74	474	0,0077	0,5	11,0	0,67
0,65	1,47	33	0,59	396	0,0063	0,5	4,2	0,81
0,75	2,88	32	0,56	226	0,0055	0,5	3,1	0,86
0,85	4,28	36	0,51	213	0,0023	0,5	3,6	0,84

Вибір такого типу ЕЕС зумовлювався даними рентгеноструктурного аналізу (рис. 21), згідно з якими для  $x = 0,65$  спостерігаються зміни фазового складу катодного матеріалу. Очевидно, що формування в процесі розряду ЛДС на електродах пасивувального SEI-шару із солей (карбонатів,

фторидів, хлоридів) та оксид-гідроксидів літію спостерігається і в цьому випадку. Основною додатковою рентгенокристалічною фазою в даному випадку також є  $LiF$ . Зародки цієї фази присутні в порах і неоднорідностях поверхні катодного матеріалу вже при величині ступеня впровадження  $x = 0,25$ . Виникнення мезопористих острівців плівки фази  $LiF$  буде впливати на імпедансний відгук системи й через заповнення поверхневих пор матеріалу і зменшення внаслідок цього питомої поверхні матеріалу.

Опір  $R_1$  електроліту мало змінюється в ході другого етапу процесу, що свідчить про рівноважний стан системи катод/електроліт/анод. Можна однозначно стверджувати, що ланка  $R_2$ - $CPE_2$ , яка відображає частину діаграми Найквіста у вигляді деформованого півкола у високочастотній області (рис. 19) і на другому етапі процесу моделює електричні властивості пасивуючого шару з йонним типом провідності на поверхні катодного матеріалу. Опір  $R_2$ , який можна інтерпретувати як опір цього шару, лінійно росте, що відповідає збільшенню товщини плівки  $LiF$ , яка покриває катод (рис. 26).

Цікавою є поведінка параметра  $CPE_1P$  елемента  $CPE_1$ . Якщо при  $x = 0,55$  його можна інтерпретувати як розподілену ємність подвійного електричного шару на межі розділу катод/електроліт, то зі зростанням ступеня впровадження для  $x = 0,65-0,85$

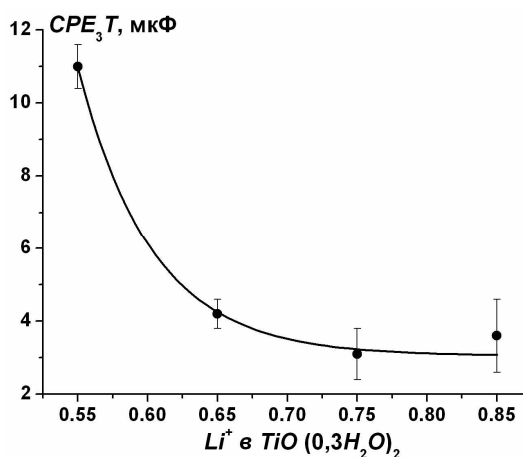


Рис. 27. Спад ємності ПЕШ на межі розділу катод/електроліт для ЛДС на основі рутилу №2 системи P1; діапазон ступеня впровадження  $0,55 \leq x \leq 0,85$

зменшуються зі зростанням  $x$  (рис. 27). Такий хід залежності може бути пояснений зменшенням питомої поверхні катодного матеріалу в результаті зарощування її пор і морфологічних неоднорідностей при сорбції літію та формуванні острівців фази  $LiF$ . Вихід на насичення кривої передбачає перехід ємності подвійного шару до моделі плоского конденсатора, що підтверджується значеннями  $CPE_3P$  при  $x = 0,85$  (табл. 6).

Таким чином, відбуваються процеси дифузійного переносу заряду в пасивуючому шарі (високочастотна область), одночасно триває впровадження і рух літію безпосередньо в катодному матеріалі. Величини пара-

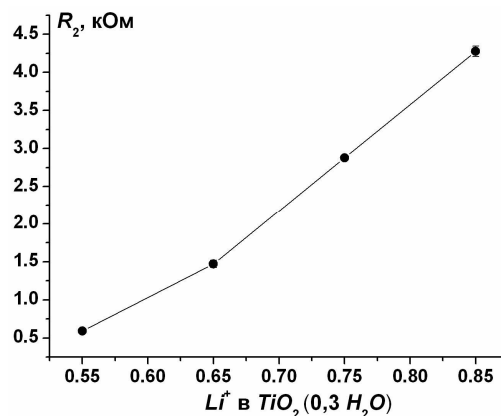


Рис. 26. Залежність опору пасивуючого шару на поверхні катода ЛДС на основі рутилу №2 системи P1 від ступеня впровадження йонів літію для  $0,55 \leq x \leq 0,85$

зростанням ступеня впровадження для  $x = 0,65-0,85$  цей елемент моделює процес дифузійної йонної провідності. Можна стверджувати, що пасивуючий шар має неоднорідну, шарувату структуру з різними значеннями коефіцієнта дифузії. Значення параметра  $CPE_1T$  для елемента  $CPE_1$  зменшується зі зростанням ступеня впровадження за законом, близьким до лінійного, в той час як опір  $R_3$ , який можна інтерпретувати як опір стадії перенесення заряду через межю розділу електрод/електроліт, також лінійно зменшується, що відповідає продовженню процесу формування каналів провідності як у самому матеріалі, так і збільшенню електронної складової провідності катодної композиції в цілому. Елемент  $CPE_3$  в даному випадку моделює розподілену ємність подвійного електричного шару на межі поділу, причому її абсолютні значення (параметр  $CPE_3T$ ) експоненційно

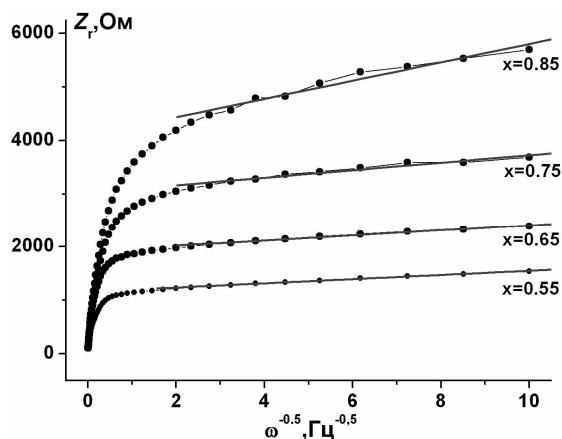


Рис. 28. Залежності  $ReZ(\omega^{-1/2})$  для ЛДС на основі матеріалу №2 системи P1

метра Варбурга й коефіцієнта дифузії розраховувалися за нахилом лінійної частини залежності дійсної частини імпедансу  $ReZ(\omega^{-1/2})$  (рис. 28).

Розраховані значення коефіцієнта дифузії йонів  $Li^+$  лежать у діапазоні  $1 \cdot 10^{-12} - 4,5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ , зменшуючись із ростом ступені впровадження (рис. 23, ділянка 3). Такий хід кривої  $D_{Li}(x)$  пояснюється збільшенням сил електростатичного відштовхування між упродовженими йонами  $Li^+$  при зростанні параметра  $x$ . Згідно з даними теоретичного розрахунку [27] дифузія в рутилі характеризується високою анізотропністю – при частоті перескоків  $10^{12} \text{ с}^{-1}$  коефіцієнт дифузії в кристалографічних напрямках [001] має порядок  $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ , у той час як у площині (110) він становить близько  $10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ . У нашому випадку слід урахувувати фактор нанорозмірності окремих первинних частинок, з яких складаються агрегати та вплив поверхневих ефектів, тому теоретичний розрахунок, зроблений для випадку макрокристала рутилу, очевидно, некоректно порівнювати з нашими результатами, найбільш повно вони узгоджуються з даними роботи [19].

Для випадку вивчення імпедансного відгуку ЛДС із катодом на основі матеріалу №4 системи P1 на різних стадіях розряду отримані діаграми Найквіста характеризуються принциповими відмінностями (рис. 29).

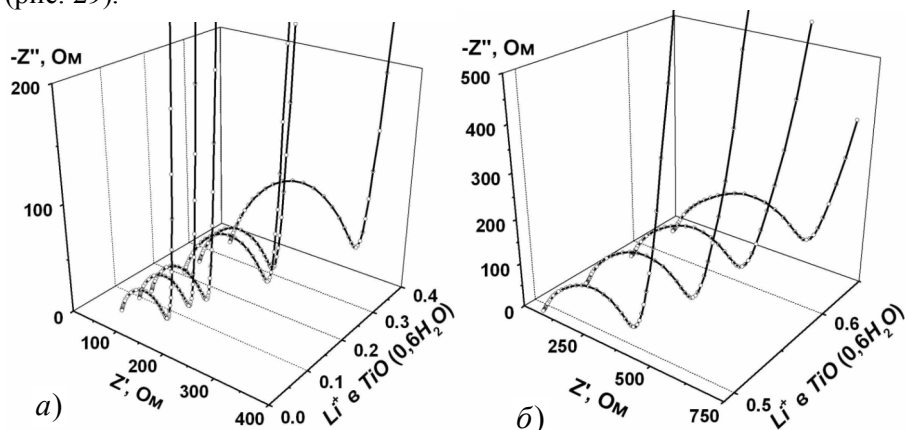


Рис. 29. Діаграми Найквіста, отримані в процесі розряду для випадку різних значень ступеня впровадження йонів літію при розряді ЛДС із катодом на основі рутилу №4 системи P1

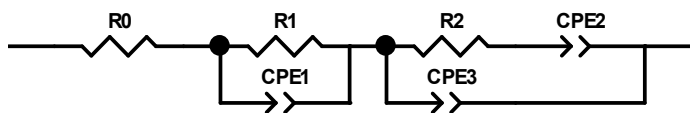


Рис. 30. ЕЕС використана для фітинга діаграм Найквіста, отриманих для ЛДС на основі рутилу №4 системи P1

досліджуваного діапазону зміни параметра  $x$  ланка  $R_1 - CPE_1$  моделює імпеданс дифузійного проникнення йонів літію через границю розділу частинка  $TiO_2$ /електроліт. Значення параметра  $CPE_1P$  знаходяться в діапазоні 0,66–0,67 для  $0 < x \leq 0,340$  і 0,60–0,64 для  $x \geq 0,492$ , що свідчить про фізичний зміст елемента  $CPE_1$  як дифузійного імпедансу Варбурга. Відхилення значень  $CPE_1P$  від 0,5 пояснюється, як і в попередньому випадку, особливостями морфології частинок катодного матеріалу. Параметр  $R_1$  відповідає опору переносу заряду й зростає в усьому досліджуваному діапазоні зміни  $x$  (рис. 31).

Паралельно з упродовженням йонів  $Li^+$  в катодний матеріал відбувається їх адсорбція на поверхні частинок  $TiO_2$  і формування ПЕШ. Цей процес моделює ланка  $(R_2 - CPE_2) - CPE_3$ . Значення  $CPE_2P$  і  $CPE_3P$  знаходяться в діапазоні 0,96–1,00, що дозволяє однозначно говорити про  $CPE_2T$  і  $CPE_3T$  як про адсорбційну ємність і ємність ПЕШ відповідно.

Для фітинга кривих Найквіста на всіх етапах процесу впровадження була використана ЕЕС, яка при різних значеннях параметрів, що характеризують її елементи, узагальнює моделі Войта та адсорбційну модель (рис. 30). Для всього

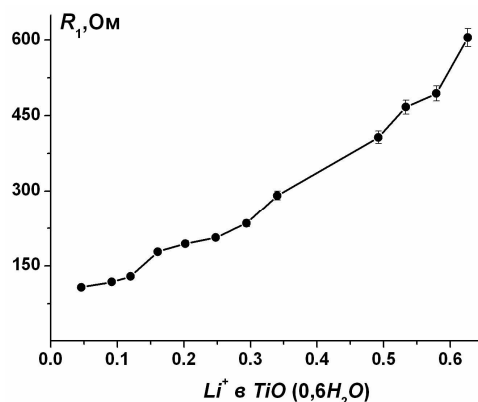


Рис. 31. Зміна опору стадії перенесення заряду при електрохімічному впровадженні  $Li^+$  в катод ЛДС на основі матеріалу №4 системи P1

Значення  $CPE_2T$  для  $0 < x \leq 0,12$  зменшується з 900 до 460 мкФ, що пояснюється зменшенням питомої поверхні катодного матеріалу внаслідок більшої ефективності адсорбційних процесів у морфологічно неоднорідних областях.

Фізичний зміст  $R_2$  – опір переносу  $Li^+$  через межу розділу адсорбційний шар/ частинка  $TiO_2$ . У діапазоні  $0,16 < x \leq 0,34$  зафіксовано зникнення

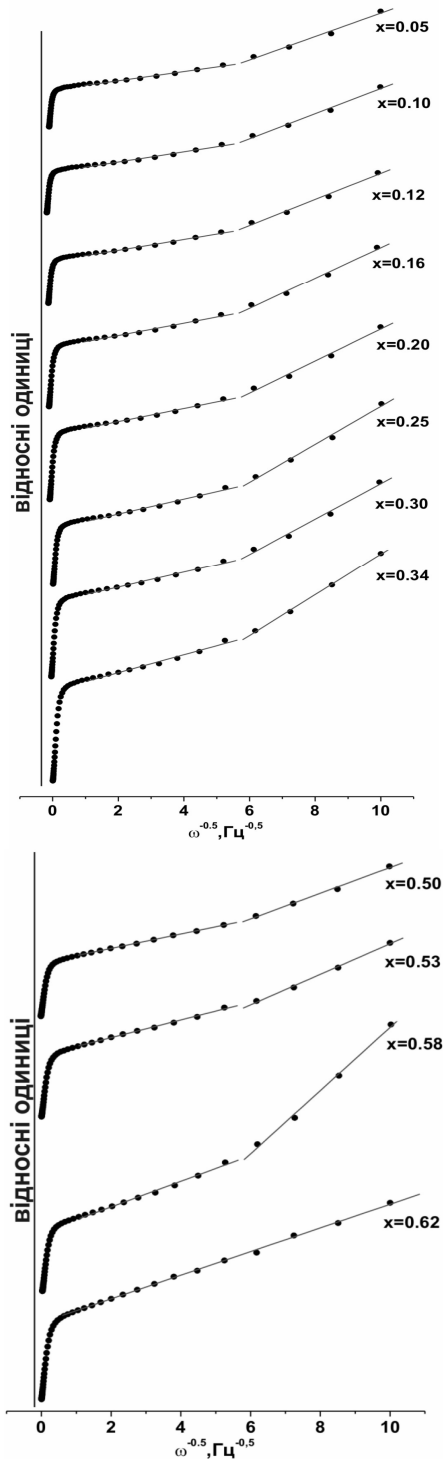


Рис. 33. Залежності  $ReZ(\omega^{-1/2})$  для ЛДС на основі матеріалу №4 системи P1

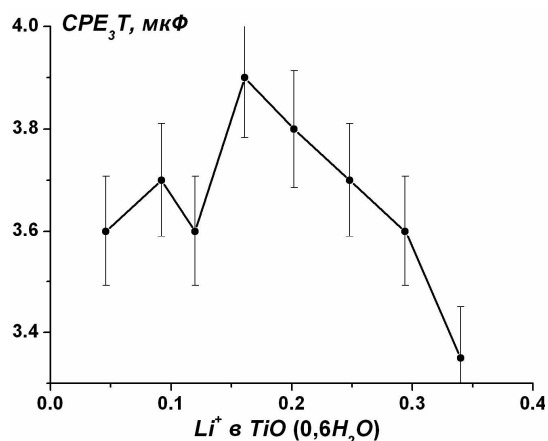


Рис. 32. Ємність ПЕШ на поверхні катодного матеріалу на основі матеріалу №4 системи P1

ланки  $R_2-CPE_2$ , у той час як  $CPE_3$  продовжує являти собою частотно-залежну ємність подвійного електричного шару за умови існування дифузійної частини (рис. 32).

Моделювання розподіленої ємності ПЕШ послідовно підключеним ємнісним елементом здійснювалося, зокрема, авторами [28] для врахування імпедансного відгуку багат шарової полімер-неорганічної плівкової системи, яка складалася з окремих доменів за умови наявності сильноанізотропної дифузії.

Низькочастотна (0,01–5 Гц) частина залежностей  $ReZ(\omega^{-1/2})$  для  $0 < x \leq 0,34$  містить дві лінійні ділянки (рис. 33, а), що свідчить про існування двох різних кінетичних процесів із різними часовими сталими. Цей ефект є відображенням процесів переносу заряду як у частинках діоксиду титану, так і в шарі фториду літію, що формується на поверхні катода в процесі розряду ЛДС. Це, ймовірно, і визначає відмінність абсолютної величини параметра  $CPE_1$  від 0,5.

Спостерігається різкий спад розрахованих коефіцієнтів дифузії  $D_1$  і  $D_2$  для діапазону  $0 < x \leq 0,34$ . Значна різниця абсолютних величин коефіцієнтів дифузії для двох процесів зменшується з ростом ступеня впровадження, причому хід їх залежності від  $x$  підпорядковується спільним закономірностям.

Другий етап процесу ( $0,50 < x \leq 0,62$ ) характеризується продовженням руху інтеркальованих  $Li^+$  в частинках  $TiO_2$ . Оптимальні результати моделювання були отримані за умови застосування тієї ж схеми ЕЕС, що і для першого етапу (рис. 30).

Для цього діапазону значень ступенів впровадження параметр  $CPE_1P$  рівний 0,60–0,64. Високочастотні частини залежностей дійсної частини імпедансу  $ReZ$  від  $\omega^{-1/2}$  для цього діапазону, як і для попереднього, характеризуються наявністю двох лінійних ділянок, кутові коефіцієнти нахилу для яких стають рівними між собою при значенні  $x = 0,62$  (рис. 33, б).

Значення коефіцієнтів дифузії  $Li^+$  в діапазоні  $0,50 \leq x \leq 0,62$  продовжують зменшуватися з одночасним зближенням величин  $D_1$  і  $D_2$  (рис. 34), що, ймовірно, зумовлюється домінуванням дифузійного руху йонів у катодний матеріал із сорбційного шару, сформованого на поверхні. Вплив чинять і зміни морфології поверхні, а також структурні та фазові трансформації катодного матеріалу. Можна стверджувати, що фаза  $LiF$  починає формуватися на поверхні катодного матеріалу вже на початковому етапі процесу. Виникнення мезопористих острівців плівки  $LiF$  впливає на імпедансний відгук системи й через заповнення поверхневих пор матеріалу. В ЕЕС для цього етапу процесу знову присутня ланка  $(R_2-CPE_2)-CPE_3$ , елементи якої описують адсорбцію  $Li^+$  на ділянках плівки  $LiF$  і виникнення ПЕШ на їх поверхні (рис. 35). Таким чином,  $CPE_2T$  і  $CPE_3T$  мають фізичний зміст адсорбційної ємності та ємності ПЕШ відповідно.

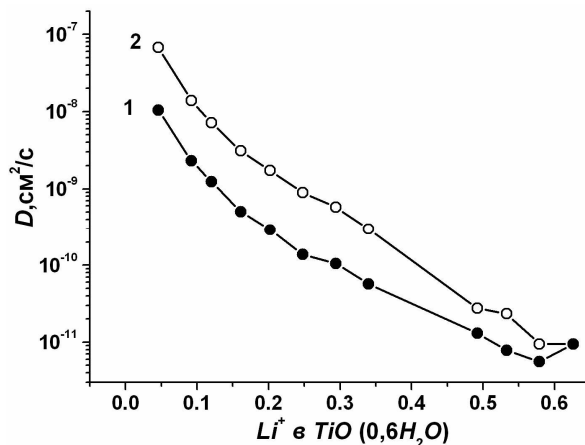


Рис. 34. Залежність коефіцієнта дифузії  $Li^+$  в катоді на основі матеріалу №4 системи P1 від ступеня впровадження  $x$

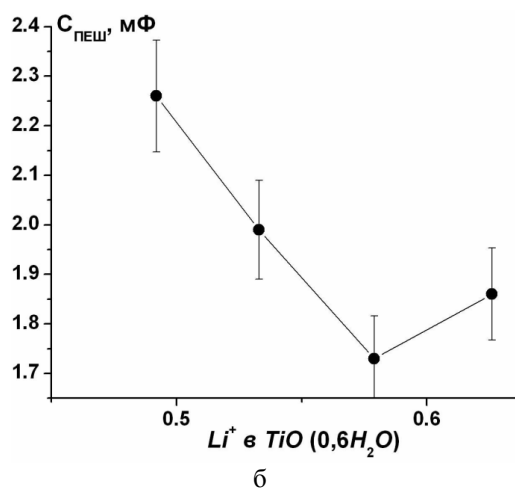
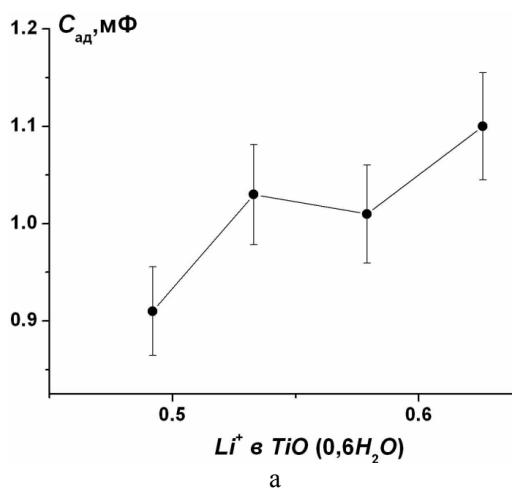


Рис. 35. Ємність шару сорбованих на поверхні плівки  $LiF$  йонів  $Li^+$  (а) та ємність ПЕШ (б)

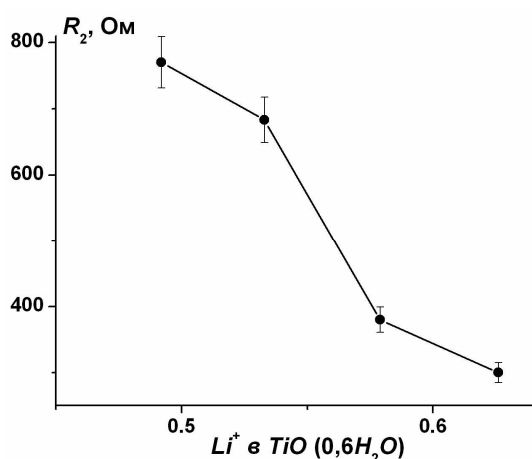


Рис. 36. Залежність опору стадії переносу заряду через границю розділу плівка  $LiF$ /електроліт на катоді на основі матеріалу №4 системи P1 від ступеня впровадження  $x$

Значення пар аметра  $R_2$ , який можна інтерпретувати як опір стадії переносу заряду через межу розділу плівка  $LiF$ /електроліт зменшується з ростом параметра  $x$ , що відповідає формуванню каналів провідності (рис. 36).

Опір електроліту  $R_0$  для всього діапазону зміни значень  $x$  змінюється мало за тенденції до росту в межах 65–75 Ом, що пов'язано з поступовим зменшенням концентрації  $Li^+$  і свідчить про рівноважний стан системи катод/електроліт/анод.

Дослідження катодного матеріалу на основі матеріалу №4 системи P1 після завершення процесу розряду при ступені впровадження  $x = 0,62$  методом просвічуальної електронної мікроскопії із застосуванням рентгенівського мікроаналізатора доводять присутність на його поверхні фторвмісної фази, яка, очевидно, є фторидом літію (рис. 37, табл. 7).

Елементний склад поверхні катоду ЛДС на основі матеріалу №4 системи P1 після завершення процесу розряду при ступені впровадження  $x = 0,62$

Номер спектра	Вміст компонента, ат. %			
	<i>Ti</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>C</i>
1	23,1	56,5	7,0	13,1
2	11,2	20,4	0	68,3
3	0,1	0,0	2,6	97,3
4	6,4	8,0	0	85,6

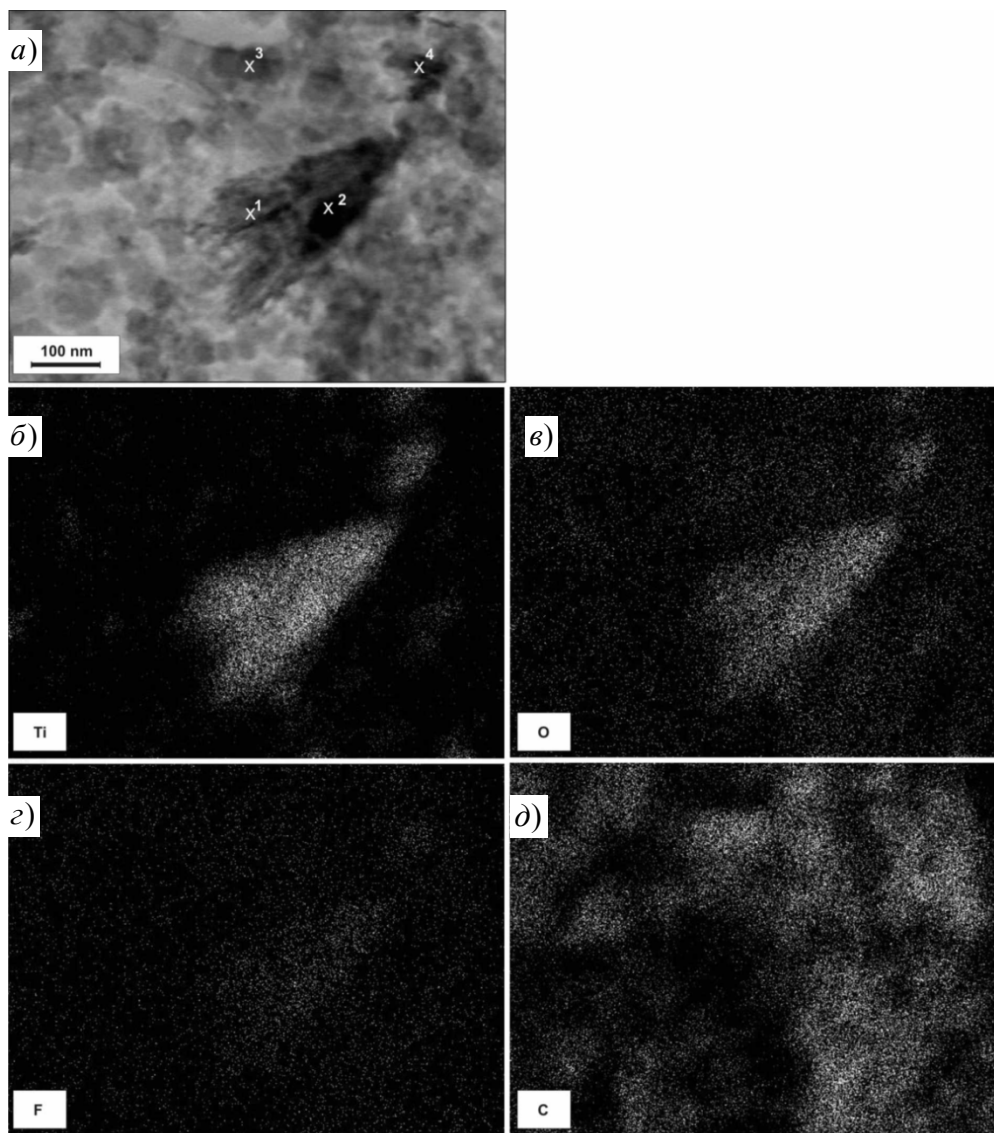


Рис. 37. ПЕМ зображення (а) поверхні катодного матеріалу на основі матеріалу №4 системи P1 після завершення процесу розряду при ступені впровадження  $x = 0,62$  та концентраційні розподіли йонів  $Ti$ (б),  $O$ (в),  $F$ (г),  $C$ (д) (дані рентгенівського мікроаналізу)

## VII. Кристалічна структура, морфологія та електрохімічні властивості рутилу системи P2

Система P2 включала матеріали, отримані за умов, близьких до застосованих при синтезі P1 для вмісту етанолу в реакційному середовищі 10 об. %. Відмінними були температура та час витримки золю – коагуляційні процеси відбувалися при 20–22°C упродовж десяти діб.

Як і в попередньому випадку, отриманий методом осадження золь просушувався 3 години при температурі 150°C.

Матеріал системи P2 є монофазним рутилом зі структурними характеристиками, близькими до параметрів матеріалів системи P1 (рис. 38, а; табл. 8). Як і для попереднього випадку, ОКР матеріалу характеризується еліпсоїдоподібною формою та орієнтацією вздовж кристалографічної осі [001]. При аналізі мікроструктурних параметрів матеріалу як еталону був використаний цей же зразок, відпалений при температурі 800°C (рис. 38, б).

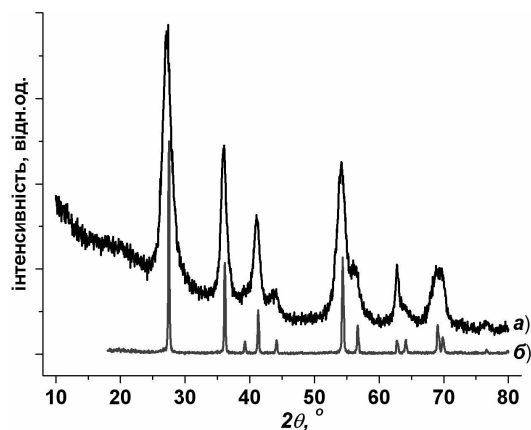


Рис. 38. Рентгенодифрактограми матеріалів системи P2: вихідний (а) та після відпалу при температурі 800°C (б)

Таблиця 8

### Структурні та морфологічні параметри зразків рутилу системи P2

Зразок	Параметри ґратки		Середній розмір ОКР, нм	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Втрата маси, %	Склад TiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O, n
	a, нм	c, нм				
вихідний	4,6048 ± 0,0008	2,9527 ± 0,0009	12 x 4	78	7,2	0,34
відпалений при 800°C	4,5922 ± 0,0002	2,9589 ± 0,0002	—	—	—	—

Первинні частинки матеріалу в процесі тривалого старіння гелю утворювали пористі агрегати з лінійними розмірами 0,4–0,5 мкм (рис. 39).

Відповідно до калібрувальної кривої (рис. 16) для вихідного зразка системи P2 величина відношення O/Ti, розрахована за даними раман-спектроскопії (рис. 40, а) близька до стехіометричної й дещо перевищує її після відпалу матеріалу при температурі 800°C (рис. 40, б). Значення положення

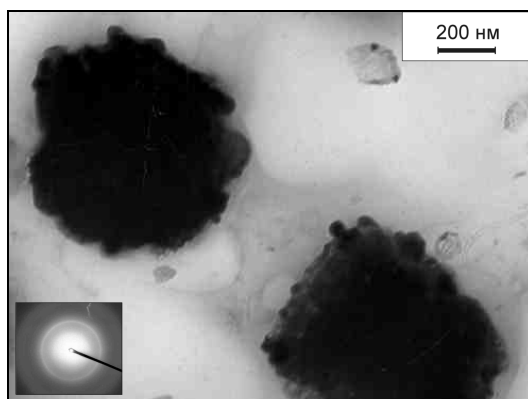


Рис. 39. Електронно-мікроскопічне зображення агломератів частинок вихідного матеріалу системи P2

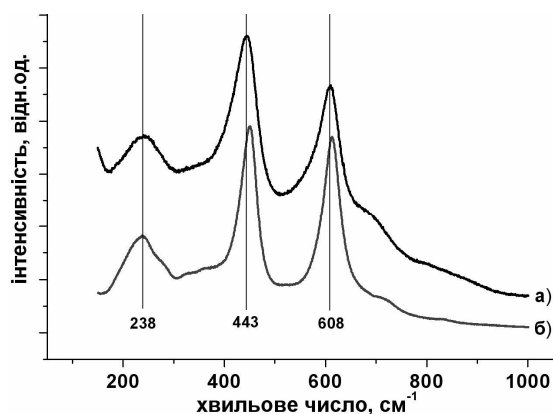


Рис. 40. Раман-спектри матеріалів системи P2: вихідний (а) та після відпалу при температурі 800°C (б)

піка моди E<sub>g</sub>(2) раман-спектру для даного зразка (443 см<sup>-1</sup>) та дані про середні розміри його ОКР (табл. 8) добре вписуються в модель лінійної залежності між цими величинами (рис. 17).

Характерною особливістю розрядної кривої, отриманої для ЛДС із катодом на основі вихідного матеріалу системи P2 є її сходинкоподібний характер (рис. 41). Пористість матеріалу зумовлює його значну гідратованість. Взаємодія вивільненої води з компонентами електроліту призводить до форму-



вання на поверхні катода плівки фази  $LiF$  безпосередньо на початковому етапі процесу розряду, що відображається на розрядній кривій спадом напруги відкритого кола. Таким чином, у даному випадку інтеркаляції в структуру рутилу або не відбувається взагалі, або її вклад незначний. Як свідчать результати рентгенодифрактометричних досліджень катода після завершення розряду, при значення ступеня впровадження 0,85 плівка фториду літію повністю покриває катод (рис. 42).

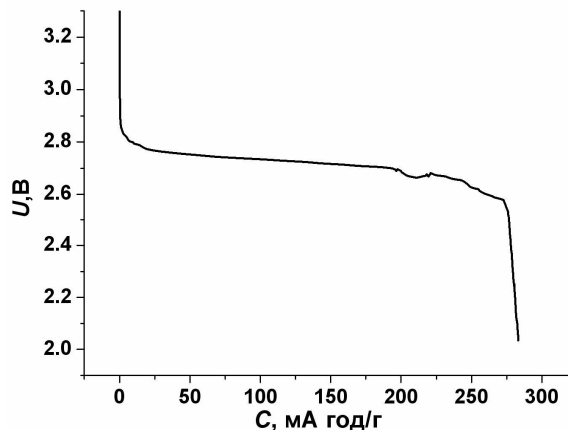


Рис. 41. Розрядна крива ЛДС із катодом на основі вихідного матеріалу системи P2, струм 10 мкА

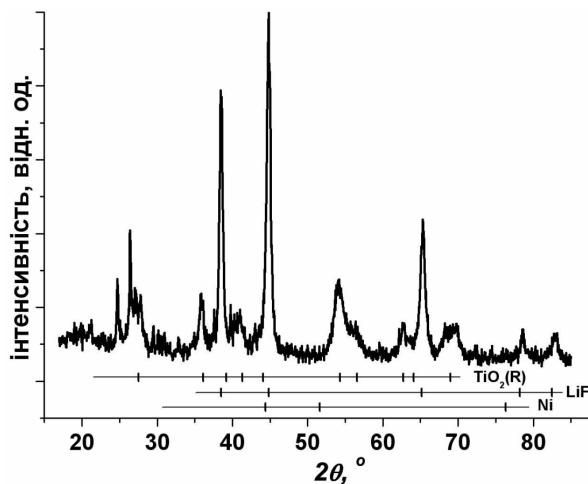


Рис. 42. Рентгенодифрактограми катода на основі вихідного матеріалу системи P2,  $x = 0,85$

### VIII. Кристалічна структура та морфологія рутилу з використанням якості регулятора кислотності кристалічного $NaHCO_3$

При ініціюванні конденсаційних процесів у  $TiOCl_2$  введення кристалічного  $NaHCO_3$  з досягненням значення водневого показника реакційного середовища  $pH = 1,0$  дозволило отримати після витримки, осадження та просушування (див. табл. 1) ультрадисперсний рутил (рис. 43, табл. 8) з усередненими розмірами стержневидних ОКР  $10 \times 5$  нм і питомою поверхнею близько  $55 \text{ м}^2/\text{г}$ .

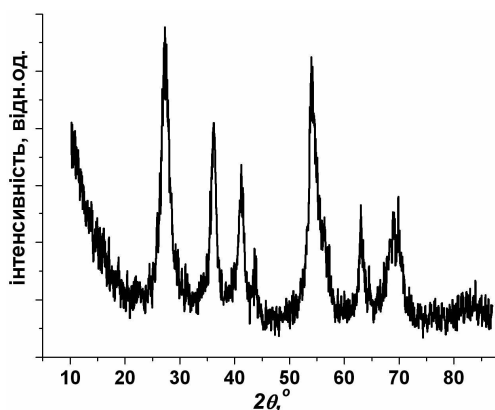


Рис. 43. Рентгенодифрактограми рутилу системи P3

Таблиця 8

#### Структурні та морфологічні параметри рутилу системи P3

Зразок	Параметри ґратки		Розмір ОКР, нм	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	Втрата маси	Склад $TiO_2 \cdot nH_2O$ , $n$
	$a$ , нм	$c$ , нм				
Вихідний	$4,609 \pm 0,001$	$2,953 \pm 0,001$	$10 \times 4$	55	12,5	0,6

Отриманий результат підтверджується даними трансмісійної електронної мікроскопії, відповідно до яких морфологія матеріалу системи P3 близька до параметрів зразка №1 системи P1, при синтезі якої не був застосований етанол. В обох випадках стержневидні частинки формують сферичні нещільні агломерати складної будови (рис. 44).

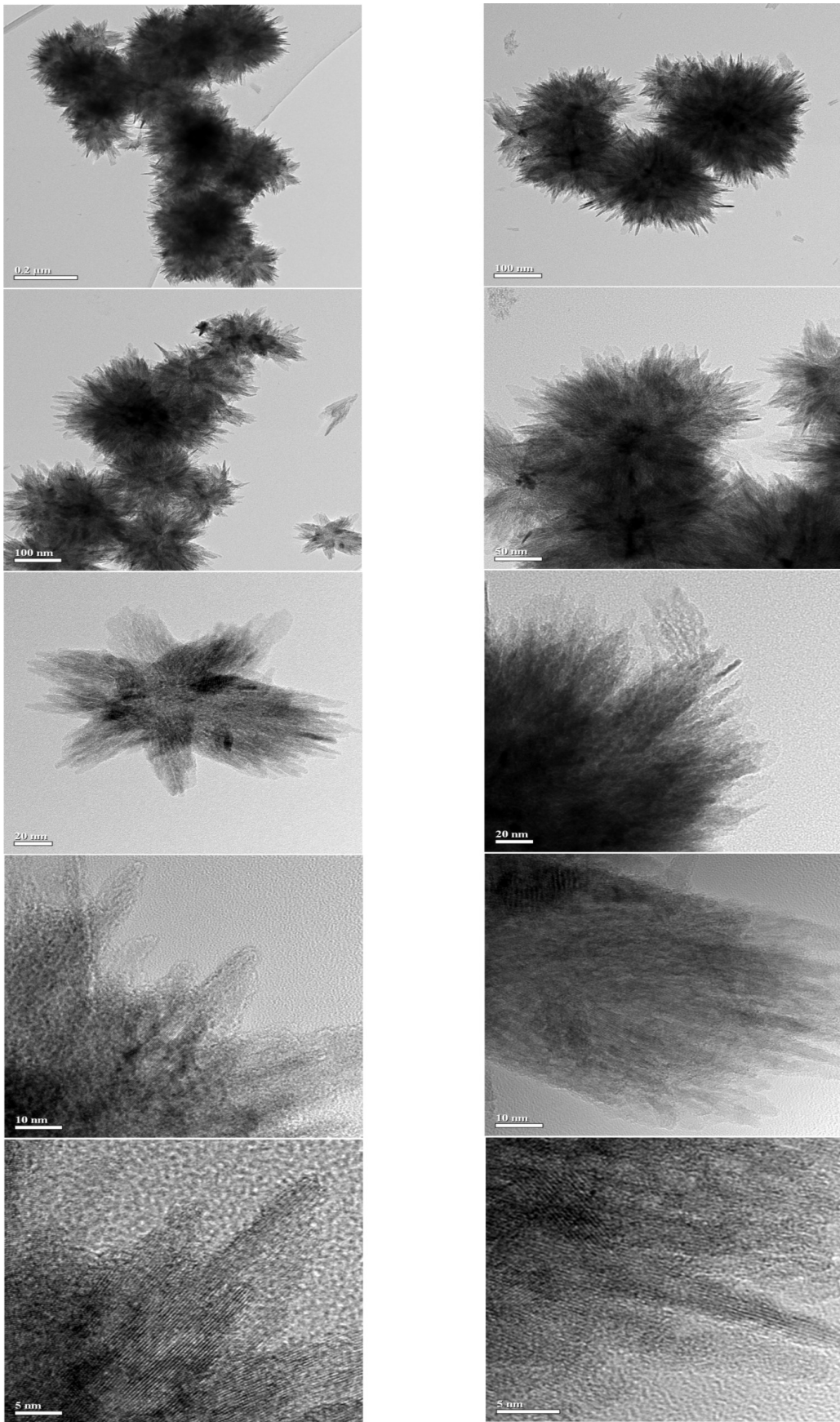


Рис. 44. Електронно-мікроскопічні зображення частинок зразків рутилу системи РЗ

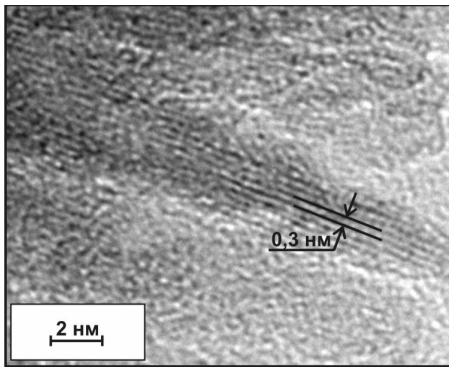


Рис. 45. Електронно-мікроскопічне зображення голкоподібної частинки рутилу системи Р3

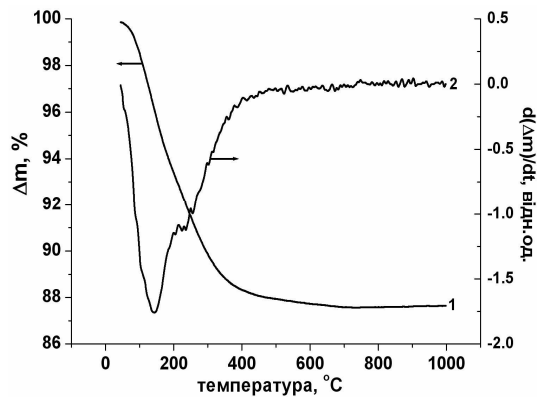


Рис. 46. Результати термогравіметричного аналізу матеріалу системи Р3

Електронно-мікроскопічні зображення окремих голкоподібних частинок матеріалу системи Р3 дозволило прямо підтвердити отриману на основі рітвельдівського аналізу рентгенодифрактометричних даних інформацію про орієнтацію їх головних осей уздовж кристалографічного напрямку [001]. На фотографіях чітко спостерігаються серії атомних площин, паралельні до осі частинки, відстань між якими становить 0,3 нм (рис. 45). Це значення дуже близьке до величини міжплощинної відстані (110) для рутилу (0,32 нм).

Втрата маси рутилу Р3 (рис. 46) при нагріванні до 1000°C становить 12,5%, що відповідає складу матеріалу  $TiO_2 \cdot 0,6 H_2O$ . Чітко простежуються два етапи дегідратації з максимумами швидкості при 140 та 230°C, які пов'язані, відповідно, з усуненням фізично та хімічно сорбованої води.

Присутність на поверхні частинок матеріалу Р3 хемосорбованих гідроксильних груп фіксується і методом ІЧ-спектроскопії (рис. 47).

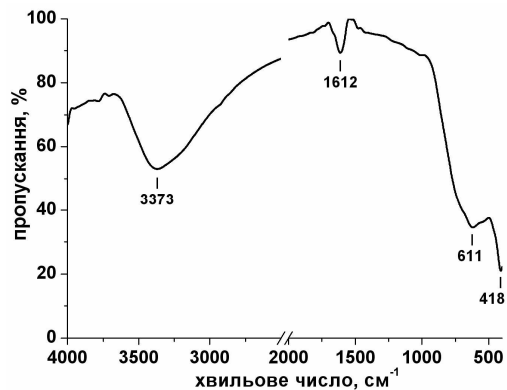
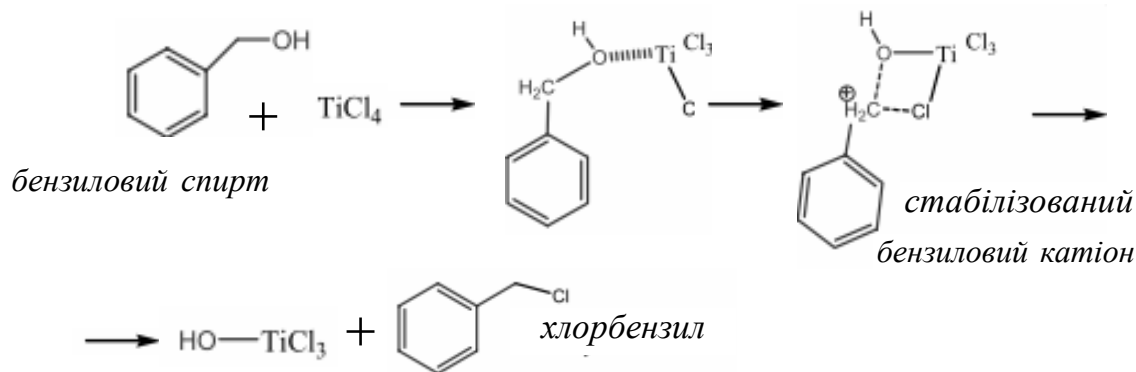


Рис. 47. ІЧ-спектр рутилу системи Р3

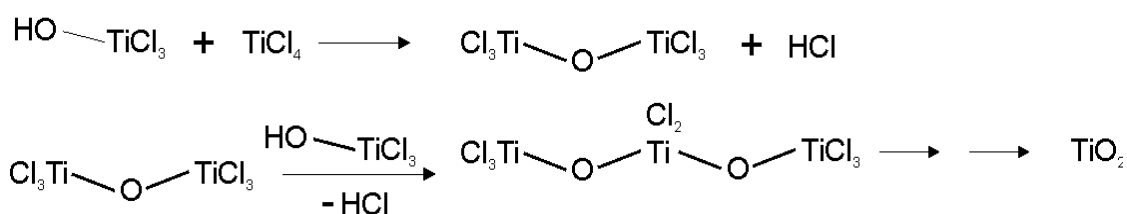
## ІХ. Синтез нанодисперсного рутилу методом алкоголізу тетрахлориду титану бензиловим спиртом і структурні й електрохімічні властивості отриманих матеріалів

Рідкофазні золь-гель методи із застосуванням як прекурсорів галогенідів чи алкоксидів забезпечують технологічно прості способи отримання наночастинок оксидів металів. Для контролю перебігу процесу реактивність прекурсорів повинна зменшуватися введенням хелатуючих домішок. Окрім того, при гідролізі формуються аморфні чи слабкокристалічні оксиди з гідратованою поверхнею, що передбачає стадію термообробки. Розв'язок цієї проблеми – безводний синтез в органічних розчинниках. Було апробовано синтез діоксиду титану методом алкоголізу тетрахлориду титану бензиловим спиртом (система Р4). У результаті отримано добре закристалізований рутил з вузьким розподілом частинок за розмірами. Перевагами цього методу є можливість застосування концентрованих розчинів прекурсорів та отримання безводного продукту.

Процес утворення зародків  $TiO_2$  є двостадійним. Перша стадія передбачає алкоголіз тетрахлориду титану з утворенням  $TiCl_3OH$ :



На другій стадії відбуваються поліконденсаційні процеси:



Отриманий ксерогель піддавався термообробці впродовж 3 год при температурі 150–200°C (вихідний) та додатково прожарювався при 400°C для перевірки можливої наявності фази брукіту.

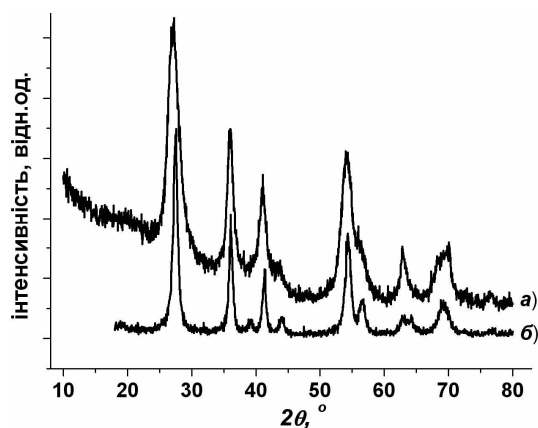


Рис. 48. Рентгенодифрактограми матеріалів системи P4: вихідний (а) та після відпалу при температурі 400°C (б)

Для обох матеріалів зафіксовано присутність тільки однієї рентгенокристалічної фази – рутилу (рис. 48, табл. 9). Для вихідного матеріалу ОКР, яка є еволюційним наступником первинної частинки, утвореної при поліконденсаційних процесах, має усереднену форму еліпсоїда з розмірами 7 x 4 нм (рис. 49). Головна вісь еліпсоїда

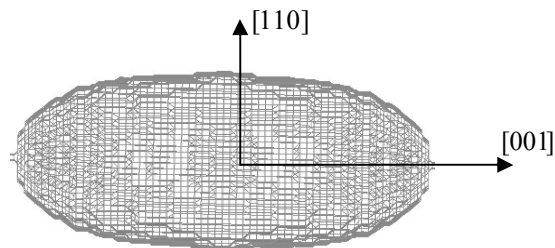


Рис. 49. Модель ОКР для вихідного матеріалу системи P4

орієнтована вздовж кристалографічного напрямку [001]. Відпал спричинює ріст ОКР та перехід до сфероподібної форми з діаметром 9–10 нм.

Таблиця 9

#### Структурні та морфологічні параметри зразків рутилу системи P4

Зразок	Параметри ґратки		Середній розмір ОКР, нм	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г
	a, нм	c, нм		
вихідний	4,6120 ± 0,0012	2,9472 ± 0,0007	7 x 3	158
відпалений при 400°C	4,5985 ± 0,0006	2,9569 ± 0,0004	10 x 8	44

Вихідний матеріал являє собою сукупність сферичних агломератів діаметром 0,5–0,8 мкм, які, проте, характеризуються пористою структурою, про що свідчать величина питомої поверхні матеріалу – 158 м<sup>2</sup>/г (рис. 50). Після відпалу матеріалу при 400°C питома поверхня зменшується до 44 м<sup>2</sup>/г.

Внутрішня будова агрегатів характеризується мікроструктурним упорядкуванням, про що свідчать результати малокутової дифракції рентгенівських променів (рис. 51). Для цього матеріалу ймовірним є формування мезопор з діаметром 4,6 нм. Водночас слід зауважити, що в матеріалі присутні пори і менших розмірів.

Присутність смуги в околі 3427 см<sup>-1</sup> на ІЧ-спектрі вихідного матеріалу системи Р4 (рис. 52)

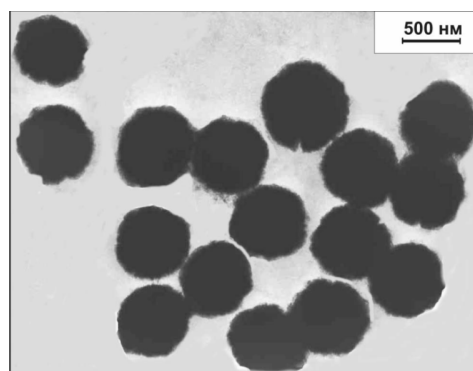


Рис. 50. Зображення агломератів частинок вихідного матеріалу системи Р4

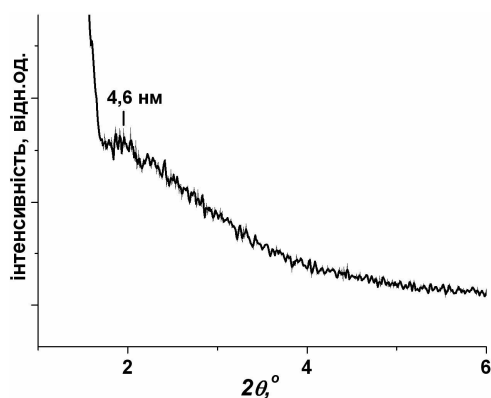


Рис. 51. Результати малокутової рентгенівської дифракції вихідного матеріалу системи Р4

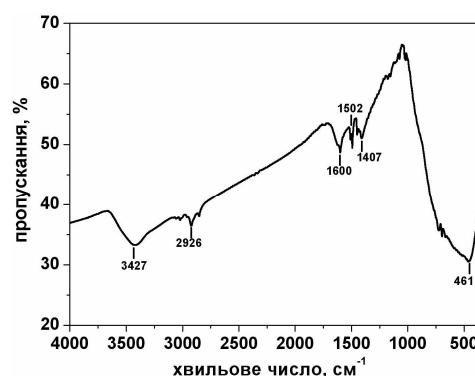


Рис. 52. ІЧ-спектр вихідного матеріалу системи Р4

свідчить про збереження в складі агрегатів хемосорбованих на внутрішній поверхні пор гідроксильних груп, наявність яких передбачає механізм процесу поліконденсації. Прикметно, що цю смугу відповідно до результатів [29] можна зіставити з кінцевими та містковими (зв'язаними водневим зв'язком) *OH*-групами на кристалографічних площинах (110) рутилу, тоді як коливання гідроксильних груп на інших поверхневих гранях кристалітів рутильної модифікації *TiO<sub>2</sub>* повинні реєструватись як смуги при 3695 та 3649 см<sup>-1</sup>. Отриманий результат узгоджується зі зробленими вище висновками про форму первинних частинок матеріалу та домінування в них кристалографічної площини (110).

Цей експериментальний факт є ще одним підтвердженням пористості сферичних агломератів та їх природа як композиції окремих об'єднань первинних частинок, подібних до тих, які спостерігалися нами експериментально у випадку матеріалу №4 системи Р1. Слабкі смуги поглинання в околі 2920 см<sup>-1</sup> можна приписати залишкам бензильового спирту на поверхні матеріалу [30]. Широка смуга в спектральному діапазоні 400–1000 см<sup>-1</sup> відповідає коливанням поверхневих зв'язків *Ti-O* [31].

Характерною особливістю розрядної кривої ЛДС із катодом на основі матеріалу системи Р4 можна вважати повільний спад потенціалу на початковому етапі розряду, що передбачає збереження контакту частинки рутилу/електроліт до значень ступеня впровадження  $x \approx 0,6$  (рис. 53).

Отримано значення питомої ємності 270 мА·год/г. Очевидно, що для пояснення отриманого результату можна застосувати ту ж модель, що була використана в розділі III під час аналізу процесу

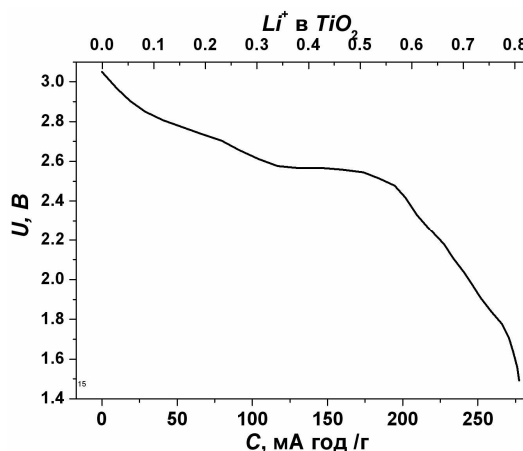


Рис. 53. Розрядна крива ЛДС з катодом на основі рутилу системи Р4

розряду ЛДС із катодом на основі дегідратованого антазу системи АЗ. У даному випадку домінуючим кінетичним процесом є інтеркаляція йонів  $Li^+$  у катодний матеріал та формування ПЕШ на його поверхні, а формування острівців фази  $LiF$  вносить вклад у хід розряду тільки на його завершальному етапі ( $x > 0,6$ ).

## Висновки

1. Розроблено метод контролю морфології та ступеня агломерації частинок нанодисперсного рутилу при синтезі методом гідролізу  $TiCl_4$  у присутності додаткових прекурсорів (етанол,  $NaHCO_3$ , бензиловий спирт).

2. Вміст етанолу визначає форму частинок рутилу, що утворюються під час нуклеації. У процесі реакції утворюються 6-кратно координовані комплекси  $[Ti(OH)_nCl_m(OC_2H_5)_{6-n-m}]^{2-}$ , де  $[OC_2H_5]^-$  є обмежувальним фактором, який уповільнює швидкість гідролізу  $TiCl_4$ . Мале число лігандів  $OH$  спричинює формування зв'язків між октаедрами  $[TiO_6]$  через їхні екваторіальні ребра, що визначає формування рутильної фази  $TiO_2$ .

3. Для всіх матеріалів, отриманих указаним методом, характерна стержневидна форма областей когерентного розсіювання (ОКР) з віссю, орієнтованою вздовж кристалографічного напрямку  $[001]$ .

4. Розмір ОКР та ступінь агломерації матеріалу залежать від вмісту етанолу в реакційній суміші.

5. Зафіксовано взаємозв'язок між величиною питомої поверхні та втратою маси для зразків нанодисперсного рутилу, що пояснюється десорбцією поверхневих гідроксильних груп.

6. Механічне диспергування нанодисперсного рутилу в етанолі викликає часткове руйнування агломератів.

7. Зіставлення отриманих методом рїтвельдївського мікроструктурного аналізу даних про розмір ОКР еліпсоїдальних частинок рутилу в кристалографічному напрямку  $[001]$  і перпендикулярно до нього та результатів обробки раман-спектрів цих зразків виявило, що ріст розмірів частинок матеріалу веде до лінійного зсуву положення піка моди  $E_g(2)$ .

8. Питома ємність ЛДС на основі як стержневидних, так і сферичних частинок рутилу становить 260–270 мА·год/г. Найбільш імовірно є локалізація  $Li^+$  на кисневих вакансіях, а також у структурних каналах у напрямку  $[001]$ , причому виникнення парної взаємодії між інтеркальованими йонами літію в площині  $(110)$  може призвести до блокування каналу й бути перешкодою для подальшого впровадження. Використання нанодисперсних форм рутилу дозволяє збільшити питому енергоємність за рахунок росту кількості доступних для впровадження каналів і нівелювання впливу їх блокування та локалізації йонів  $Li^+$  у формі сорбційного шару на поверхні матеріалу.

9. Значення коефіцієнта дифузії йонів  $Li^+$  в катодному матеріалі на основі рутилу знаходяться в діапазоні  $4,5 \cdot 10^{-11}$ – $1 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с та зменшуються з ростом ступеня впровадження.

10. Виявлено, що поверхня катода на основі нанодисперсного рутилу після завершення розряду вкрита плівкою фториду літію.

11. Методом алкоголізу тетрахлориду титану бензиловим спиртом отримано нанодисперсний рутил з ОКР еліпсоїдальної форми та розмірами 7 x 4 нм, які утворюють сферичні агломерати діаметром 0,5–0,8 мкм із мезопористою структурою при величині питомої поверхні матеріалу 158 м<sup>2</sup>/г.

1. Y. Wang. Low Temperature Synthesis and Photocatalytic Activity of Rutile  $TiO_2$  Nanorod Superstructures / Y. Wang, L. Zhang, K. Deng [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111. – P. 2709–2714.
2. Da Deng. Green energy storage materials: Nanostructured  $TiO_2$  and Sn-based anodes for lithium-ion batteries / Da Deng, Min Gyu Kim, Jim Yang Lee [et al.] // Energy&Environmental Science. – 2009. – V. 2. – P. 818–837.
3. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. – New York : John Wiley and Sons, 2006. – P. 387–393.
4. Huang X. Large-scale synthesis of single-crystalline rutile  $TiO_2$  nanorods via a one-step solution route / X. Huang, C. Pana // Journal of Crystal Growth. – 2007. – V. 306, № 1. – P. 117–122.
5. H. Cheng. Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particle / H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi // Chemistry of Materials. – 1995. – V. 7. – P. 663–671.
6. R. Chu. Shape-controlled synthesis of nanocrystalline titania at low temperature / R. Chu, J. Yan, S. Lian [et al.] // Solid State Commun. – 2004. – V. 130. – P. 789–792.
7. Li Y. Morphology controllable synthesis of  $TiO_2$  by a facile hydrothermal process / Y. Li, J. Liu, Z. Jia // Journal of Materials Science. – 2006. – V. 60. – P. 1753.

8. B. V. Eremenko. Stability of aqueous dispersions of the hydrated titanium dioxide prepared by titanium tetrachloride hydrolysis / [B. V. Eremenko, T. N. Bezuglaya, A. N. Savitskaya [et al.] // Colloid Journal. – 2001. – V. 63, № 2. – P. 173–178.
9. Brus L. E. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory / L. E. Brus // The Journal of Physical Chemistry. – 1986. – V. 90. – P. 2555–2560.
10. Zhou Qi-Fa. Structure and Raman Spectroscopy of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powder. Derived by Sol- Gel Process / Qi-Fa Zhou, Shang-Hua Wu, Jin Zhang // Chinese Physics Letters. – 1997. – V. 14, № 4. – P. 306–309.
11. Gonzalez R. J. Raman, Infrared, X-ray and EELS Studies of Nanophase Titania / R. J. Gonzalez. – Blacksburg : Virginia Polytechnic Institute, 1996. – P. 229.
12. Yuanzhi Li. Synthesis and characterization of nano titania powder with high photoactivity for gas-phase photo-oxidation of benzene from TiOCl<sub>2</sub> aqueous solution at low temperatures / [Yuanzhi Li, Nam-Hee Lee, Doo-Sun Hwang [et al.] // Langmuir. – 2000. – V. 20, № 25. – P. 10838–10844.
13. Горощенко Я. Г. Химия титана / Я. Г. Горощенко. – К. : Наук.думка, 1970. – С. 416.
14. H. Yin. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO<sub>2</sub> using amorphous phase TiO<sub>2</sub> / [H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2001. – V. 11. – P. 1694–1703.
15. Y. Zhu. The synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub> powder using a sol-gel method with TiCl<sub>4</sub> as a precursor / Y. Zhu, L. Zhang, C. Gao, [et al.] // Journal of Materials Science. – 2000. – V. 35. – P. 4049–4054.
16. Zhu Y. The synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub> powder using a sol-gel method with TiCl<sub>4</sub> as a precursor Y. Zhu // Journal of Material Science. – 2000. – V. 35. – P. 4049–4054.
17. Zhiqin Chen. Microwave hydrothermal synthesis of nanocrystalline rutile / Zhiqin Chen, Wenkui Li, Weijun Zeng [et al.] // Materials Letters. – V. 62, № 28. – 2008. – P. 4343–4344.
18. Barnard A. S. Effects of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO<sub>2</sub> / A. S. Barnard, P. Zapol // Physical Review B. – 2004. – V.70. – P. 1–13.
19. Pedraza F. Vazquez. Obtention of TiO<sub>2</sub> rutile at room temperature through direct oxidation of TiCl<sub>3</sub> / Vazquez F. Pedraza // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1999. – V. 60. – P. 445–448.
20. Primet M. Infrared study of the surface of titanium dioxides. I. Hydroxyl groups / M. Primet, P. Pichat, M.-V. Mathieu // The Journal of Physical Chemistry. – 1971. – V. 75, № 9. – P. 1216–1220.
21. Bokhimi X. Crystallography and crystallite morphology of rutile synthesized at low temperature / X. Bokhimi, A. Morales, F. Pedraza // Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – V.169. – P. 176–181.
22. D. Bersania. Raman study of nanosized titania prepared by sol-gel route / D. Bersania, G. Antonioli, P. P. Lotticia [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – V. 232–234. – P. 175–181.
23. Parker J. Calibration of the Raman Spectrum to the Oxygen Stoichiometry of Nanophase TiO<sub>2</sub> / J. Parker, R. Siegel // Applied Physics Letters. – 1990. – V. 57, № 9. – P. 943–945.
24. Lutkenhaus J. L. Anisotropic Structure and Transport in Self-Assembled Layered Polymer-Clay Nanocomposites / [Lutkenhaus J. L., Olivetti E. A., Verploegen E. A. [et al.] // Langmuir. – 2007. – V. 23.– P. 8515–8521.
25. Baudrin E. Structural evolution during the reaction of Li with nano-sized rutile type TiO<sub>2</sub> at room temperature / Baudrin E., S. Cassaignon S., M. Koelsch M. [et al.] // Electrochemistry Communications. – 2007. – V. 9. – P. 337–342.
26. Quanchao Z. Studies of the first lithiation of graphite materials by electrochemical impedance spectroscopy / [Quanchao Z., Zuofeng C., Quanchao D. [et al.] // Chinese Science Bulletin. – 2006. – V. 51, № 9. – P. 1055–1059.
27. Koudriachova M. V. Density – functional simulations of lithium intercalation in rutile / M. V. Koudriachova, N. M. Harrison, S. W. de Leeuw // Physical Review B. – 2002. – V. 65. – P. 1–15.
28. Lowman G.M. Novel Solid-State Polymer Electrolyte Consisting of a Porous Layer-by-Layer Polyelectrolyte Thin Film and Oligoethylene Glycol / Lowman G.M., Tokuhisa H., Lutkenhaus J.L. [et al.] // Langmuir. – 2004.– V. 20, I. 22.– P. 9791–9795.
29. Crocker M. HNMR spectroscopy of titania. Chemical shift assignments for hydroxy groups in crystalline and amorphous forms of TiO<sub>2</sub> / Crocker M. R., Herold H. M., Wilson A. E. [et al.] // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1996. – V. 92, № 15. – P. 2791–2798.
30. J. Zhu J. Nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared via a facile low temperature nonhydrolytic sol-gel reaction of TiCl<sub>4</sub> and benzyl alcohol / Zhu J., Yang J., Bian Z.-F. [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 2007. – V. 76. – P. 82–91.

31. Yu J. G. The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by liquid phase deposition / J. G. Yu, H. G. Yu, B. Cheng [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – V. 107. – P. 13871.

**Коцюбинський Володимир Олегович** – кандидат фізико-математичних наук, доцент, докторант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Миронюк Іван Федорович** – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, проректор з наукової роботи ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Челядин Володимир Любомирович** – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Мокляк Володимир Володимирович** – спільної науково-дослідної лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України та ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Груб'як Андрій Богданович** – студент V курсу фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».



**Б.К.Остафійчук, І.Ф.Миронюк, В.О.Коцюбинський, В.Л.Челядин, П.І.Колковський**

**НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ  
ТА ОКСИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ:  
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

*Огляд*

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Методом контрольованого гідролізу отримано наноккомпозити  $TiO_2/Fe_2O_3$ ,  $TiO_2/V_2O_5$ ,  $TiO_2/Cr_2O_3$ ,  $TiO_2/MnO_2$ . Фазовий склад та морфологія отриманих систем визначалася швидкістю перебігу конденсаційних процесів,  $pH$ , температурою реакційного середовища, наявністю додаткового прекурсора  $Na_2SO_4$  та концентрацією дозуючого компонента. Доведено, що в процесі синтезу відбувається ізоморфне заміщення іонів титану на іони перехідних металів у вузлах катіонних підґраток анатазу та рутилу. Ступінь допування визначає питомі ємність та потужність ЛДС з катодами на основі синтезованих матеріалів. Інтеркаляція іонів  $Li^+$  в  $TiO_2/Fe_2O_3$  спричиняє відновлення іонів заліза з  $Fe^3$  до  $Fe^{2+}$ , причому, концентрація двовалентного заліза лінійно зростає зі збільшенням ступеня впровадження.

**Ключові слова:** діоксид титану, наноккомпозит, фаза, октаєдрична координація, месбауерівська спектроскопія, інтеркаляція.

**B.K.Ostafiychuk, I.F.Mironyuk, V.O.Kotsyubynsky, V.L.Chelyadyn, P.I.Kolkovsky**

**NANOCOMPOSITES BASED ON ULTRADISPERSED TITANIUM DIOXIDE  
AND OXIDES OF TRANSITION METALS: SYNTHESIS, STRUCTURE  
AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES**

*Review*

*Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

Nanocomposites  $TiO_2/Fe_2O_3$ ,  $TiO_2/V_2O_5$ ,  $TiO_2/Cr_2O_3$ ,  $TiO_2/MnO_2$  was obtained by the method of controlled hydrolysis. Phase composition and morphology of the obtained systems were determined by the condensation processes rate,  $pH$ , reaction medium temperature, the presence of additional precursor  $Na_2SO_4$  and concentrated of filling component. It is shown that isomorphic substitution of titanium ions on transition metal ions in cationic sites of anatase and rutile sublattices takes place during the synthesis. The doping degree determines the specific capacity and power of lithium power sources with cathodes based on synthesized materials. Intercalation of  $Li^+$  ions in  $TiO_2/Fe_2O_3$  causes recovery of iron ions from  $Fe^3$  to  $Fe^{2+}$ , moreover, the concentration of ferrous iron increases linearly with increasing of implementation degree.

**Key words:** titanium dioxide, nanocomposite, phase, octahedral coordination, Mössbauer spectroscopy, intercalation.

## **Вступ**

Перспективним напрямом створення нових оксидних наноматеріалів є синтез наноккомпозитних структур (ізолювані нанокластери однієї фази в матриці іншої) або комбінованих сполук (ізоморфне заміщення чи вкорінення йонів легуючої домішки в кристалічну матрицю основного матеріалу). Розробка нових та вдосконалення існуючих методів отримання наноккомпозитів створює можливості до модифікації їх кристалічної й електронної структури, його морфології та фазового складу для досягнення наперед заданих, оптимізованих під конкретну область застосування, властивостей.

Наноккомпозити й комбіновані сполуки на основі діоксиду титану застосовуються як фотокатализатори, електродні матеріали для літій-йонних та фотоелектрохімічних джерел струму, активних речовин газових сенсорів, протонних мембран паливних елементів. Зокрема, використання таких систем при конструюванні фотоелектрохімічних джерел струму, завдяки модифікації оптичних та електричних характеристик діоксиду титану при катіонному допуванні, дозволяє збільшити ефективність поглинання випромінювання у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах та

водночас підвищити електронну провідність електродного матеріалу [1]. Допування  $TiO_2$  йонами заліза призводить до звуження його забороненої зони [2] та дозволяє змістити спектральну область чутливості матеріалу у видиму область спектра, що відкриває нові шляхи підвищення коефіцієнта корисної дії фотовольтаїчного перетворення. Для більшості практичних застосувань  $TiO_2$  (зокрема, для створення фотокаталізаторів та фотоелектрохімічних пристроїв) необхідною умовою є контроль фазового складу й морфології матеріалу. Оптимальним у цьому випадку, завдяки особливостям електронної структури, є використання саме анатазної модифікації  $TiO_2$ . Розробка методів активного впливу на фазовий склад  $TiO_2$  та комбінованих наноматеріалів на його основі – актуальна практична задача, одним із шляхів розв'язку якої є підбір додаткових прекурсорів-інгібіторів. Мета даного дослідження – відпрацювання методик отримання комбінованих наноматеріалів діоксид титану/оксиди перехідних металів з контролем їх фазового складу та вивчення їх структурних, магнітних, морфологічних й електрохімічних властивостей.

## I. Застосування золь-гель методу для отримання комбінованих наноматеріалів $TiO_2/V_2O_5$ , $TiO_2/Cr_2O_3$ , $TiO_2/MnO_2$

Умови синтезу матеріалів цієї серії близькі до умов отримання системи А7, за умов застосування як регулятора кислотності реакційного середовища розчину  $Na_2SO_4$ . Як вихідний прекурсор використовувався  $TiCl_4$  (Merck 99,9 мас. %). Гідролізуючим агентом служила соляна кислота (36-процентний водний розчин  $HCl$ ).  $TiCl_4$  охолоджувався до  $0^\circ C$  за допомогою льодяної бані до температури  $-10^\circ C$ , після чого в нього вводився  $HCl$ . У результаті реакції гідролізу тетрахлориду титану одержували розчин гідроксидхлориду титану  $Ti(OH)_3Cl$  у соляній кислоті, який розбавлявся дистильованою водою. Здійснювалося дослідження впливу 5-процентного розчину сульфату натрію на перебіг процесу гідролізу гомогенної суміші компонентів у концентрованій соляній кислоті.

Для отримання систем  $TiO_2/n V_2O_5$  ( $n = 0,5; 1; 2; 3$  мас.%);  $TiO_2/n Cr_2O_3$  ( $n = 1; 2; 3$  мас.%) та  $TiO_2/n MnO_2$  ( $n = 3$  мас.%) як додаткові прекурсоры застосовувалися, відповідно,  $V_2(SO_4)_5 \cdot 3H_2O$ ,  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  та  $Mn(SO_4)_2 \cdot H_2O$ . Конденсаційний процес утворення складного оксиду із суміші оксихлоридів титану та ванадію (хрому, мангану) електролітично стимулювався введенням 30-процентного водного розчину  $NaOH$  до досягнення значень  $pH = 7$ , після чого золь витримувався при кімнатній температурі впродовж 8 год. Будова, морфологія та дисперсність частинок визначалися швидкістю перебігу конденсаційних процесів,  $pH$  та температурою реакційного середовища. Після осадження твердої фази суспензію наночастинок кількаразово промивали дистильованою водою до відсутності в ній йонів  $Na^+$  та  $Cl^-$ . Отримані матеріали досліджувалися безпосередньо після висушування гелю при температурі  $80^\circ C$ .

## II. Вплив $Na_2SO_4$ на фазовий склад недопованого $TiO_2$ , отриманого методом солянокислотного гідролізу $TiCl_4$

Виявлено, що присутність додаткового прекурсора  $Na_2SO_4$  впливає на фазовий склад та мікроструктурні характеристики отриманого в результаті синтезу матеріалу (рис. 1). Без застосування  $Na_2SO_4$  рентгенокристалічна частина матеріалу являла собою суміш анатазу ( $65 \pm 3$  мас.%) та рутилу ( $35 \pm 3$  мас.%) (рис. 1, а). За наявності в реакційній суміші під час гідролізу розчину  $Na_2SO_4$  отримано матеріал, єдиною рентгенокристалічною фазою якого є анатаз (рис. 1, б). В обох випадках у зразках присутня аморфна складова, проте для другого матеріалу положення максимуму інтенсивності гало на дифрактограмі зміщується в бік зростання кута Брега. Значення сталих ґраток та середнього розміру ОКР для зразка, отриманого без застосування  $Na_2SO_4$ , наведено в табл. 1.

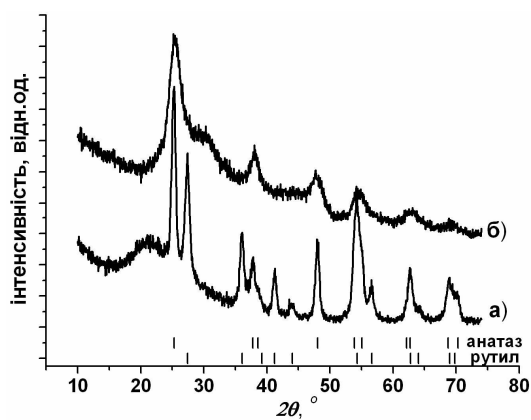


Рис. 1. Рентгенограми недопованих зразків, отриманих без (а) та із (б) застосуванням розчину  $Na_2SO_4$  як додаткового прекурсора

Структурні параметри рентгенокристалічних фаз недопованого  $TiO_2$  та композитів  $TiO_2/V_2O_5$ ,  $TiO_2/MnO_2$ ,  $TiO_2/Cr_2O_3$  з вмістом домішки 3 мас.%, отриманих без присутності  $Na_2SO_4$ .

	Рутил				Анараз			
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	вміст,	$\langle D \rangle$ , нм	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	вміст, %	$\langle D \rangle$ , нм
$TiO_2$ (без $Na_2SO_4$ )	4,601± 0,001	2,963± 0,001	35,0± 3,0	8,5	3,7891± 0,0004	9,5323± 0,0024	65,0± 3,0	14,5
$TiO_2/$ 3 мас.% $V_2O_5$	4,613± 0,002	2,956± 0,003	84,0± 2,3	3,4	3,7818± 0,0032	9,4695± 0,01081	16,0± 1,8	3,5
$TiO_2/$ 3 мас.% $Cr_2O_3$	4,610± 0,002	2,952± 0,001	100	5,1	–	–	–	–
$TiO_2/$ 3мас.% $MnO_2$	4,612± 0,001	2,955± 0,001	100	5,0	–	–	–	–
$TiO_2$	4,595 [*]	2,9596 [*]			3,771 [**]	9,430 [**]		

\*[263]; \*\*[333]

Наявність аморфної складової зумовлює ряд проблем при рїтвелдївському аналізі дифракційного профїлю для зразка, одержаного із застосуванням  $Na_2SO_4$ , тому в цьому випадку було зроблено тїльки якїсний фазовий аналіз. Присутність розчину  $Na_2SO_4$  в реакційній сумїші, окрім змін фазового складу зразка, веде до збільшення величини питомої поверхнї отриманих матерїалїв з  $152 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $328 \text{ м}^2/\text{г}$ . Таким чином, присутність  $Na_2SO_4$  сприяє кристалїзацїї анатазу й блокує фазовий перехїд анатаз/рутил. Подїбний результат було отримано авторами робїт [3] та [4], де вивчався вплив йонного складу реакційного розчину пїд час гїдротермального синтезу нанодисперсного  $TiO_2$  на фазовий склад і морфологїю матерїалу. Опїраючись на висвітлений в роздїлі 3 механїзм перебїгу гїдролїзу  $TiCl_4$ , можна запропонувати таку модель, що пояснюватиме отриманї експериментальнї результати. При гїдролїзі для застосованих температур та концентрацїй  $TiCl_4$  стабїльною формою є мономери  $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$  з можливістю утворення дїмерїв типу  $[Ti_2O(OH)_{10-p}(OH_2)_p]^{2+}$  ( $p = 6-10$ ). Початок реакцїї конденсацїї визначається значеннями  $pH$  реакційного середовища та концентрацією додаткових (домїшкових) йонїв. Значення  $pH$ , при якому розпочинає зародкоутворення у цьому випадку регулювалося введенням 30-процентного водного розчину  $NaOH$ . У процесї формування зародка мономери утворюють гїдроконплєкси рїзного типу шляхом об'єднання через екваторїальнї чи вершиннї йони кисню. Нуклеацїя певного полїморфа дїоксиду титану визначатиметься на цьому етапї просторовою локалїзацією гїдроксилїв у взаємодїючих гїдроконплєксах. Присутність у реакційному розчинї кислот збільшує ймовїрність протонїзацїї поверхневих  $Ti-OH$ -груп та утворення  $Ti-OH_2^+$ . Протонована поверхня легко взаємодїє з  $-OH$ -групами їнших октаедрїв  $TiO_6$  з утворенням зв'язкїв  $Ti-O-Ti$  та формуванням молекули  $H_2O$ . Процес протонїзацїї відбувається на площинах граней координаційних октаедрїв і, як результат, термодинамічно вигїдним стає формування анатазної фазы  $TiO_2$ .

Наявнї в реакційному середовищі сульфогрупи  $SO_4^{2-}$  формуватимуть мїстковї бїдентатнї конплєкси з йонами кисню саме екваторїальної площини октаедрїв  $TiO_6$  (рис. 2), зменшуючи ймовїрність оляцїйного об'єднання координаційних октаедрїв із спїльним екваторїальним ребром, що збільшуватиме вїрогїдність утворення зародка фазы анатазу.

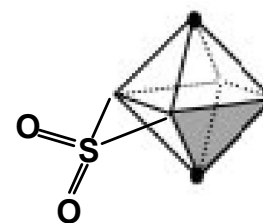


Рис. 2. Схема формування мїсткового бїдентатного конплєксу сульфогрупа  $SO_4^{2-}$ /мономер  $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$

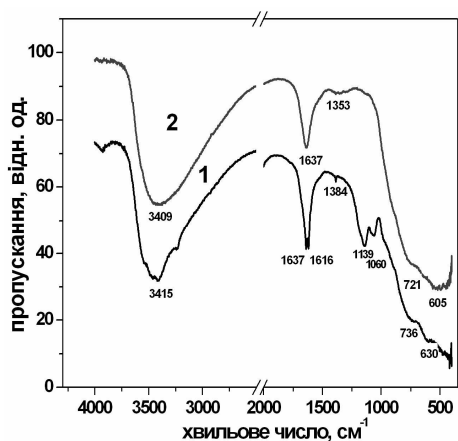


Рис. 3. ІЧ-спектри зразків  $TiO_2$ , отриманих без (1) та з (2) застосуванням  $Na_2SO_4$  як додаткового прекурсора

Згідно з даними роботи [6], смугу з максимумом при  $1139\text{ cm}^{-1}$  також можна поставити у відповідність із сорбованими на поверхні матеріалу бідентатними сульфатними йонами, координуваними з  $Ti^{4+}$ . Вузкий адсорбційний пік при  $1384\text{ cm}^{-1}$  відповідає коливанням зв'язків  $S=O$ , причому координація  $S=O-H$  малоімовірна, оскільки за цієї умови максимум смуги поглинання зміщується в довгохвильову область до  $1325\text{ cm}^{-1}$ . У нашому випадку можливим є формування зв'язків типу  $(TiO)_3-S=O$  та  $(TiO)_2-SO_2$ . Характерними особливостями отриманих спектрів є широкі смуги поглинання в околі  $3200$  та  $1620\text{ cm}^{-1}$ , які відповідають коливним модам зв'язку  $O-H$  гідроксильних груп та сорбованих форм  $H_2O$ ; ці смуги типові для ІЧ-спектрів оксидів з розвиненою поверхнею і є свідченням наявності зв'язаної на поверхні матеріалу води.

Відповідно до даних [7], характеристичні смуги спектра поглинання для анатазу з'являються при  $150, 399, 467, 522, 595$  та  $646\text{ cm}^{-1}$ , однак низька роздільна здатність приладу в області  $400-700\text{ cm}^{-1}$ , не дозволила їх виявити.

### III. Структурні та морфологічні характеристики комбінованих наноматеріалів $TiO_2/V_2O_5$ , $TiO_2/Cr_2O_3$ , $TiO_2/MnO_2$ з вмістом домішки 3 мас.%, отриманих без присутності $Na_2SO_4$ в реакційній суміші

На другому етапі роботи здійснювалося отримання комбінованих наноматеріалів  $TiO_2/V_2O_5$ ,  $TiO_2/Cr_2O_3$ ,  $TiO_2/MnO_2$  з вмістом домішки 3 мас.% без наявності в реакційній суміші  $Na_2SO_4$ . Результати рентгеноструктурних досліджень для отриманих систем зображено на рис. 5. За даних умов рентгенокристалічні хромо-, ванадіє- чи манганвмісні оксидні фази не формуються. Присутність рентгенокристалічного анатазу в отриманих системах виявлено тільки для комбінованого наноматеріалу  $TiO_2/3\text{ мас.}\% V_2O_5$ , у той час, як матеріали  $TiO_2/3\text{ мас.}\% Cr_2O_3$  та  $TiO_2/3\text{ мас.}\% MnO_2$  являють собою рутил.

Пропонована модель підтверджується даними ІЧ-спектроскопії. Для зразків, синтезованих із застосуванням розчину  $Na_2SO_4$  як додаткового прекурсора, виявлено додаткові смуги поглинання в області  $1000-1400\text{ cm}^{-1}$  (рис. 3), що пояснюється наявністю сульфогруп, хемосорбованих на поверхні наночастинок  $TiO_2$ . Цей результат повністю узгоджується з даними роботи [5]. Обидва можливих варіанти іммобілізації (рис. 4) володіють однаковою точковою симетрією (група  $C_{2v}$ ).

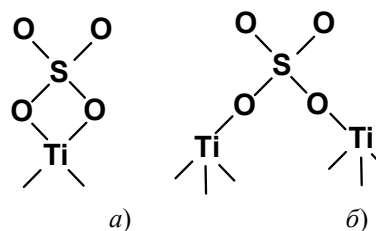


Рис. 4. Варіанти іммобілізації сульфатних груп на поверхні частинок  $TiO_2$ : хелатний (а) та містковий бідентатний (б) комплекси

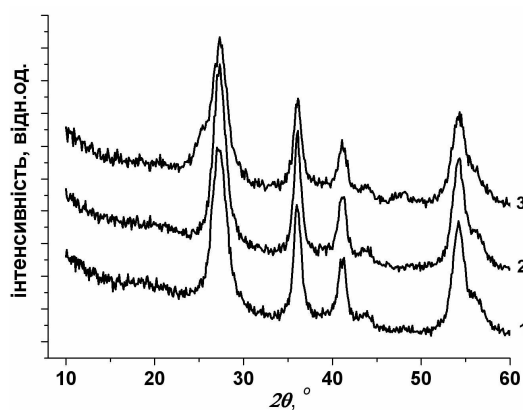


Рис. 5. Рентгенограми отриманих без  $Na_2SO_4$  матеріалів  $TiO_2/3\text{ мас.}\% V_2O_5$  (1),  $TiO_2/3\text{ мас.}\% MnO_2$  (2),  $TiO_2/3\text{ мас.}\% Cr_2O_3$  (3)

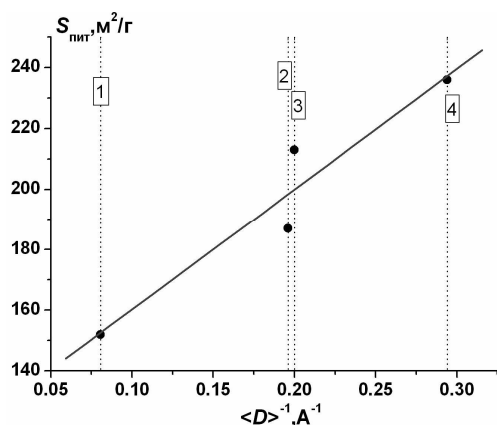


Рис. 6. Взаємозв'язок між питомою поверхнею та середнім розміром ОКР рентгенокристалічних фаз недопованого  $TiO_2$  (1) та  $TiO_2/MnO_2$  (2),  $TiO_2/Cr_2O_3$  (3),  $TiO_2/V_2O_5$  (4) з вмістом домішки 3 мас.%, отриманих без  $Na_2SO_4$

3 мас.%  $Cr_2O_3$ , розраховані методом низькотемпературної адсорбції азоту, становлять відповідно 236, 213 та 187  $m^2/g$ . Цей результат узгоджується з даними рентгеноструктурного аналізу про середні розміри ОКР для цих матеріалів. Питома поверхня матеріалу обернено пропорційна лінійним розмірам його частинок, які в зазначеному випадку є полікристалічними агломератами. Кореляцію між цими параметрами було зафіксовано експериментально (рис. 6).

Ізотерми адсорбції азоту, отримані для даних матеріалів (рис. 7), відносяться до типу IV за класифікацією IUPAC [9]. Їх характерною особливістю є наявність петлі гістерезису, пов'язаної з капілярною конденсацією сорбенту в мезопорах. Тип гістерезису на ізотермах відображає хід багатшарової адсорбції, а потім десорбції, яка залежить від структурних особливостей матеріалу.

Цікавим є той факт, що при зафіксованій різниці у величинах питомої поверхні комбінованих наноматеріалів з різним типом допуючого компонента ( $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MnO_2$ ) розподіл пор за розмірами (РПР) для всіх зразків даної системи характеризується максимумом при  $R \approx 2,5$  нм, причому радіус до 90% пор лежить у межах 2–6 нм (рис. 8). Більш суттєвою є різниця в РПР в області широких пор при  $R > 10$  нм між  $TiO_2/V_2O_5$ ,  $TiO_2/Cr_2O_3$  та  $TiO_2/MnO_2$ , оскільки останній є порівняно більш пористим, про що свідчить форма його ізотерми з пологим підйомом та широкою петлею гістерезису.

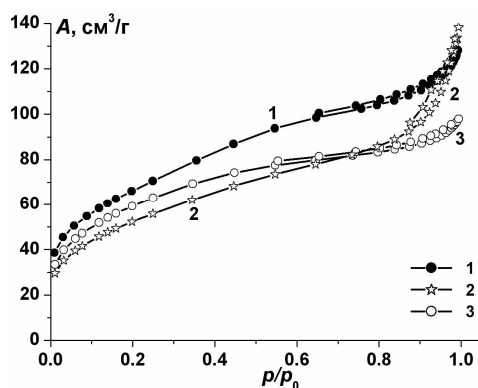


Рис. 7. Ізотерми адсорбції азоту матеріалів  $TiO_2/3$  мас.%  $V_2O_5$  (1),  $TiO_2/3$  мас.%  $MnO_2$  (2) та  $TiO_2/3$  мас.%  $Cr_2O_3$  (3), отриманих без  $Na_2SO_4$

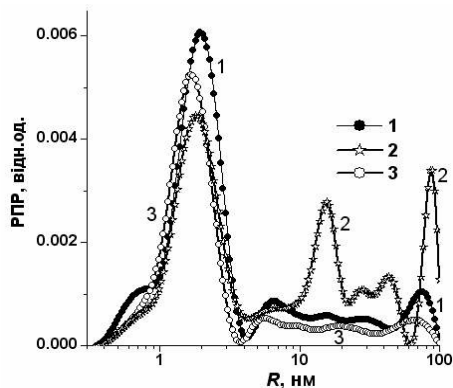


Рис. 8. Розподіл пор за розмірами для матеріалів  $TiO_2/3$  мас.%  $V_2O_5$  (1),  $TiO_2/3$  мас.%  $MnO_2$  (2),  $TiO_2/3$  мас.%  $Cr_2O_3$  (3)

Електронно-мікроскопічні дослідження матеріалів цієї серії підтверджують результати вимірювань питомої поверхні про максимальну розвиненість поверхні системи  $TiO_2/V_2O_5$  та мінімальну –  $TiO_2/Cr_2O_3$  (рис. 9). Для всіх систем розміри агломератів становлять близько 1  $\mu m$  (рис. 9).

Системи  $TiO_2/3$  мас.%  $V_2O_5$  та  $TiO_2/3$  мас.%  $Cr_2O_3$  вивчалися методом ІЧ-спектроскопії (рис. 10). Особливостями ІЧ-спектрів обох цих систем з вмістом домішки 3 мас.%, як і для недопованих зразків, є смуги поглинання в околі 3200 та 1620  $cm^{-1}$ , що вказує на присутність сорбованих  $OH$ -груп та недисоційованих молекул  $H_2O$ .

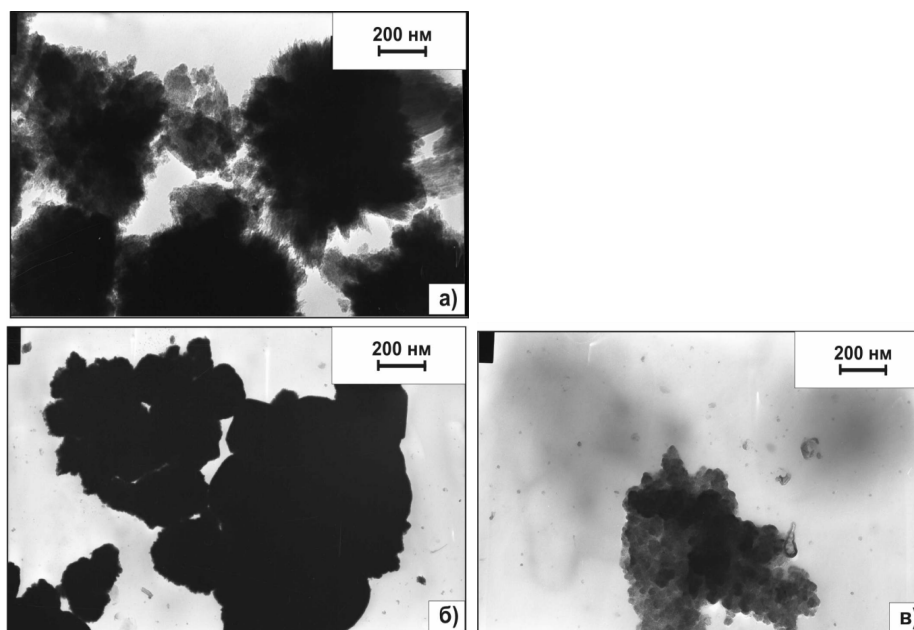


Рис. 9. Електронно-мікроскопічні зображення частинок матеріалів  $TiO_2/3 \text{ мас.}\%V_2O_5$  (а),  $TiO_2/3 \text{ мас.}\%MnO_2$  (б),  $TiO_2/3 \text{ мас.}\%Cr_2O_3$ (в)

Смугу з максимумом при  $1539 \text{ см}^{-1}$  можна зіставити з резонансним поглинанням молекулами хемосорбованих монодентатних карбонатів. Згідно з [10], слабкі максимуми поглинання при  $1417\text{--}1418 \text{ см}^{-1}$  відповідають коливним модам груп  $COO^-$ . Характеристичні смуги спектрів поглинання для анатазу та рутилу в довгохвильовій області не ідентифікуються, що зумовлюється слабкою кристалічністю зразків.

На основі даних раман-спектроскопії (рис. 11) за зміною положенням піку, який відповідає моді

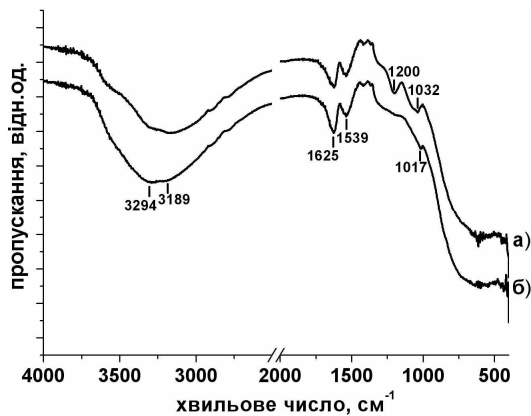


Рис. 10. ІЧ-спектри комбінованих наноматеріалів  $TiO_2/3 \text{ мас.}\%V_2O_5$  (а),  $TiO_2/3 \text{ мас.}\%Cr_2O_3$  (б)

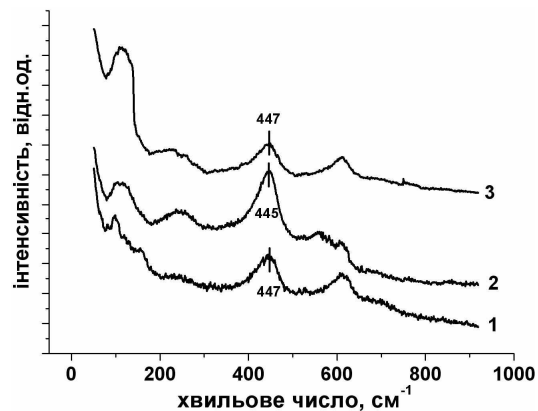


Рис. 11. Раман-спектри матеріалів  $TiO_2/3 \text{ мас.}\%V_2O_5$  (1),  $TiO_2/3 \text{ мас.}\%MnO_2$  (2),  $TiO_2/3 \text{ мас.}\%Cr_2O_3$  (3)

$E_g(2)$ , встановлено, що незалежно від типу домішки для матеріалів  $TiO_2/V_2O_5$ ,  $TiO_2/MnO_2$  та  $TiO_2/Cr_2O_3$ , отриманих без наявності в реакційній суміші  $Na_2SO_4$ , характерним є те, що стехіометричне відношення атомних вмістів кисень/титан відповідає стехіометрії. Водночас слід відмітити, що малі розміри ОКР для цих зразків зумовлюють порівняно нижчу якість їх раман-спектрів. Додатковий вплив, очевидно, чинять і наявні в матеріалі домішки.

#### IV. Комбіновані наноматеріали $TiO_2/V_2O_5$ , $TiO_2/Cr_2O_3$ , $TiO_2/MnO_2$ , отримані за умови наявності $Na_2SO_4$ у реакційній суміші

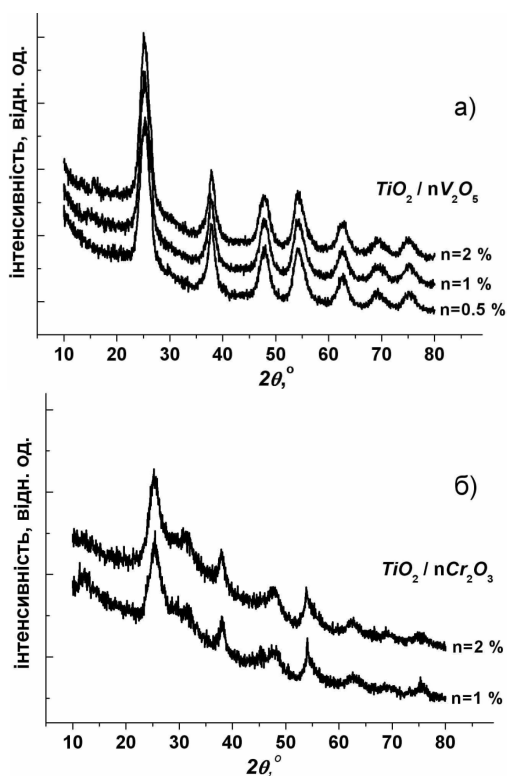


Рис. 12. Рентгенограми наноматеріалів  $TiO_2/nV_2O_5$  (а) та  $TiO_2/nCr_2O_3$  (б), отриманих за умови наявності  $Na_2SO_4$  в реакційній суміші

розмірами. Для зразків системи  $TiO_2/nV_2O_5$  (рис. 12, а) зафіксовано лінійне зростання обох параметрів кристалічної ґратки зі збільшенням ступеня допування. Отримані значення середніх розмірів ОКР для зазначеної системи однакові в межах похибки незалежно від величини  $n$  і становлять 2,9–3,0 нм з тенденцією до зростання функції  $\langle D \rangle(n)$ . Виявлено напружений стан частинок матеріалу, причому домінуючими є деформації стиску, величина яких зменшується зі збільшенням ступеня допування.

Хоча структурні характеристики зразків  $TiO_2/nV_2O_5$  ( $n = 0,5; 1; 2$  мас.%) близькі, проте, відповідно до прямих спостережень (рис. 13), їх морфологія відрізняється. У той час як зразки з вмістом  $V_2O_5$  відповідно 0,5 та 2 мас.% відзначаються щільною компактифікацією частинок (рис. 13, а та в), матеріал з  $n = 1$  мас.% є порівняно більш пористим (рис. 13, б). У випадку системи  $TiO_2/nCr_2O_3$  ступінь агломерації частинок матеріалу з ступенем допування  $n = 1$  мас.% є порівняно вищим, в той час як рентгенодифрактограми, отримані для обох зразків, допованих хромом, є близькими (рис. 14, а та б).

ІЧ-спектри зразків систем  $TiO_2/nV_2O_5$  та  $TiO_2/nCr_2O_3$  ( $n = 1$  та 2 мас.%) (рис. 15) також

На наступному етапі тестувався вплив наявності розчину  $Na_2SO_4$  в реакційній суміші на фазовий склад та морфологію комбінованих матеріалів  $TiO_2/nV_2O_5$  ( $n = 0,5; 1; 2$  мас.%) та  $TiO_2/nCr_2O_3$  ( $n = 1; 2$  мас.%) при аналогічних інших умовах синтезу. Результати рентгеноструктурних досліджень цих систем наведено на рис. 12.

Як і в попередньому випадку, ванадій- та хромовмісних кристалічних оксидних фаз не виявлено й для всіх зразків обох систем єдиною рентгенокристалічною фазою є анатаз.

Головною особливістю системи  $TiO_2/nCr_2O_3$  є присутність у зразках аморфної складової, яка унеможливує рітвельдівський аналіз та розрахунок структурних характеристик матеріалу. Можна зробити висновок про зменшення середніх розмірів ОКР для цієї системи порівняно із системою  $TiO_2/nV_2O_5$ . Форма дифракційних рефлексів для системи  $TiO_2/nCr_2O_3$  (рис. 12, б) свідчить про те, що частинки матеріалу характеризуються значним розкидом за

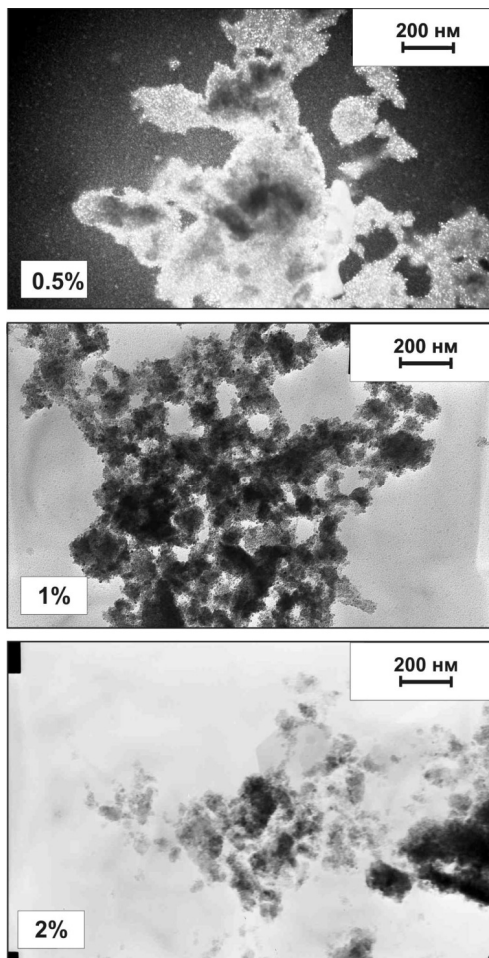


Рис. 13. Електронно-мікроскопічні зображення частинок матеріалів  $TiO_2/nV_2O_5$  ( $n = 0,5; 1; 2$  мас.%), отриманих при наявності  $Na_2SO_4$  в реакційній суміші

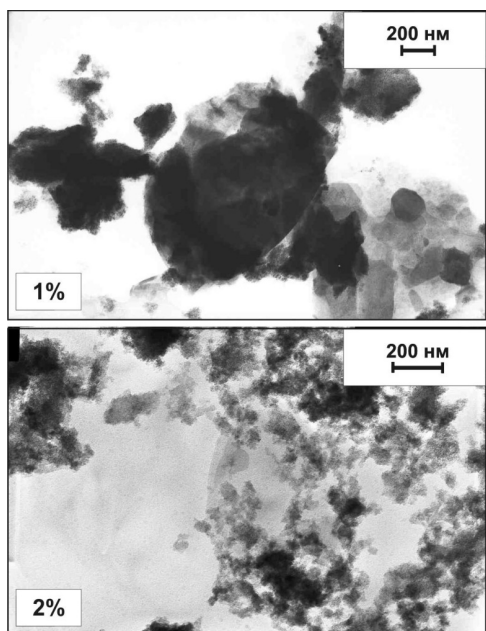


Рис. 14. Електронно-мікроскопічні зображення частинок матеріалів  $TiO_2/nCr_2O_3$  ( $n = 1; 2$  мас.%), отриманих при наявності  $Na_2SO_4$  в реакційній суміші

характеризуються наявністю широких смуг поглинання в околі  $3400$  та  $1620\text{ см}^{-1}$ , що, згідно з даними [11] однозначно відповідає коливанням зв'язків у гідроксильних групах  $-OH$ , сорбованих на поверхні матеріалу, та присутності в порах молекул  $H_2O$ .

Іншою типом особливістю є наявність смуги на  $1384\text{ см}^{-1}$ , відносна інтенсивність якої найбільша для зразка  $TiO_2$  2% мас.  $Cr_2O_3$ . Ця смуга пов'язана з асиметричними коливними модами ковалентного зв'язку  $S=O$  в сульфогрупах, сорбованих  $SO_4^{2-}$ . У роботі [12], де вивчалися нанокласти  $V_2O_5-nTiO_2$  ( $n = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ ), показано, що характерні смуги поглинання для фази  $V_2O_5$  знаходяться на  $985-1015\text{ см}^{-1}$  (коливні моди зв'язку  $V=O$ ) та  $800\text{ см}^{-1}$  (коливання зв'язків  $O-V=O$ ). Відсутність цих смуг у спектрах ванадієвмісних зразків свідчить про те, що утворення рентгеноаморфних оксидних ванадієвмісних фаз, інкапсульованих у матрицю  $TiO_2$  при синтезі зразків, не відбувається.

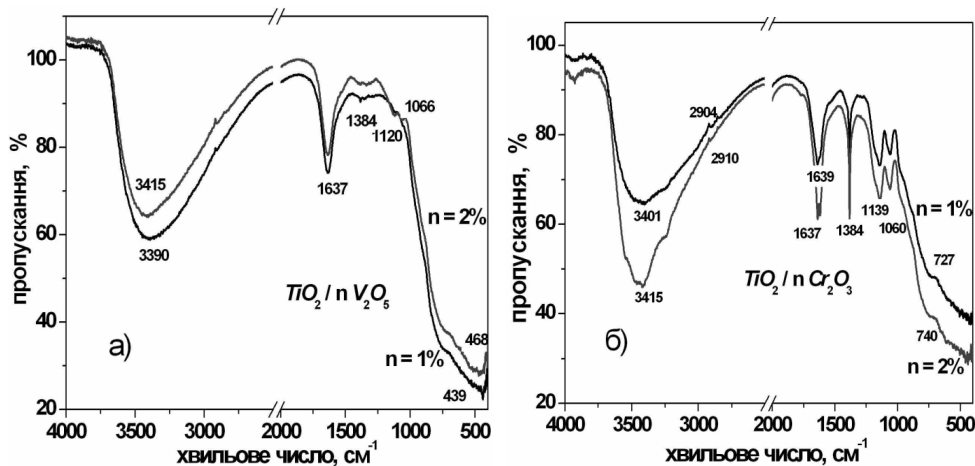


Рис. 15. ІЧ спектри пропускання комбінованих матеріалів  $TiO_2/nV_2O_5$  (а) та  $TiO_2/nCr_2O_3$  (б),  $n = 1$  та 2 мас.%

## V. Катодні матеріали ЛДС на основі систем $TiO_2/V_2O_5$ та $TiO_2/Cr_2O_3$

При підготовці катодної композиції ЛДС застосовувалася описана вище методика. Розряд відбувався в гальваностатичних умовах при величині  $20\text{ мкА}$ . Розрядні криві ЛДС з катодами на основі матеріалів  $TiO_2/nV_2O_5$  ( $n = 0,5; 1; 2$  мас.%) зображено на рис. 16. Як видно, вміст допуючого компонента прямо впливає на хід розрядної кривої та величину питомих ємності й потужності ЛДС. Максимальне значення питомих енергетичних характеристик зафіксовано у випадку застосування як основи катода матеріалу  $TiO_2/V_2O_5$ , у якому вміст  $V_2O_5$  становить 1 мас.%. Очевидно, цей факт є відображенням зафіксованих відмінностей у морфології матеріалів  $TiO_2/nV_2O_5$  та пористої структури зразка  $TiO_2/V_2O_5$ . Важливо, що, згідно з даними ІЧ-спектроскопії, вміст сорбованих гідроксилів і недисоційованої води для матеріалів з  $n = 1$  та 2 мас.% є практично однаковим, тому він не має визначального впливу на величини питомої потужності ЛДС з катодами на їх основі.



Розрядна крива, отримана за аналогічних умов експерименту для випадку ЛДС з катодом на основі матеріалу  $TiO_2/1 \text{ мас.}\% Cr_2O_3$ , загалом схожа на описані вище, проте можна відмітити порівняно слабший спад потенціалу на початковому етапі процесу інтеркаляції з досягненням, однак, близького значення величини питомої потужності (рис. 17).

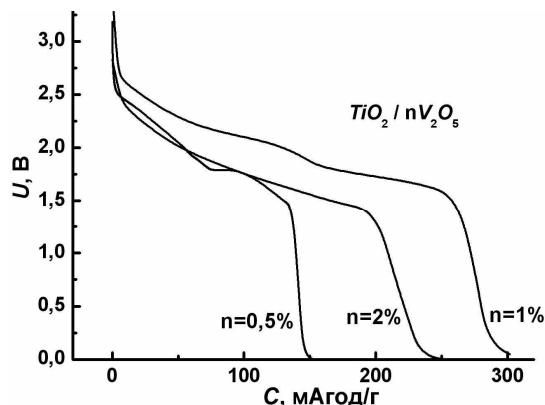


Рис. 16. Розрядні криві ЛДС з катодами на основі матеріалів  $TiO_2/nV_2O_5$  ( $n = 0,5; 1; 2$  мас.%), отриманих за присутності  $Na_2SO_4$

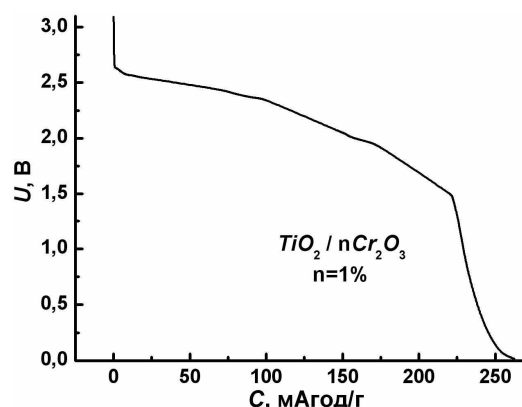


Рис. 17. Розрядна крива ЛДС з катодом на основі  $TiO_2/nCr_2O_3$  ( $n = 1$  мас.%), отриманого за умови наявності  $Na_2SO_4$  в реакційній суміші

## VI. Отримання комбінованих наноматеріалів $TiO_2/Fe_2O_3$ за умови відсутності $Na_2SO_4$ в реакційній суміші (система K1)

Синтез системи  $TiO_2/Fe_2O_3$  відбувався за схемою, аналогічною до застосованої при отриманні інших комбінованих наноматеріалів. Гідроліз тетраклориду титану ініціювався соляною кислотою (36-процентний водний розчин  $HCl$ ). Температура реакційного середовища витримувалася на рівні  $0 \pm 3^\circ C$  зі допомогою льодяної бані. На першому етапі процесу одержували розчин оксидхлориду титану  $TiOCl_2$  у соляній кислоті ( $pH \approx 0$ ), який розбавлявся дистильованою водою. Продовжувалося вивчення впливу 5-процентного розчину  $Na_2SO_4$  на перебіг процесу гідролізу. Для отримання системи  $TiO_2/Fe_2O_3$  як додатковий прекурсор застосовувався  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  у співвідношеннях, необхідних для отримання заданого складу матеріалу. Коагуляція золю електролітично стимулювалася введенням 30-процентного водного розчину  $NaOH$  до досягнення значень  $pH = 7$ , після чого він витримувався при кімнатній температурі впродовж 8 годин. Декантований матеріал витримувався в термостаті при заданій температурі протягом 4 діб. Після осадження твердої фази суспензію наночастинок кількаразово промивали дистильованою водою до відсутності в ній іонів  $Na^+$  та  $Cl^-$ . Синтезований матеріал досліджувався як безпосередньо після просушування, так і після термообробки при різних температурах. Умови отримання залізовмісних зразків узагальнено в табл. 2.

Таблиця 2

Умови синтезу систем зразків нанодисперсного рутилу

№ системи	Прекурсор №1	Прекурсор №2	Прекурсор №3	Регулятор pH	Температура, °C	pH після реакції	Витримка гелю	
							Температура, °C	Час, год
K1	$TiOCl_2$	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	—	$NaOH$	40	7,0	40	100
K2			$Na_2SO_4$		20		24	
K3					60		24	

## VII. Структурні та фазові особливості комбінованих наноматеріалів $TiO_2/Fe_2O_3$ без присутності $Na_2SO_4$ (система K1)

При синтезі матеріалів серії K1 гідроліз відбувався без присутності розчину  $Na_2SO_4$  (табл. 2). Виявлено, що масова концентрація  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  в реакційному середовищі визначатиме

співвідношення рентгенокристалічних фаз рутилу та анатазу в матеріалі  $TiO_2/Fe_2O_3$ . За відсутності домішки отриманий матеріал являв собою монофазну рутильну поліморфну модифікацію  $TiO_2$  (рис. 18, а). Зі збільшенням ступеня допування монофазність порушується. При вмісті 0,5 мас.%  $Fe_2O_3$  в матеріалі фіксується поява 2–4 мол.% анатазу  $TiO_2$  (рис. 18, б). При збільшенні відносного вмісту домішки відбувається подальше немонотонне зростання вмісту анатазної модифікації  $TiO_2$  і зменшення вмісту рутилу  $TiO_2$  (рис. 18, в–е), причому можна зазначити немонотонний характер цього процесу (рис. 19), але й впливає на його дисперсність, яка зростає при збільшенні вмісту йонів заліза в системі.

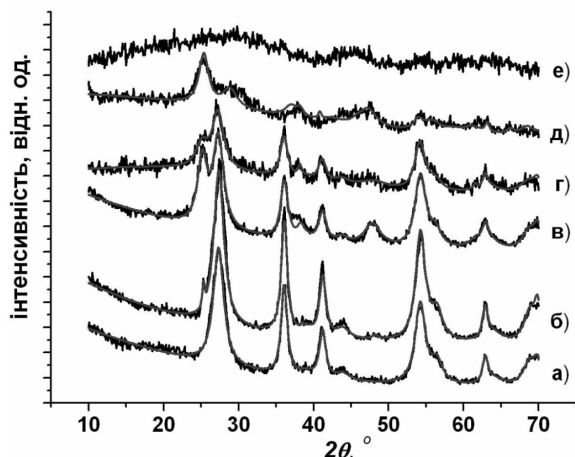


Рис. 18. Рентгенодифрактограми матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  отриманих без присутності  $Na_2SO_4$  в реакційному середовищі (серія 1): вихідного (а) та допованого при  $n$ , що дорівнює 0,5 (б); 2 (в); 5 (г); 10 (д) та 20 (е) мас.%

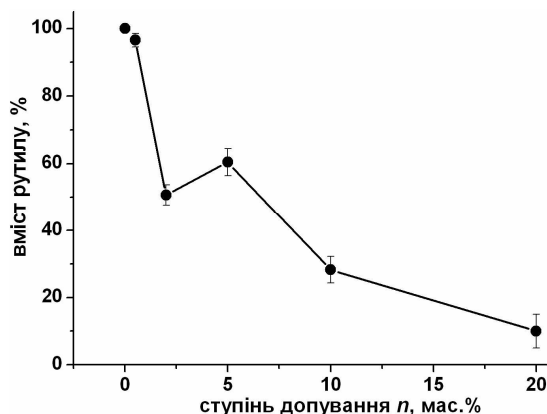


Рис. 19. Вміст рутилу в матеріалі  $TiO_2/nFe_2O_3$  (система К1) як функція ступеня допування  $n$

Залізовмісних рентгенокристалічних фаз не виявлено для всіх зразків цієї серії. Аналогічний результат отримано в роботі [13], де наночастинки  $TiO_2$ , допованого залізом та хромом, отримувалися методом золь-гель синтезу з використанням як прекурсорів ізопропоксиду титану  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$  та солей  $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  і  $Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . Збільшення вмісту рутилу для випадку матеріалу  $TiO_2/5$  мас.%  $Fe_2O_3$  не може вважатися закономірністю і, ймовірно, пов'язане з впливом випадкових чинників на перебіг гідролізу вихідних прекурсорів та процес нуклеації.

Таким чином, прямим результатом допування стає переведення системи в термодинамічно метастабільний стан, релаксація якого супроводжується фазовими трансформаціями в системі. Залежність фазового складу від вмісту йонів заліза відзначалася в ряді робіт. Зокрема, авторами [14] для  $TiO_2$ , допованого залізом у діапазоні 0–30 ат.%, виявлена залежність вмісту фази брукіту від ступеня допування. Матеріал отримувався методом гідротермального синтезу на основі  $TiCl_4$  та  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  з регулюванням величини  $pH$  реакційного середовища за допомогою розчину  $KOH$ . Сліди залізовмісних фаз ( $Fe_2O_3$ ) спостерігалися тільки при вмісті заліза, який перевищував 20 ат.%. Відзначалася залежність співвідношення анатаз/брукіт від величини  $pH$  реакційного середовища. У роботі [13] повідомляється про інгібуючу дію йонів  $SO_4^{2-}$  на фазовий перехід анатаз  $\rightarrow$  рутил (енергія активації близько 90 ккал/моль) в матеріалі, отриманому шляхом гідролізу  $Ti(SO_4)_2$ . Аналогічні результати отримано авторами [15] та [4], якими вивчався вплив складу реакційного розчину під час гідротермального синтезу нанодисперсного  $TiO_2$  на фазовий стан та морфологію матеріалу, причому відзначається інгібуючий вплив на реакцію фазового переходу хлоридів і фторидів. Прискорення реакції переходу анатаз  $\rightarrow$  рутил спостерігалося в роботі [16] в присутності  $CuO$  (вміст 1 мол.%) у воднево-азотній атмосфері. Припускалося, що водень допомагає перебігу реакції відновлення  $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$ , яка супроводжується появою аніонних вакансій. У роботі [17] зафіксовано зниження температури фазового переходу анатаз  $\rightarrow$  рутил в отриманому методом співосадження  $TiO_2$  при зростанні вмісту  $NiO$  та  $Fe_2O_3$  (10 мол.%); енергія активації процесу становила 11–22 ккал/моль. Зменшення сталої ґратки  $TiO_2$  при ізоморфному заміщенні йонів  $Ti^{4+}$  (радіус 0,064 нм) йонами  $Ag^{2+}$  (радіус 0,126 нм) в роботі [18] також інтерпретувалося як наслідок появи кисневих вакансій. Можна зробити проміжний висновок про те, що за умов, які сприяють збільшенню концентрації кисневих вакансій, спостерігається прискорення реакції фазового переходу, в той час як наявність вкорінених

йонів сповільнює її. Заміщення йонів титану дво- ( $Cu^{2+}$ ) чи тривалентними ( $Fe^{3+}$ ) йонами, сприяючи утворенню кисневих вакансій, знижує енергію активації переходу. Обірвані зв'язки  $Ti-O$  призводять до появи спотворених координаційних октаедрів у тетрагональній структурі анатазу, що проявляється в збільшенні густини матеріалу, зменшенні об'єму елементарної комірки, появи механічних напруг та зменшення питомої поверхні. Наведені вище дані стосуються в більшості випадків мікрокристалічних матеріалів, у той час як розміри частинок  $TiO_2$  визначають кінетику процесу фазового переходу анатаз/рутил [19]. Загальна тенденція полягає в зниженні ймовірності перебігу реакції переходу при зменшенні лінійних розмірів частинок анатазу.

При зростанні відносного вмісту йонів заліза в матеріалі спостерігається тенденція до збільшення ширини дифракційних максимумів, що передбачає зменшення середніх розмірів ОКР, із зростанням ступеня допування. При вмісті 20 мас.% заліза матеріал стає рентгеноаморфним (рис. 18). Схожий результат спостерігався авторами [20] для випадку  $TiO_2$ , отриманого методом сумісного гідролізу ізопропоксиду титану та ацетату заліза з наступним прожарюванням при температурах 420–800°C, збільшення вмісту  $Fe$  від 1 до 15 ат.% викликало зростання відносного вмісту фази анатазу й величини питомої поверхні матеріалу (для температур відпалу 500°C і 580°C) при одночасному зменшенні середніх розмірів частинок домінантної фази. Зменшення розміру частинок матеріалу при збільшенні відношення  $Fe/Ti$  в наноккомпозиті  $TiO_2/Fe$  відзначалося також у роботах [21, 22].

Збільшення величини питомої поверхні наночастинок допованого залізом  $TiO_2$  (золь-гель синтез з розчину  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4/Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) за умови монофазного складу (анатаз) системи зафіксовано в роботі [23]. На противагу цьому авторами [24] виявлено тенденцію до зниження питомої поверхні при допуванні  $TiO_2$  йонами  $Fe^{3+}$ .

Встановлено, що розміри ОКР для рутильної фази отриманого матеріалу, розраховані із застосуванням методики [25], до ступеня допування 5 мас.% не змінюються і становлять 5,0–5,1 нм. Аналогічний результат для розміру ОКР (4,8–4,9 нм) отримано при використанні формули Шерера

$$\langle D \rangle = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\lambda = 0,15405 \text{ нм} - \text{довжина хвилі } Cu_{K\alpha} \text{ рентгенівського випромінювання, } \beta \text{ (рад)} -$$

повна ширина на піввисоті дифракційного рефлекса,  $\theta$  – кут Брега). Для зразків із  $n$ , що дорівнює рівним 2 та 5 мас.%, розмір ОКР для фази анатазу становить 4,9–5,1 нм при застосуванні обох методів розрахунку. При вмісті  $Fe_2O_3$  10 мас.% розмір ОКР складає 2,4–2,5 нм для рутилу та 3,2–3,8 нм для анатазу.

Ймовірність утворення зародків рутилу при даній температурі залежить від ряду взаємопов'язаних факторів. У першу чергу, важливою є величина енергії фазового переходу, яка розраховується як різниця значень  $\Delta G_{a \rightarrow p}(r_a, r_p)$  вільних енергій термодинамічно стабільних при даній температурі з фазової точки зору частинок матеріалу певного радіуса  $r$  та фазового складу. Іншими чинниками є величина енергії  $G_{нов}(r_p)$  формування поверхні розділу між зародком нової фази (рутил) та матрицею (анатаз), вклад  $\Delta G_{напр}(r_p)$ , який визначається величиною механічних напруг, що виникають у системі при формуванні ядер нової фази, а також енергія  $G_{неп}(r_p)$ , необхідна для переходу атома матриці через границю розділу фаз. Залежність цих факторів від лінійних розмірів частинок матриці неодноразово підтверджувалася експериментально [20]. Усі ці чинники, крім того, прямо залежать від наявності домішок, причому можна по-різному розглядати вплив аніонів кислотних залишків, наявних у реакційному середовищі при синтезі матеріалу й катіонів металів, інкорпорованих у його кристалічну структуру.

Для рутилу теоретичне значення поверхневої енергії становить 1,4–1,5 Дж/моль. Згідно з [24], експериментальні значення поверхневої енергії для рутилу та анатазу дорівнюють  $2,2 \pm 0,2$  Дж/м<sup>2</sup> та  $0,4 \pm 0,1$  Дж/м<sup>2</sup> відповідно; енергія фазового переходу анатаз-рутил становить  $2,6 \pm 0,4$  кДж/моль. Таким чином, ймовірність переходу анатаз-рутил зменшується зі зменшенням розміру кристалітів анатазу. У роботі [11], проте, зафіксовано протилежний результат, який був інтерпретований як наслідок виникнення механічних напруг при формуванні зародків рутилу, молярний об'єм якого приблизно на 10% менший, ніж в анатазу. Енергія пружної деформації кристалічної ґратки зародка

визначається лапласівським тиском на поверхню частинки  $\Delta p = \frac{2\gamma}{r_p}$ , тобто радіусом  $r_p$  зародка та величиною поверхневого натягу матеріалу  $\gamma$ . При фазовому переході лінійні розміри частинок матеріалу зменшуються, що відповідає збільшенню величини механічних напруг. Отже, енергія пружних

деформацій у матеріалі  $\Delta G_{нарп}(r_p) \sim 1/r_p$  зростає обернено пропорційно до розмірів частинок нової фази (рутилу).

У ряді робіт, зокрема [25], експериментально зафіксовано початок формування зародків фази рутилу саме на поверхні частинок анатазу. За умови поверхневого типу нуклеації розмір частинок матриці визначатиме число позицій, де потенційно може відбуватися формування зародків нової фази, тобто очікується лінійна залежність між ймовірністю фазового переходу і, відповідно, вмістом фази рутилу в матеріалі та величиною питомої поверхні його одиниці об'єму  $[m^{-1}]$  за умови фіксованих значень інших умов експерименту.

Лінійний характер залежності величини питомої поверхні матеріалів системи K1 від ступеня допування  $n$  спостерігається тільки для малих значень цього параметра – до 5 мас.%, що зумовлено активізацією агрегатаційних процесів при збільшенні вмісту йонів заліза в матеріалі та зростанням його дисперсності (рис. 20).

Цей фактор визначає хід залежності вмісту фази рутилу в матеріалах K1 від  $r_p^{-1}$ , де  $r_p$  – радіус частинки, розрахований у припущенні їх сферичної форми (рис. 21). Для малих ступенів допування

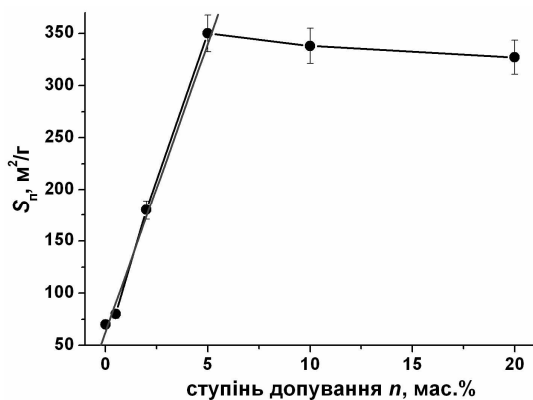


Рис. 20. Залежність питомої поверхні матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  (система K1) від ступеня допування  $n$

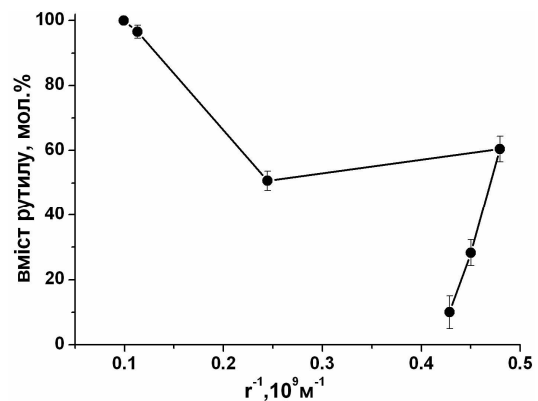


Рис. 21. Залежність вмісту фази рутилу в матеріалах системи K1 від  $r_p^{-1}$  ( $r_p$  – радіус частинок рутилу)

спостерігається її лінійний характер з наступним виходом на насичення, після чого активізація агрегатаційних процесів зумовлює різкий спад вмісту рутилу при спостережуваній мінімальній зміні величини питомої поверхні матеріалу.

Зміна параметрів ґратки рутильної складової матеріалу має немонотонний характер – збільшення для початкового етапу легування і спад при подальшому збільшенні вмісту домішки (рис. 22).

Особливістю ІЧ-спектрів матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  системи K1 (рис. 23) залишаються смуги поглинання в околі 1630 та 3200  $cm^{-1}$ , які відповідають резонансному поглиннанню коливними модами зв'язків  $O-H$  для адсорбованих недисоційованих молекул  $H_2O$  ( $\delta-H_2O$ ) та хемосорбованих струк-

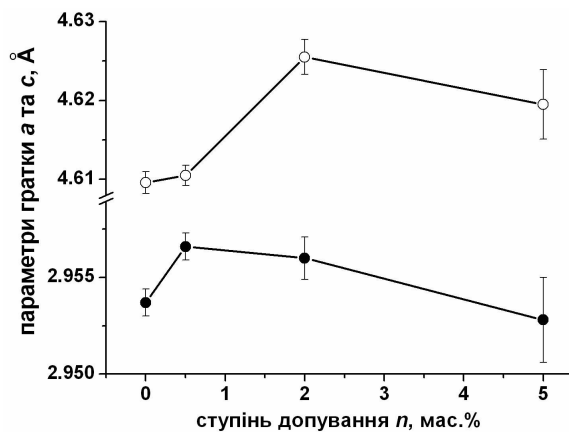


Рис. 22. Параметри ґратки рутильної фази матеріалів системи K1

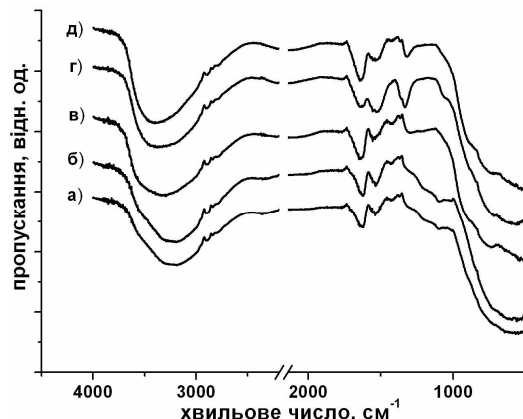


Рис. 23. ІЧ-спектри матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  системи K1 при  $n$ , що дорівнює 0,5(а); 2(б); 5(в); 10(г) та 20 (д) мас.%

турних гідроксильних груп  $OH$  ( $\nu-OH$ ) відповідно [26]. Широка область поглинання модами зв'язків  $O-H$  структурних гідроксильних груп (діапазон  $3000-3750\text{ см}^{-1}$ ) передбачає наявність неперервного спектра резонансних енергій.

Цікавим є факт зміщення максимуму поглинання в цій зоні в короткохвильову область із зростанням ступеня допування, що передбачає зменшення середньої довжини зв'язку  $O-H$ . У спектрах присутні порівняно незначні за інтенсивністю смуги при  $1200\text{ см}^{-1}$  та  $1014\text{ см}^{-1}$ , характерні для рутилу. Наявність йонів заліза в матеріалі призводить до зміщення в короткохвильову область смуги в околі  $1620\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає коливним модам зв'язків  $O-H$  в молекулах води, зв'язаних із хемосорбованими на поверхні  $TiO_2$  гідроксильними водневими зв'язками. При  $n$  рівному 10 та 20 мас.% вона реєструється при  $1645\text{ см}^{-1}$ . У спектрах зразків з високим ступенем допування з'являється смуга в околі  $1321\text{ см}^{-1}$ , зумовлена коливаннями зв'язків  $Ti-O$  в октаедрах  $TiO_6$  структури анатазу.

Результати термогравіметричного аналізу зразків із ступенем допування 5, 10 та 20 мас. % не можуть бути пояснені незначними відмінностями у величині питомої поверхні. Втрата маси є максимальною (20,5%) для зразка з ступенем допування 5 мас.% (рис. 24).

Для зразка  $TiO_2/Fe_2O_3$  з 20 мас.% вмістом  $Fe_2O_3$  немонотонний хід термогравіметричної залежності в інтервалі температур  $400-900^\circ\text{C}$  пояснюється сегрегацією залізозмісних фаз (ймовірно, псевдобрукіту) та фазовими переходами в цій частині системи. Менш вираженим є вплив цих

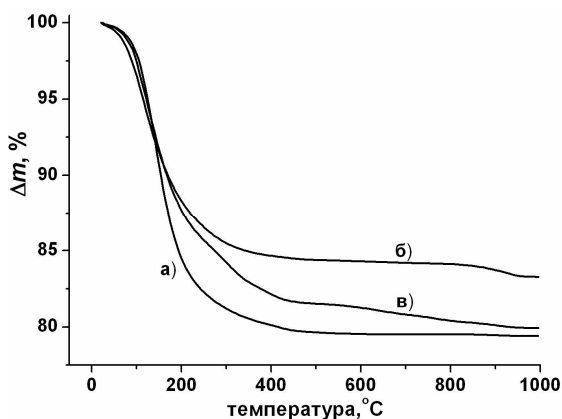


Рис. 24. Термогравіметричні криві матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  системи К1:  $n$  дорівнює 5 (а); 10 (б) та 20 (в) мас.%

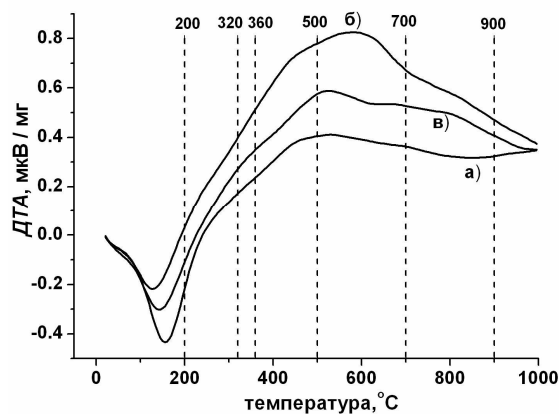


Рис. 25. Криві диференціально-термічного аналізу, отримані для матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  системи К1:  $n$  дорівнює 5 (а); 10 (б) та 20 (в) мас.%

процесів для випадку зразка  $TiO_2/Fe_2O_3$  з вмістом  $Fe_2O_3$  на рівні 10 мас.%, для якого інтегральна втрата маси не перевищує 16%.

На противагу результатам роботи [12], температура при якій припиняється, зміна маси не зменшується із зростанням легування і для зразків зі ступенем допування 5 та 10 мас.% становить  $420-470^\circ\text{C}$ . Ендотермічний пік, присутній на диференціально-термічних кривих, для всіх зразків в області  $120-160^\circ\text{C}$  (рис. 25) відповідає вилученню з матеріалу адсорбованих молекул  $H_2O$ . Подальша втрата маси, в основному до температур близько  $400-450^\circ\text{C}$ , зумовлена десорбцією гідроксильних груп  $OH$ . Особливості термогравіметричної та диференційно-термічної характеристики матеріалу зі ступенем допування  $TiO_2/20\text{ мас.}\% Fe_2O_3$  при температурах, вищих  $300^\circ\text{C}$ , визначаються структурними перетвореннями в системі з утворенням фази псевдобрукіту. Схожі висновки були зроблені авторами [27] для випадку матеріалу  $2,5\text{ мол.}\% Fe / TiO_2$ , отриманого золь-гель методом.

### VIII. Магнітна мікроструктура матеріалів $TiO_2/Fe_2O_3$

Незалежна інформація про стан йонів заліза в зразках  $TiO_2/Fe_2O_3$  системи К1 отримувалася методом месбауерівської спектроскопії. Результати  $\gamma$ -резонансних спектроскопічних досліджень зразків  $TiO_2/nFe_2O_3$  системи К1 для значень ступеня легування  $n$ , що дорівнюють 5; 10 та 20, наведено на рис. 26, параметри їх парціальних компонент – у табл. 3.

Параметри парціальних компонент месбауерівських спектрів матеріалів  $TiO_2/n Fe_2O_3$  системи К1

Ступінь допування $n$ , мас. %	Компонента	$H_{\text{эф}}$ , кЕ	$\delta_s$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$a$ , мм/с	$S$ , %
5	$D$	–	0,60	0,70	0,50	100
10	$D_1$	–	0,63	0,56	0,31	49
	$D_2$	–	0,62	0,88	0,47	51
20	$M$	480	0,70	-0,10	0,77	9
	$D_1$	–	0,55	0,73	0,50	91
20 (старіння)	$M$	488	0,54	-0,20	0,59	6
	$D_1$		0,53	0,55	0,26	82
	$D_2$		0,52	0,81	0,50	12
Похибка, %		3	0,01	0,01	0,01	1

$H_{\text{эф}}$  – ефективне магнітне поле на ядрі  $Fe^{57}$ ;  $\delta_s$  – ізомерний зсув, калібрування відносно  $\alpha\text{-Fe}$ ;  $\Delta$  – квадрупольне розщеплення;  $a$  – ширина резонансної лінії;  $S$  – інтегральна інтенсивність.

Месбауерівські спектри матеріалів  $TiO_2/5$  мас.%  $Fe_2O_3$  та  $TiO_2/10$  мас.%  $Fe_2O_3$  (домінуюча частина) є парамагнітними дублетами, причому в другому випадку задовільна апроксимація стала можливою тільки в припущенні про існування неперервного розподілу значень квадрупольного розщеплення за умови фіксованого ізомерного зсуву.

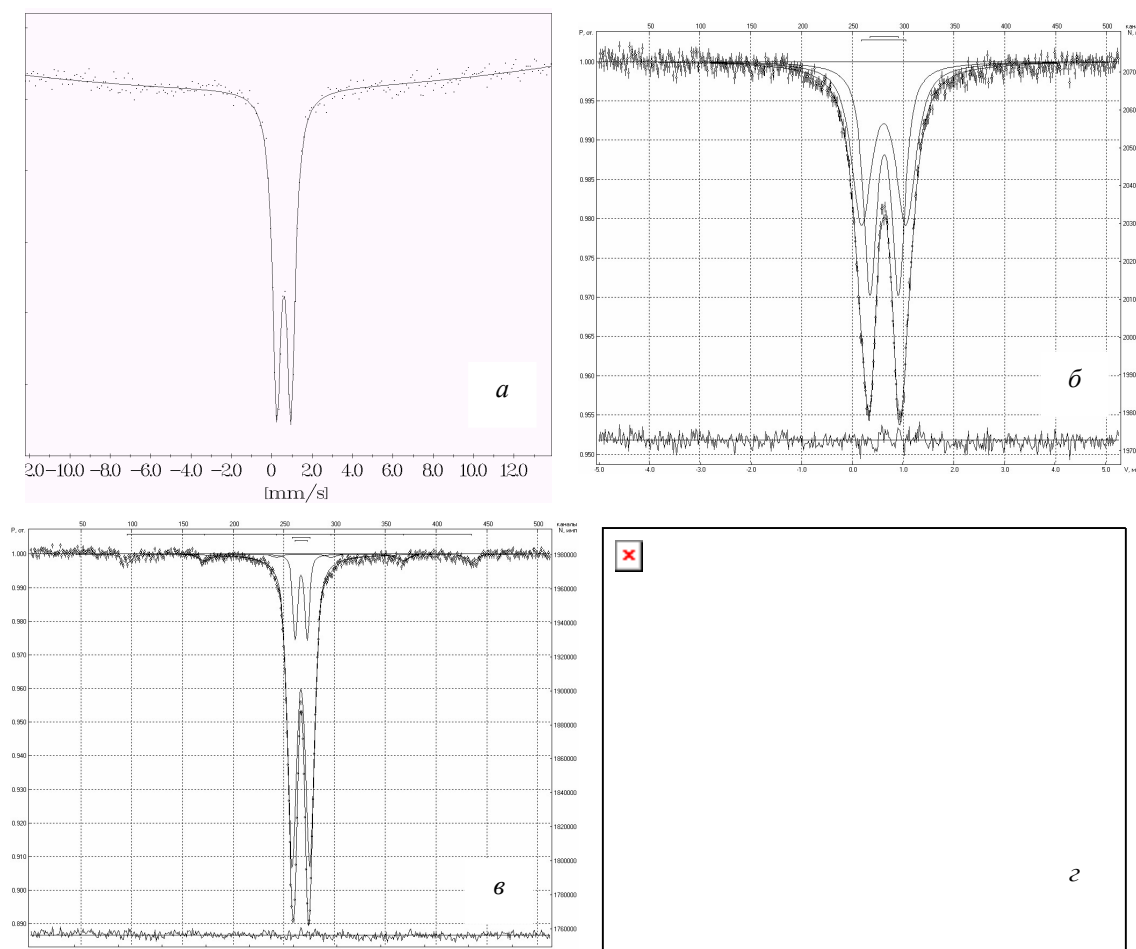


Рис. 26. Месбауерівські спектри матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  системи К1:  $n$  дорівнює 5 (а), 10 (б, в) та 20 (г) мас.%

Розподіл квадрупольного розщеплення володіє двома максимумами при 0,56 та 0,88 мм/с, що передбачає наявність двох переважаючих типів ближнього оточення ядер  $Fe^{57}$ . Діапазон величин квадрупольного розщеплення однозначно свідчить про зарядовий стан йонів заліза +3. Значення ізомерного зсуву спектрів лежать у межах 0,60–0,63 мм/с і є дещо меншими порівняно з даними [28] про характеристики йонів заліза в матриці  $TiO_2$ , де було отримано значення  $\delta = 0,76 \pm 0,02$  мм/с. Параметри підспектра  $D_2$  для системи  $TiO_2/10\% Fe$  є близькими до даних, отриманих авторами [29] для наночастинок  $\alpha-Fe_2O_3$ , інкапсульованих в матрицю  $TiO_2$ . Таким чином, можна зробити висновок про присутність у матеріалах  $TiO_2/5$  мас.%  $Fe_2O_3$  та  $TiO_2/10$  мас.%  $Fe_2O_3$  йонів  $Fe^{3+}$  у високоспіновому стані, які перебувають в октаедричній координації, заміщуючи йони титану у вузлах катіонних підґраток анатазу та рутилу [30].

Для зразка  $TiO_2/10$  мас.%  $Fe_2O_3$  зафіксована наявність незначної (близько 9%) магнітовпорядкованої частини, відносний вміст якої після зберігання зразка впродовж 5 років без контакту з навколишнім середовищем зменшується до 6% при збільшенні величини ефективного магнітного поля на ядрі. Параметри спектра магнітовпорядкованої фази є близькими до даних, зафіксованих для октаедрично координованих ядер заліза у  $Fe_3O_4$  [31], хоча, на нашу думку, ймовірнішим є формування наночастинок зі структурою  $\gamma-Fe_2O_3$ . Характеристичні параметри цієї ж компоненти після старіння ( $\delta_s = 0,54$  мм/с та  $\Delta_s = -0,20$  мм/с), згідно з даними [30], відповідають присутності в зразку  $\alpha-Fe_2O_3$ . Зменшення величини ефективного магнітного поля на ядрі  $Fe^{57}$  порівняно зі значеннями, отриманими для об'ємних зразків гематиту, можна пояснити порушеннями надобмінної взаємодії між йонами заліза, що знаходяться у високодефектних приповерхневих шарах інкапсульованих в матрицю  $TiO_2$  наночастинок оксиду заліза. Водночас спостерігається зменшення величини ізомерного зсуву для обох дублетних позицій за умови збереження величин квадрупольного розщеплення. Можна припустити, що рентгеноаморфні зародки фази  $\alpha-Fe_2O_3$  присутні й у матеріалі  $TiO_2/10$  мас.%  $Fe_2O_3$ .

Результати месбауерівської спектроскопії підтверджують дані рентгеноструктурного аналізу та доводять ізоморфне заміщення титану залізом у кристалічних вузлах матриці, чому сприяє близькість йонних радіусів  $Fe^{3+}$  та  $Ti^{4+}$  (0,67 і 0,64 Å відповідно). Дослідження такого заміщення та його вплив на магнітні властивості нанокompозита проводилося також в роботі [32], де автори фіксують різні зарядові стани заліза в матриці  $TiO_2$  і роблять висновок про те, що допований залізом  $TiO_2$  є напівпровідником з нанорозмірними магнітовпорядкованими включеннями. Зафіксоване зростання вмісту анатазу та одночасне зменшення розміру ОКР із збільшенням відносного вмісту заліза корелює з даними [20]. Таку тенденцію можна пояснити появою аніонних вакансій у приповерхневому шарі частинок композита внаслідок заміщення  $Ti^{4+}$  на  $Fe^{3+}$ , у результаті чого формується дефектна поверхня наночастинок, що фіксується як збільшення питомої поверхні матеріалу. Дефектність аніонної підґратки визначає ступінь мікропористості матеріалу  $TiO_2/Fe_2O_3$ , тому зростання відносного вмісту йонів  $Fe^{3+}$ , враховуючи меншу густину анатазу порівняно з рутилом (3,896 та 4,249 г/см<sup>3</sup> відповідно), приводить до збільшення ймовірності формування анатазу, що підтверджується даними [22]. Зміни інтегральних значень сталих ґраток фазових компонент матеріалів  $TiO_2/Fe_2O_3$  відображають зростання дефектності кристалічних ґраток рутильної та анатазної складових. Зафіксовано анізотропний характер цих змін, який найсильніше проявляється для кристалографічного напрямку [001] в структурі анатазу. Подібний факт може свідчити про селективне заміщення йонами заліза вузлів катіонної підґратки анатазу безпосередньо в процесі синтезу, внаслідок структурної трансформації та енергетичної оптимізації високодефектних областей приповерхневих шарів частинок матеріалу. Водночас з ізоморфним заміщенням відбувається формування на поверхні наночастинок  $TiO_2$  зародків фази  $\gamma-Fe_2O_3$ , яка із часом трансформується в більш термодинамічно стабільний  $\alpha-Fe_2O_3$ .

## ІХ. Трансформація кристалічної та магнітної мікроструктур комбінованих наноматеріалів $TiO_2/Fe_2O_3$ системи К1 після відпалу

Щоб отримати інформацію про локалізацію йонів заліза в отриманих матеріалах та пояснити особливості результатів термогравіметричних досліджень, було здійснено ізотермічний відпал системи  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  при температурах 200, 320, 360, 500, 700 та 900°C впродовж двох годин на повітрі при атмосферному тиску. Значення температур відпалу вибиралися на підставі результатів дериватографічного аналізу (ДТА) системи  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  (рис. 24). Отримані результати наведено в табл. 4, та на рис. 27.

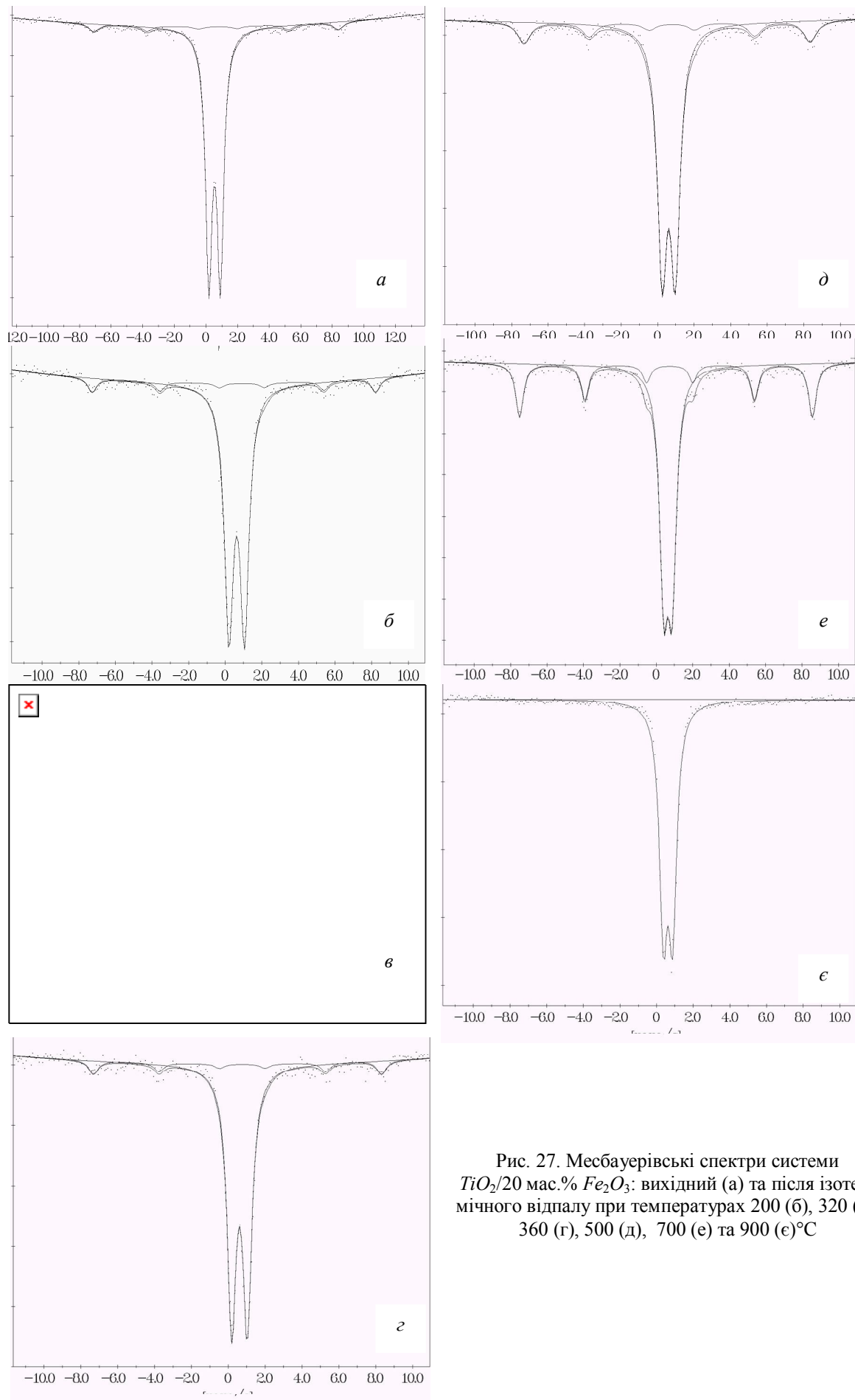


Рис. 27. Мессбауерівські спектри системи  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$ : вихідний (а) та після ізотермічного відпалу при температурах 200 (б), 320 (в), 360 (г), 500 (д), 700 (е) та 900 (є)°C



Параметри мессбауерівських спектрів поглинання зразка  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$ , ізотермічно відпаленого при температурі  $900^\circ C$

Температура відпалу	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$a$ , мм/с	$H_{\text{эф}}$ , кЕ	$S$ , %
Вихідний	0,55	0,77	0,57	–	90
	0,70	-0,10	0,77	480	10
200	0,63	0,85	0,58		89
	0,70	-0,43	0,58	480	11
320	0,59	0,82	0,58	–	89
	0,63	-0,36	0,59	469	11
360	0,60	0,85	0,58	–	90
	0,63	-0,26	0,62	484	10
500	0,61	0,72	0,57	–	80
	0,65	-0,27	0,86	486	20
700	0,64	0,45	0,56	–	68
	0,64	-0,19	0,35	499	32
900	0,63	0,50	0,53	–	100
Похибка	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 3$	$\pm 1$

Відпал при температурах 200, 300 та  $360^\circ C$  не змінює магнітної мікроструктури досліджуваних систем. Вміст йонів заліза, яким відповідає зеєманівська складова, залишається незмінним і становить 10–11%. До температури відпалу  $700^\circ C$  включно спостерігається зростання величини ефективного магнітного поля на ядрах  $Fe^{57}$  (рис. 28), що пояснюється укрупненням та зменшенням дефектності частинок магнітовпорядкованої фази. У спектрі матеріалу відпаленого при температурі  $900^\circ C$ , відсутня зеєманівська складова, що відповідає зникненню обмінної взаємодії між йонами  $Fe^{3+}$ .

Зміна ширини лінії зеєманівської складової спектра в процесі ізотермічного відпалу  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  (рис. 29) відображає зміни числа нееквівалентних станів ядер  $Fe^{57}$  із різними зна-

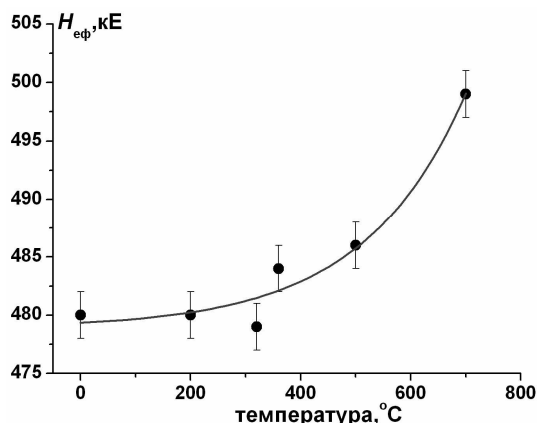


Рис. 28. Залежність величин ефективного магнітного поля на ядрах  $Fe^{57}$  для зеєманівської складової спектрів системи  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  від температури ізотермічного відпалу

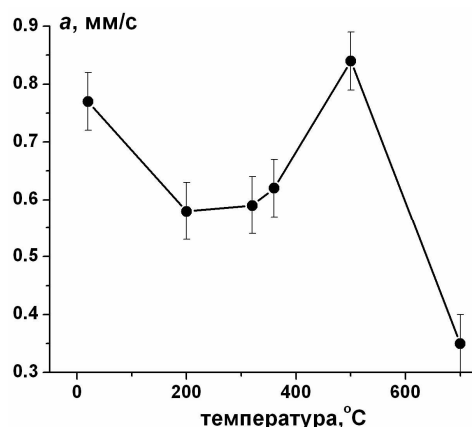


Рис. 29. Залежність ширини лінії зеєманівської складової спектрів системи  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  від температури ізотермічного відпалу

ченнями магнітних полів на ядрах при фазових змінах матеріалу в процесі відпалу (рис. 27). Із збільшенням температури відпалу (до  $700^\circ C$  включно) спостерігаються узгоджені зміни з тенденцією до зменшення ширини лінії парамагнітної складової спектра та величини її квадрупольного розщеплення (рис. 30), що визначається зростанням симетрії оточення ядер  $Fe^{57}$  в суперпарамагнітних частинках залізовмісних оксидних фаз та зменшенням відносного вмісту йонів заліза, які перебувають в складі парамагнітної фази.

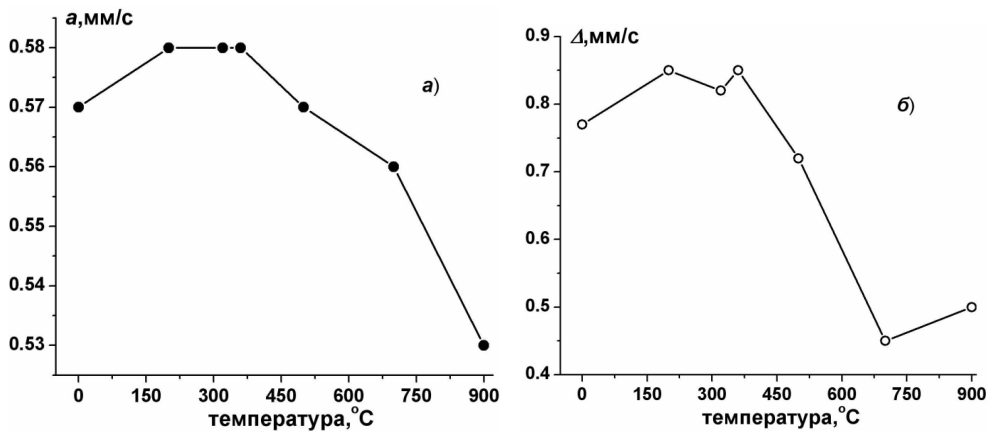


Рис. 30. Зміна ширини лінії  $a$  (а) та величини квадрупольного розщеплення  $\Delta$  парамагнітної складової мессбауерівських спектрів (б) системи  $TiO_2/20$  мас. %  $Fe_2O_3$  від температури ізотермічного відпалу

Відповідно до результатів рентгєнівської дифрактометрії, фазовий склад матеріалу  $TiO_2/n Fe_2O_3$  після відпалу впродовж 2 год при температурі  $900^\circ C$  (рис. 31, табл. 5) визначатиметься вмістом заліза.

Для всіх ступенів допування матеріал був композицією трьох рентгєнокристалічних фаз рутилу – 51%, псевдобрукіту ( $Fe_2TiO_5$ ) та  $TiO_2$  моноклінної сингонії (просторова група симетрії  $C12/m1$ , фєдорівська група 12), поява якої фіксувалася при дегідратації та термічному розкладі шаруватих титанатів  $H_2Ti_3O_7$  авторами [33]. Сьогодні в багатьох комерційних варіантах катодів на основі  $TiO_2$  використовується саме моноклінна модифікація оксиду [34].

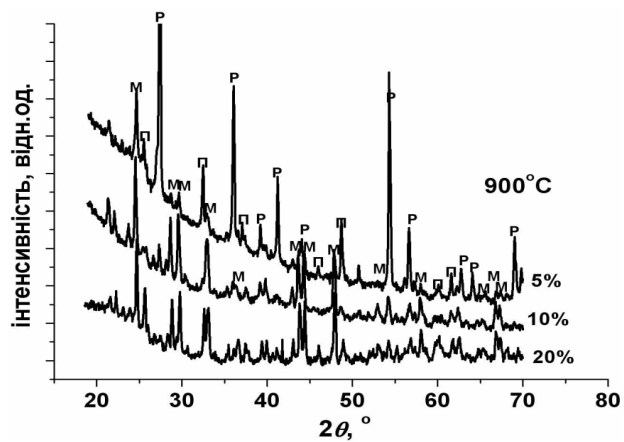


Рис. 31. Рентгєнодифрактограми матеріалів  $TiO_2/n Fe_2O_3$  після ізотермічного відпалу при температурі  $900^\circ C$  впродовж 2 год

Таблиця 5

**Структурні параметри фаз у матеріалі  $TiO_2/n Fe_2O_3$  системи К1 після ізотермічного відпалу при температурі  $900^\circ C$**

n, мас. %	Фазовий склад										
	Рутил			Псевдобрукіт $Fe_2TiO_5$				$TiO_2(B)$			
	a, Å	b, Å	вміст, %	a, Å	b, Å	c, Å	вміст, %	a, Å	b, Å	c, Å	вміст, %
5	4,584	2,954	51	9,739	9,992	3,728	19	12,224	3,784	6,484	30
10	4,586	2,956	8	9,992	9,979	3,732	7	12,226	3,789	6,489	85
20	–	–	–	9,794	9,979	3,725	21	12,249	3,799	6,496	79

Псевдобрукіт та  $TiO_2(B)$  присутні в усіх матеріалах  $TiO_2/n Fe_2O_3$  після прожарювання при  $900^\circ C$ . Відносний вміст рутилу в матеріалах, відпалених при температурі  $900^\circ C$ , зменшується із зростанням ступеня допування і в зразку  $TiO_2/20$  мас. %  $Fe_2O_3$  він становить 13–15 мол. %.

Аналізуючи отримані експериментальні результати, можна стверджувати, що отержані наноматеріали  $TiO_2/n Fe_2O_3$  є складними оксидними системами, в яких частина йонів заліза ізоморфно заміщує йони титану у вузлах кристалічної ґратки  $TiO_2$ , а інші формують нанокластери із структурою  $\gamma-Fe_2O_3$  у вигляді нашарувань на частинках залізовмісного діоксиду титану. У процесі відпалу при температурах до  $700^\circ C$  включно відбувається укрупнення частинок  $\gamma-Fe_2O_3$  та фазовий перехід  $\gamma-Fe_2O_3 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$  зі зникненням проявів явища суперпарамагнетизму (рис. 27). Прожарювання матеріалів  $TiO_2/n Fe_2O_3$  при температурі  $900^\circ C$  приводить до спікання частинок та формування в результаті активації дифузійних процесів фази псевдобрукіту  $Fe_2TiO_5$ , спінові магнітні моменти йонів  $Fe^{3+}$  якої розупорядковані, що фіксується методом месбауерівської спектроскопії як зникнення магнітовпорядкованої фази в зразку  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$ . Магнітне впорядкування не було зафіксоване після відпалу при температурі  $900^\circ C$  в месбауерівських спектрах матеріалів з вмістом  $Fe_2O_3$  5 та 10 мас. % (рис. 32, табл. 6), що узгоджується з даними роботи [22], в якій початок формування фази псевдобрукіту в наноккомпозиті  $TiO_2/n \text{ ат.}\% Fe$  ( $n = 3-6$ ) зафіксовано при температурах, вищих від  $670^\circ C$ .

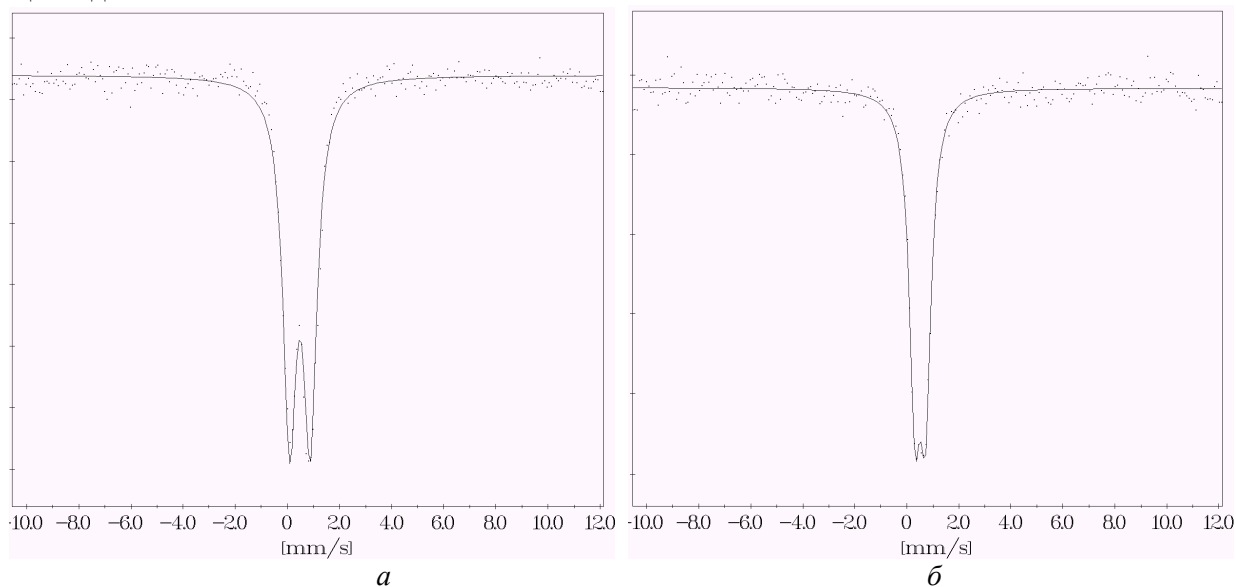


Рис. 32. Месбауерівські спектри матеріалів  $TiO_2/5 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  (а) та  $TiO_2/10 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  (б) після відпалу при температурі  $900^\circ C$

Таблиця 6

Параметри месбауерівських спектрів поглинання матеріалів  $TiO_2/5 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  (а) та  $TiO_2/10 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  після ізотермічного відпалу при температурі  $900^\circ C$

Ступінь допущення $n$ , мас. %	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$a$ , мм/с	$S$ , %
5	0,49	0,79	0,62	100
10	0,51	0,41	0,52	100
20	0,63	0,50	0,53	100
Похибка	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 1$

Характеристичні параметри месбауерівського спектра  $\delta$  та  $\Delta$  зразка  $TiO_2/5 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  близькі до даних, отриманих авторами [35] для фази псевдобрукіту, одержаної при розкладі ізопропоксиду титану та заліза  $[FeCl\{Ti_2(OPr^i)_9\}]$  з наступним відпалом при температурі  $1000^\circ C$ .

## Х. Матеріал $TiO_2/Fe_2O_3$ системи К1 як основа катодної композиції

Отримані комбіновані системи  $TiO_2/n Fe_2O_3$  використовували як основу катодної композиції ЛДС. Застосовувалася трьохелектродна схема, у якій катодом служив досліджуваний матеріал, запресований у нікелеву сітку, допоміжний і порівняльний електроди виготовляли з літєвої фольги. Електролітом служив 1 М розчин  $LiBF_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні. Уже на початковому етапі виготовлення композиції ЛДС спостерігався вплив технологічних факторів на стан іонів заліза в катодному матеріалі. Зокрема, взаємодія катода з електролітом приводить до появи асиметричного дублета в месбауерівському спектрі матеріалу  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  (рис. 33).

Збільшення квадрупольного розщеплення асиметричної дублетної компоненти спектра ( $\Delta = 0,73$  мм/с) порівняно з аналогічним параметром, отриманим для «чистого» зразка, свідчать про зниження симетрії ближнього оточення ядер іонів  $Fe^{3+}$ , що можливе тільки за умови їх перебування в складі наночастинок матеріалу, які безпосередньо контактують та хімічно взаємодіють (при контакті з електролітом спостерігається зменшення величини ізомерного зсуву дублетної компоненти від 0,63 до 0,55 мм/с) з компонентами електроліту. Отриманий результат пояснюється проявами ефекту Гольданського–Карягіна, тобто анізотропним характером імовірності ефекту Месбауера. У нашому випадку збільшення імовірності коливань іонів  $Fe^{3+}$  вздовж певного кристалографічного напрямку, очевидно, зумовлюється впливом молекул розчинника, які, володіючи власним дипольним моментом, індукують формування на межі розділу тверде тіло/електроліт ПЕШ. Зафіксовані зміни ізомерного зсуву, ймовірно, викликані хемосорбцією на поверхні частинок матеріалу іонів літію.

Відносний вміст зееманівської частини спектра не змінюється і становить 9–10% загальної інтегральної інтенсивності, характеристичні значення її параметрів залишаються незмінними в межах похибки реєстрації та фітінга.

Розрядні криві ЛДС, із катодами на основі матеріалів  $TiO_2/n Fe_2O_3$  з різним ступенем допування, наведено на рис. 34. Якщо при величині розрядного струму 10 мкА горизонтальна область на кривій

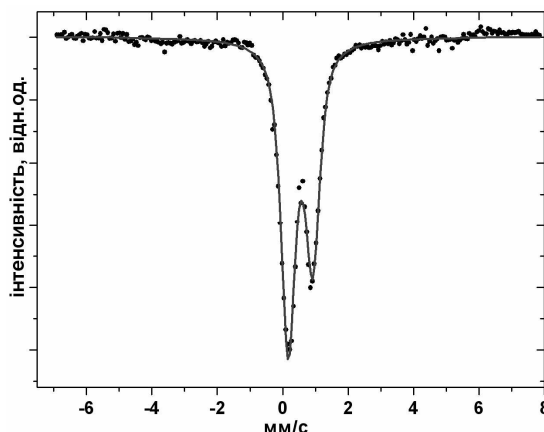


Рис. 33. Месбауерівський спектр матеріалу  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  в контакт з електролітом (1М  $LiBF_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні)

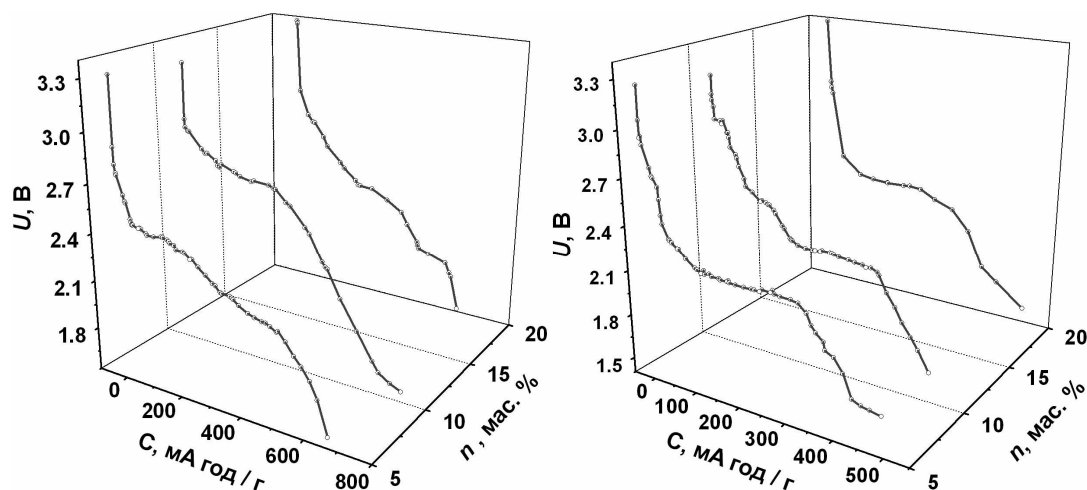


Рис. 34. Розрядні криві ЛДС із катодами на основі матеріалів  $TiO_2/n Fe_2O_3$ ; розрядний струм 10 мкА (а) та 40 мкА (б)

$U(C)$  спостерігається тільки для ЛДС із катодом на основі  $TiO_2/10$  мас.%  $Fe_2O_3$ , то з переходом до струму розряду в 40 мкА тип «rocking chair» [36] розрядної кривої спостерігається для всіх модельних ЛДС незалежно від вмісту іонів заліза в катодній композиції (рис. 34).

Для обох випадків розрядна крива ЛДС із катодом на основі матеріалу  $TiO_2/10 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  характеризується порівняно вищими значеннями НВК на початкових етапах розряду та її немонотонною залежністю від ступеня впровадження  $Li^+$ . Ймовірно, це пов'язано з більшою величиною електрохімічного еквівалента літійованої фази анатазу відносно рутилу. Цей факт неодноразово спостерігався експериментально. Зокрема, відповідно до [37; 38], НВК ЛДС із катодами на основі анатазу та рутилу становлять відповідно (усереднені значення горизонтальної ділянки розрядної кривої) близько 1,7 та 1,5 В відповідно (густина струму розряду 50 мА/г). Цей результат узгоджується з дифрактометричними даними про максимальний вміст рентгенокристалічного анатазу в матеріалі  $TiO_2/10 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$ . Величина розрядного струму визначає швидкість процесу формування на поверхні частинок катодного матеріалу фази  $Li_xTiO_2$  що зумовлює розширення області з порівняно вищими значеннями НВК з його зменшенням. При зменшенні маси катода на основі  $TiO_2/10 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  від 60 до 30 мг немонотонна ділянка на розрядній кривій (струм розряду 40 мкА) звужується, проте спостерігається (рис. 35). Цей факт можна пояснити, виходячи з умов експерименту, відповідно до яких площа катода була зменшена вдвічі, тобто вдвічі зменшилася кількість матеріалу, що безпосередньо контактує з електролітом (рис. 33). Таким чином, експериментально підтверджується припущення про появу літійованих фаз саме на поверхні частинок катодного матеріалу.

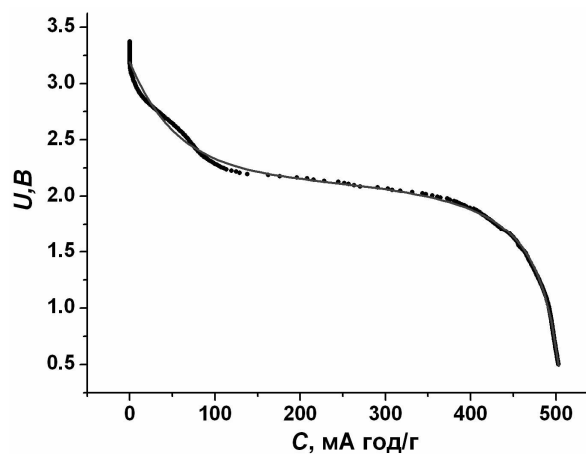


Рис. 35. Розрядна крива ЛДС із катодом на основі матеріалу  $TiO_2/10 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$ ; густина струму 1,3 мА/г

Таблиця 7

**Параметри месбауерівських спектрів катодного матеріалу на основі  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  після інтеркаляції  $Li^+$**

Ступінь впровадження $x$	Компонента	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$a$ , мм/с	$H_{\text{эф}}$ , кЕ	$S$ , %
0	$M$	0,70	-0,10	0,77	480	10
	$D$	0,55	0,77	0,57	–	90
0,17	$M$	0,71	-0,10	0,77	480	5
	$D_1$	1,31	2,71	0,35	–	6
	$D_2$	0,58	0,70	0,49	–	89
0,50	$M$	0,70	-0,09	0,77	479	3
	$D_1$	1,31	2,50	0,54	–	17
	$D_2$	0,55	0,72	0,49	–	80
0,80	$M$	0,71	-0,08	0,77	480	4
	$D_1$	1,41	2,25	0,57	–	36
	$D_2$	0,52	0,76	0,49	–	60
1,10	$M$	0,70	-0,10	0,77	478	5
	$D_1$	1,29	2,33	0,58	–	56
	$D_2$	0,47	0,67	0,54	–	39
1,75	$M$	0,18	0,18	0,42	326	9
	$D_1$	1,28	2,27	0,67	–	75
	$D_2$	0,16	0,40	0,38	–	16
Похибка		$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 4$	$\pm 3$

Вплив електрохімічної інтеркаляції йонів літію на стан йонів заліза в структурі нанокompозиту  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  комплексно вивчався методом месбауерівської спектроскопії (рис. 36, табл. 7). Виявлено, що для катодного матеріалу на основі  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  вплив ефекту Гольданського–Карягіна зникає вже на початковій стадії інтеркаляційного впровадження, що передбачає зникнення безпосереднього контакту частинок матеріалу з електролітом унаслідок формування на їх поверхні пасивувального шару продуктів електрохімічної реакції з йонним типом провідності.

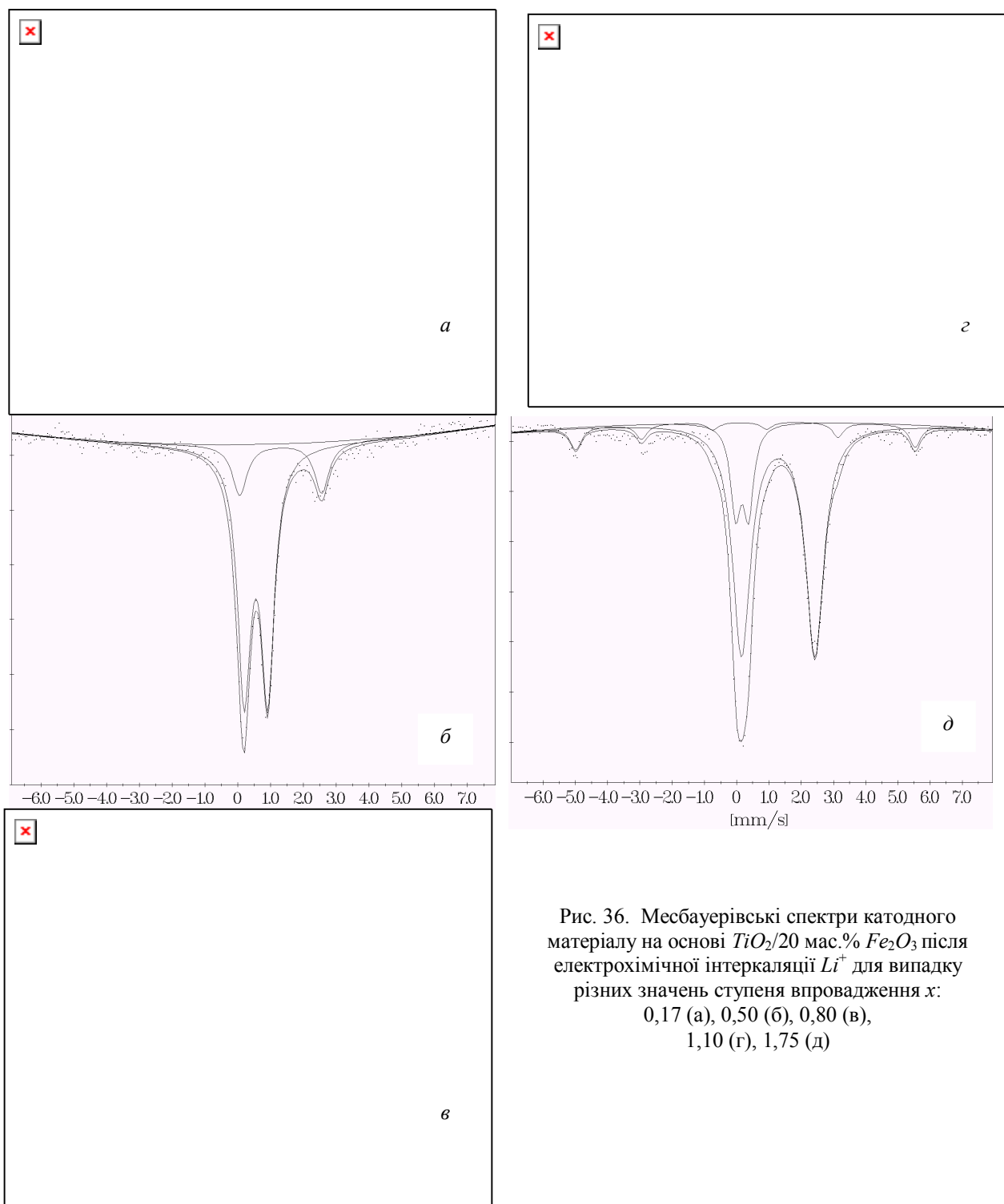


Рис. 36. Месбауерівські спектри катодного матеріалу на основі  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  після електрохімічної інтеркаляції  $Li^+$  для випадку різних значень ступеня впровадження  $x$ :  
 0,17 (а), 0,50 (б), 0,80 (в),  
 1,10 (г), 1,75 (д)

Зафіксовані зміни відносного вмісту зееманівської частини спектра з ростом ступеня впровадження тільки незначно виходять за межі похибки реєстрації, що не дозволяє робити певні висновки про причини таких змін. Зважаючи на факт стабільності параметрів ( $\delta$ ,  $\Delta$ ,  $H_{\text{ef}}$ ) цієї складової до значень ступеня впровадження  $x \leq 1,10$ , можна припустити, що впровадження  $Li^+$  відбувається тільки в наночастинки  $TiO_2$ , у яких відбулося ізоморфне заміщення йонів титану йонами заліза.

Порівняно з вихідним матеріалом  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$ , месбауерівський спектр для якого включав тільки один квадрупольний дублет, інтеркаляція йонів  $Li^+$  приводить до появи ще однієї дублетної компоненти, параметри якої однозначно свідчать про наявність у матеріалі йонів  $Fe^{2+}$  [30]. Відновлення йонів металів узагалі і заліза зокрема в електродних матеріалах при інтеркаляції неодноразово фіксувалося експериментально.

Ці процеси зумовлені зарядовою компенсацією, що відбувається в електрохімічній системі при переході електронів на катод через зовнішнє навантаження в процесі розряду ЛДС.

Виявлено, що відносний вміст цієї компоненти ( $D_1$ ), пропорційний концентрації  $Fe^{2+}$ , зростає зі збільшенням ступеня впровадження  $x$  за законом, близьким до лінійного, і при  $x = 1,75$  становить 75% (рис. 37).

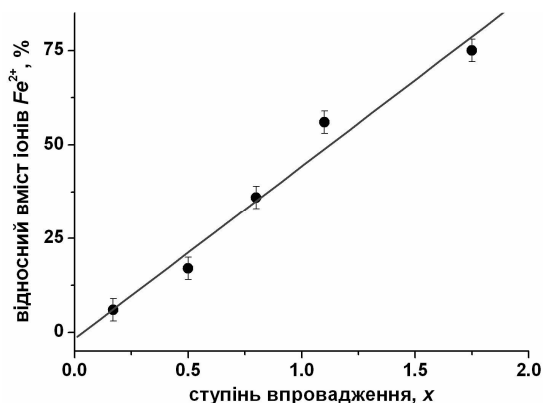


Рис. 37. Залежність концентрації  $Fe^{2+}$  в катодному матеріалі на основі  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  від ступеня впровадження  $x$  йонів  $Li^+$

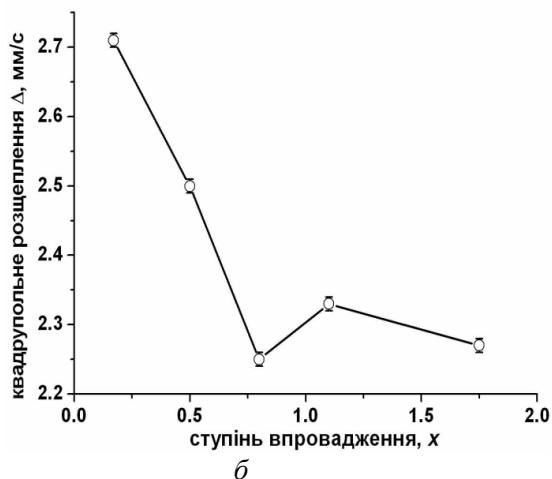
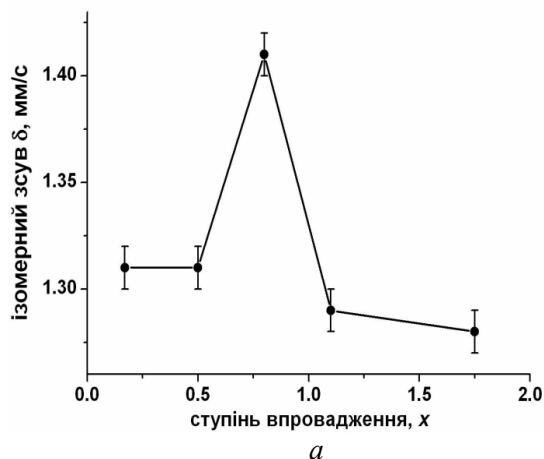


Рис. 38. Зміни величин ізомерного зсуву (а) та квадрупольного розщеплення (б) компоненти  $D_1$  месбауерівського спектра системи  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  при збільшенні ступеня впровадження йонів  $Li^+$

Нелінійна зміна величини ізомерного зсуву цієї компоненти відображає процеси фазових трансформацій, що відбуваються в катодному матеріалі з ростом концентрації інтеркалянта (рис. 38, а).

Після швидкого лінійного спаду квадрупольного розщеплення при ступенях впровадження  $x \leq 0,8$  фіксується стабілізація цього параметра, що відповідає формуванню та збереженню певного типу ближнього оточення ядер  $Fe^{57}$ , симетрія якого, проте, нижча порівняно з початковою стадією інтеркаляції (рис. 38, б).

Ці ж процеси відображають зміни ширини лінії для цієї компоненти при збільшенні ступеня впровадження  $x$  (рис. 39).

Параметри другої дублетної компоненти на початковій стадії впровадження дуже близькі за аналогічними характеристиками дублетної компоненти вихідного неінтеркальованого зразка (табл. 8). Відносний вміст цієї складової визначається наявністю в зразку йонів  $Fe^{3+}$ , які знаходяться у внутрішніх областях наночастинок матеріалу і за низьких значень  $x$  слабо відчу-

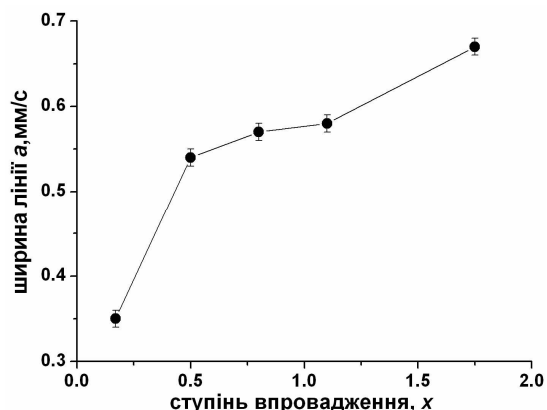


Рис. 39. Зміна ширини лінії компоненти  $D_1$  месбауерівського спектра катодного матеріалу на основі  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  від ступеня інтеркаляційного впровадження  $Li^+$

вають зміни ближнього оточення, що відображається на залежностях квадрупольного розщеплення компоненти  $D_2$  (рис. 40, а) та частково ізомерного зсуву від ступеня інтеркаляційного впровадження  $Li^+$  (рис. 40, б).

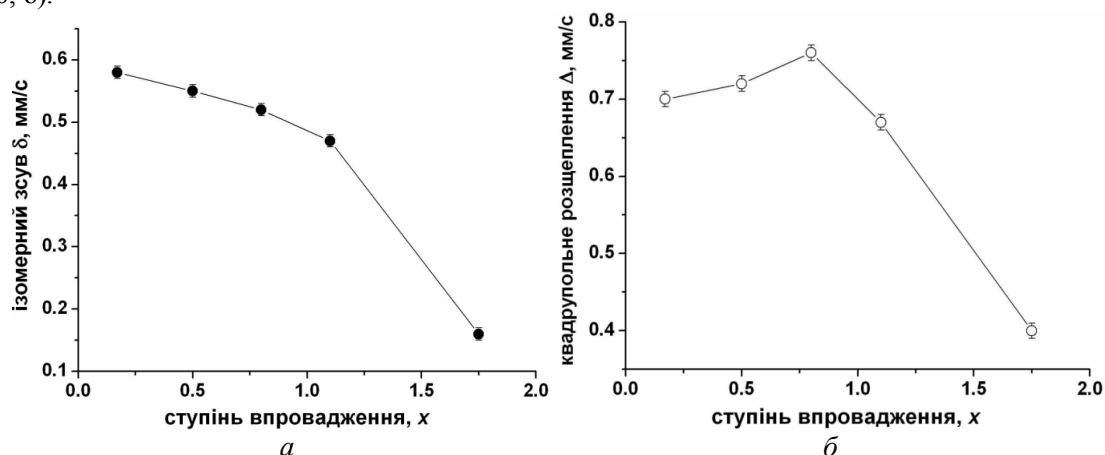


Рис. 40. Зміни величин ізомерного зсуву (а) та квадрупольного розщеплення (б) компоненти  $D_2$  месбауерівського спектра катодного матеріалу на основі  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  від ступеня впровадження йонів  $Li^+$

Таблиця 8

**Параметри месбауерівських спектрів катодних матеріалів на основі  $TiO_2/n$   $Fe_2O_3$  після інтеркаляції йонів  $Li^+$  при  $x=1,75$**

Ступінь допування $n$ , мас. %	Компонента	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$a$ , мм/с	$H_{сф}$ , кЕ	$S$ , %
5	$D_1$	1,20	2,22	0,71	–	84
	$D_2$	0,25	0,60	0,34	–	16
10	$D_1$	1,41	2,26	0,64	–	52
	$D_2$	0,47	0,76	0,46	–	48
20	$M$	0,18	0,18	0,42	326	9
	$D_1$	1,28	2,27	0,67	–	75
	$D_2$	0,16	0,40	0,38	–	16
Похибка		$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 4$	$\pm 3$

Варто відзначити слабку залежність ширини лінії цієї компоненти від ступеня впровадження та її незмінність при  $x \leq 0,8$ , що також підтверджує припущення про відповідність вмісту цієї компоненти до концентрації йонів  $Fe^{3+}$ , які належать віддаленим від поверхні областям наночастинок матеріалу (рис. 41).

При менших ступенях допування для катодних композицій на основі матеріалів  $TiO_2/5$  мас.%  $Fe_2O_3$  та  $TiO_2/10$  мас.%  $Fe_2O_3$  прояви ефекту Гольданського–Карягіна спостерігаються і на спектрах зразків після інтеркаляції.

Зокрема, якщо для матеріалу  $TiO_2/10$  мас.%  $Fe_2O_3$  (рис. 42) після інтеркаляційного впровадження зі ступенем  $x = 0,1$  асиметрична дублетна компонента домінує і складає 90% інтегральної інтенсивності спектра, то при ступені впровадження  $x = 1,75$  її вміст зменшується до 52% з одночасним

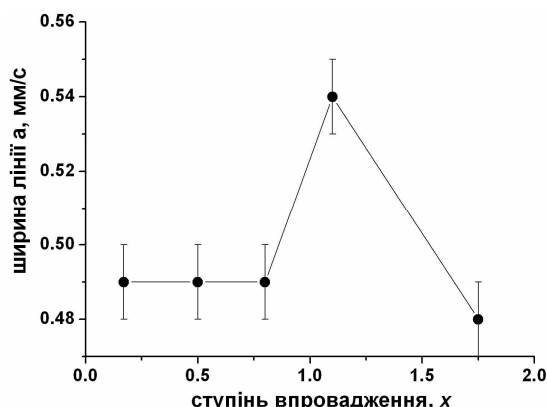


Рис. 5.41 Зміни ширини лінії компоненти  $D_2$  месбауерівського спектра катодного матеріалу на основі системи  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  від ступеня інтеркаляційного впровадження йонів  $Li^+$



ростом квадрупольного розщеплення від 0,70 до 2,26 мм/с, що відповідає переходу  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  (рис. 43, б). Таким чином, відновлення йонів заліза відбувається найефективніше саме в приповерхневих шарах частинок катодного матеріалу, які безпосередньо контактують з електролітом. Для катодного матеріалу на основі  $TiO_2/5$  мас.%  $Fe_2O_3$  при  $x = 1,75$  вміст  $Fe^{2+}$  досягає 84 % (табл. 8, рис. 43, а).

Виявлено, що як величина квадрупольного розщеплення, так і ширина лінії парамагнітного дублета  $D_1$ , що відповідає літєвмісній інтеркаляційній фазі, слабо залежать від ступеня допудвання, на відміну від відносного вмісту цієї компоненти (табл. 8). Логічно припустити, що ефективність інтеркаляції та ймовірність утворення фаз упровадження залежатиме від величини питомої поверхні та морфологічних особливостей матеріалу. Характерно, що максимальний вміст фази з присутністю  $Fe^{2+}$  серед усіх катодних композицій після інтеркаляції зі ступенем  $x = 1,75$  є мінімальним саме для базованої на матеріалі  $TiO_2/10$  мас.%  $Fe_2O_3$ , що можна пояснити максимальним вмістом рентгенокристалічного анатазу. Ця форма  $TiO_2$  володіє електронною провідністю завдяки донорним властивостям кисневих вакансій, наявність яких є типовою в приповерхневих шарах частинок матеріалу.

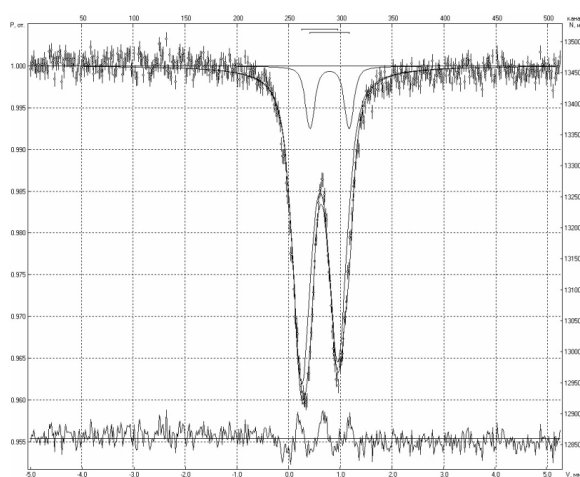


Рис. 42. Месбауерівський спектр катодного матеріалу на основі  $TiO_2/10$  мас.%  $Fe_2O_3$  після інтеркаляційного впровадження йонів  $Li^+$  при  $x = 0,1$

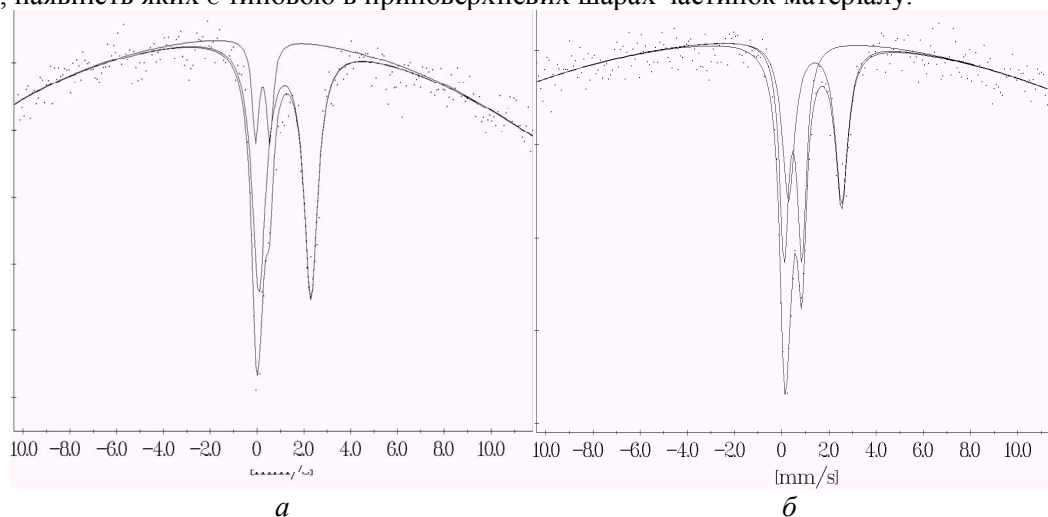


Рис. 43. Месбауерівські спектри катодних матеріалів на основі  $TiO_2/5$  мас.%  $Fe_2O_3$  (а) та  $TiO_2/10$  мас.%  $Fe_2O_3$  (б) після інтеркаляційного впровадження йонів  $Li^+$  при величині  $x = 1,75$

Таким чином, зарядова компенсація реалізується як через відновлення йонів заліза  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$ , так і через збільшення концентрації вільних електронів у зоні провідності катодного матеріалу. Відмінності в отриманих результатах порівняно з випадком катодного матеріалу на основі системи  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  визначаються його морфологічними особливостями. Катодна композиція на основі матеріалу з рентгеноаморфними частинками володіє більшою щільністю, що визначає відносно менший вміст пор, розмір яких достатній для проникнення молекул електроліту. Це впливатиме на хід розрядної кривої ЛДС із катодною композицією  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  (рис. 32) та величину його питомої ємності.

## XI. Кінетика процесу інтеркаляції йонів $Li^+$ в катод ЛДС на основі $TiO_2/Fe_2O_3$ системи К1

Стадійний характер упровадження йонів літію в катодний матеріал чітко простежується і під час аналізі результатів імпедансно-спектроскопічних досліджень. Етапність відображається характерним

виглядом залежностей  $Z' - Z''$  для різних діапазонів значень ступеня впровадження та компонентним складом ЕЕС. Числові параметри елементів ЕЕС та характер їх композиції відображають наявність та властивості реальних компонент і меж розділу в електрохімічній системі. На діаграмах Найквіста, отриманих для ЛДС з катодною композицією на основі  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  (рис. 44), простежується ряд етапів, кожен з яких відповідає домінуванню в системі процесу певного типу.

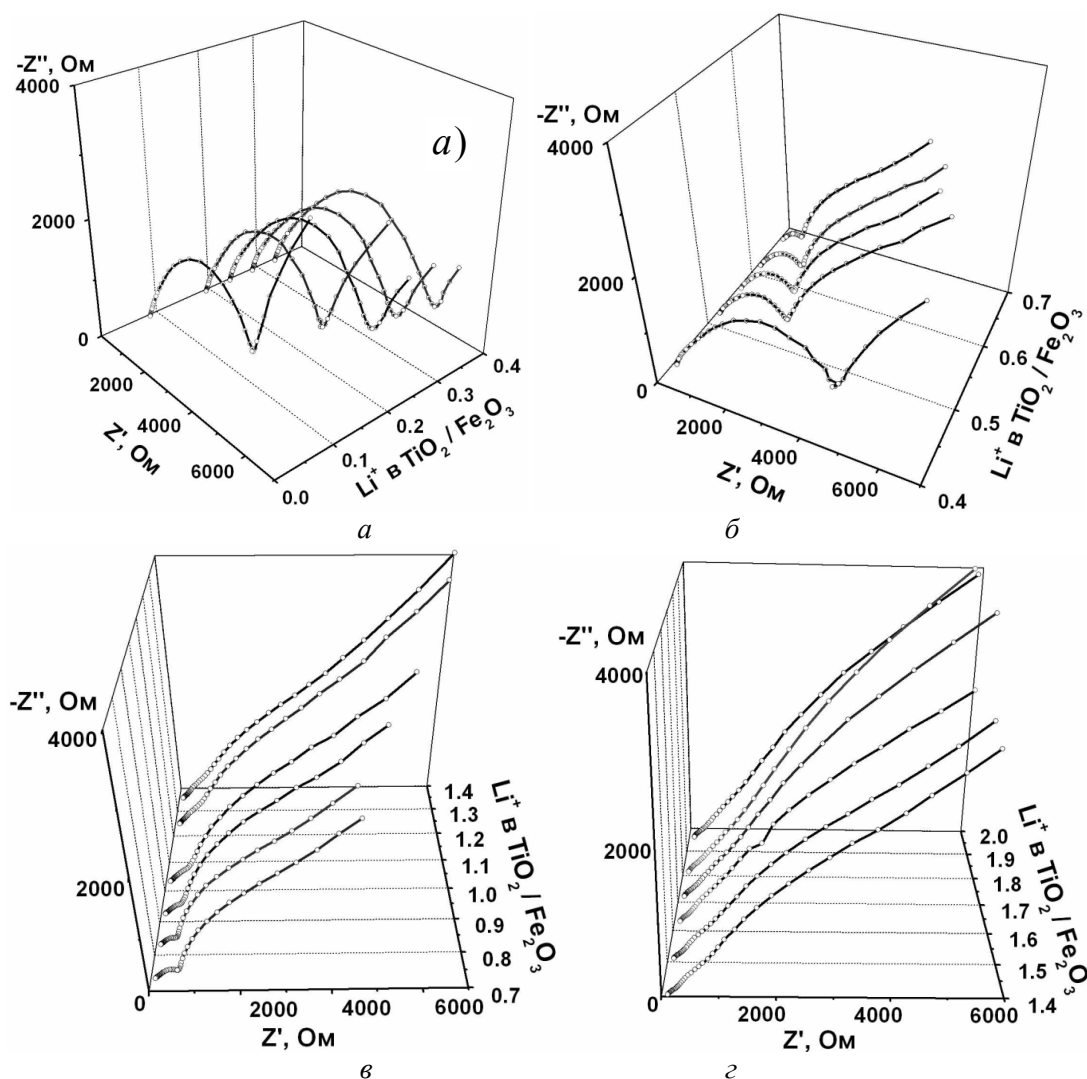


Рис. 44. Діграми Найквіста, отримані для ЛДС із катодною композицією на основі наноматеріалу  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$

Перша стадія ( $0 < x \leq 0,43$ ) характеризується ростом півкола у височастотній області, що відповідає збільшенню опору приповерхневого шару матеріалу і пов'язується з накопиченням йонів літію та наростанням сил електростатичної взаємодії між ними. Вклад у зміни опору чинитиме і процес формування на електродах у процесі розряду поверхневого шару з йонним типом провідності, який складається з солей (карбонатів, фторидів) і оксид-гідроксидів літію, що відмічає більшість авторів, зокрема [39; 40]. Грунтуючись на експериментах, описаних вище, можна стверджувати, що основною додатковою фазою, яка виникає в катодній підсистемі, є  $LiF$ . Найбільш повно вивчено утворення  $SEI$ -шару на поверхні катодів комерційних ЛДС, що базуються на матеріалах типу  $Li_xMeO_y$ , де  $Me = Mn, Co, Ni$  [39]. Для цих систем типовими компонентами  $SEI$ -шару є  $LiF$ , органічні продукти розкладу електроліту, ймовірно є присутність  $Li_2O$  та  $LiOH$ . Проводяться дослідження з проблематики продовження тривалості робочого стану джерела при його зберіганні, спрямовані на підбір системи соль літію – органічний розчинник, для якої компоненти  $SEI$ -шару є розчинними в електроліті [40]. Формування плівки фази  $LiF$  впливає на імпедансний відгук електрохімічної системи через заповнення поверхневих пор матеріалу і відповідно зменшення внаслідок цього його питомої поверхні.

Основний критерій при виборі ЕЕС – завершений фізичний зміст усіх складових елементів за умови оптимальної апроксиміації експериментальних годографів імпедансу на всіх стадіях процесу. У нашому випадку для опису імпедансного відгуку системи було використано ЕЕС на основі комбінації моделі Рендлса–Ершлера та узагальненої моделі Войта [41]. Під час аналізу результатів імпедансно-спектроскопічних досліджень незалежним чином було використано декілька модифікацій цього типу ЕЕС (рис. 45).

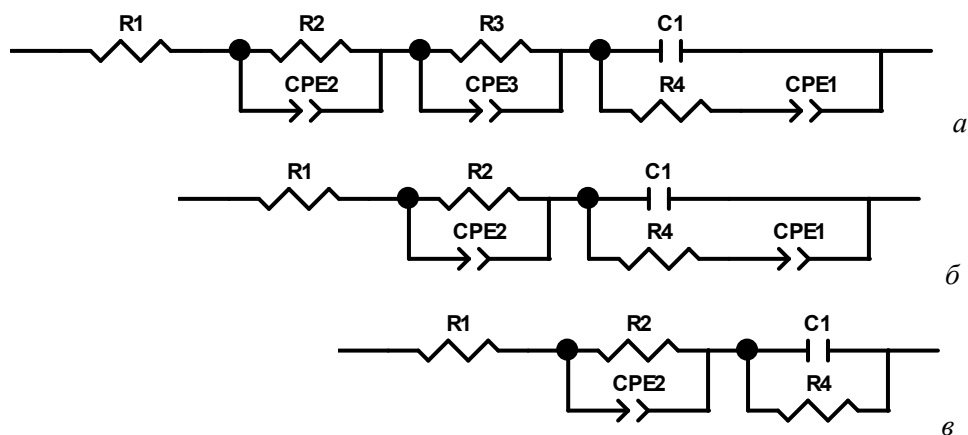


Рис. 45. ЕЕС, що моделюють процес упродовження йонів  $\text{Li}^+$  в катод на основі матеріалу  $\text{TiO}_2/20 \text{ мас.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$  для значень параметра  $x$ :  $0 < x < 0,43$  (а),  $0,52 \leq x \leq 0,98$  (б) та  $x \geq 1,04$  (в)

На початковому етапі при  $0 < x < 0,43$  ЕЕС (рис. 45, а) має у своєму складі послідовно з'єднані опір  $R_1$  (включає в себе опір електроліту та незначною мірою підвідні контакти), ланки  $R_2\text{-}CPE_2$  і  $R_3\text{-}CPE_3$ , які моделюють два типи просторово послідовних компонентів електрохімічної системи) та ланку  $C_1\text{-}(CPE_1\text{-}R_4)$ , що описує дифузійне перенесення літію в електродному матеріалі. Друга стадія ( $0,52 \leq x \leq 0,98$ ) характеризується зменшенням півкола у високочастотній області та зсувом низькочастотної псевдолінійної ділянки, яка описує дифузійні процеси в матеріалі в бік зменшення дійсної частини повного опору системи.

Основну роль у трансформації вигляду низькочастотної ділянки відіграє, ймовірно, фазова та морфологічна неоднорідність поверхні електродного матеріалу, що значно ускладнює інтерпретацію імпедансного відклику системи внаслідок появи частотної дисперсії. ЕЕС, що описує цю стадію, зменшується на одну  $RC$ -ланку (рис. 45, б).

На третій стадії ( $x \geq 1,04$ ) відбувається поступове припинення інтеркаляційного впродовження йонів  $\text{Li}^+$  в катодний матеріал. На цьому етапі формальний ріст питомої ємності визначається входженням літію перенесеного через електроліт в  $SEI$ -шар, товщина якого продовжує зростати (рис. 43, в). Усі ці якісні міркування та етапність процесу знаходять відображення в характері зміни абсолютних величин параметрів елементів ЕЕС.

Опір електроліту  $R_1$  мало змінюється (рис. 46), проте можна говорити про його локальне зростання впродовж першої стадії процесу, що відповідає збідненню електроліту йонами  $\text{Li}^+$ . Закінчення забудови поверхні катодного матеріалу  $SEI$ -шаром відображається на залежності  $R_1(x)$  локальним спадом в області  $x \approx 0,5$ , після чого опір знову починає зростати до припинення інтеркаляційного впродовження йонів  $\text{Li}^+$ , які продифундували через  $SEI$ -шар у катодний матеріал (область  $x \geq 1$ ), причому спостерігається деяка інерційність в змінах величини  $R_1$ .

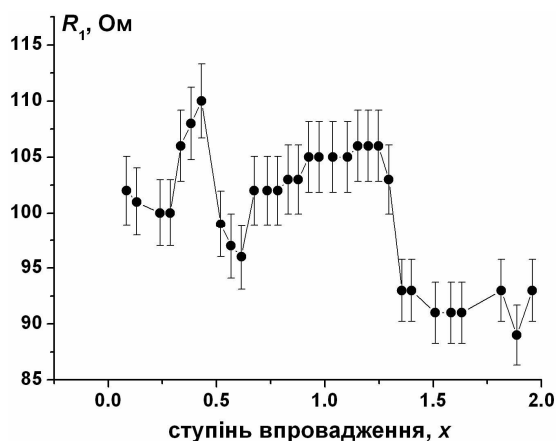


Рис. 46. Зміни опору електроліту  $R_1$  у процесі розряду джерела з катодом на основі  $\text{TiO}_2/20 \text{ мас.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$

Для першої стадії процесу значення параметра  $CPE_2P$  знаходиться у межах 0,58–0,67, що визначає фізичний зміст  $CPE$  як елемента Варбурга, який описує дифузію іонів  $Li^+$  через острівки  $SEI$ -шару, сформовані на поверхні катодного матеріалу.

Для встановлення кінетичних характеристик процесу розряду застосовано апробовану в попередніх розділах методику визначення коефіцієнта дифузії через величину коефіцієнта Варбурга (рис. 47, а). Виявлено, що низькочастотна частина залежності  $Z'(\omega^{-0.5})$  в діапазоні ступеня впровадження ( $0,5 < x < 1,3$ ) не може бути апроксимована однією лінійною функцією, що передбачає існування на цьому етапі двох паралельних процесів масопереносу з різними часовими константами (рис. 47, а, крива 2). Розрахований коефіцієнт дифузії іонів  $Li^+$  в катодному матеріалі на першому етапі процесу спадає з  $5 \cdot 10^{-12}$  до  $1 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с. Очевидно, він описує перенос  $Li^+$  через границю межу частинки  $TiO_2$ /електроліт.

На початку другого етапу спостерігається незначний ріст коефіцієнта дифузії, що можна пов'язати із закінченням формування плівки фази  $LiF$  та активізацією йонної провідності по границях її зерен. На другому етапі дифузія відбувається як у цьому шарі (рис. 47, б, крива 2), так і продовжується перенос  $Li^+$  в частинках комбінованого матеріалу (рис. 47, б, крива 1). На початку третього етапу визначальним є перенос речовини в пасивуючому шарі й в околі значення ступеня впровадження  $x = 1,3$  проникнення  $Li^+$  в діоксид титану повністю припиняється. Таким чином, крива 1 на рис. 47 при  $x > 1,3$  відповідає дифузії інтеркалята в пасивуючому шарі.

Параметр  $CPE_3P$  на першій стадії зменшується від 0,96 до 0,80, що відповідає переходу від  $CPE$  ємнісного типу до елемента з просторово розподіленою ємністю. Таким чином, параметр  $CPE_3T$  відповідає ємності подвійного електричного шару на межі розділу катодний матеріал/ електроліт, а елемент  $R_3$  – опору цієї межі розділу (рис. 48).

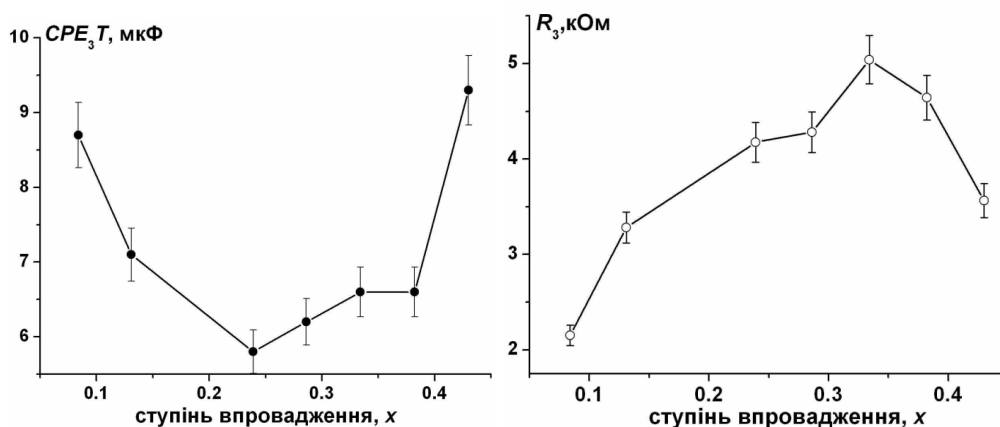


Рис. 48. Залежність ємності ПЕШ на межі розділу  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$ /електроліт (а) та опору стадії переносу через межу розділу (б)

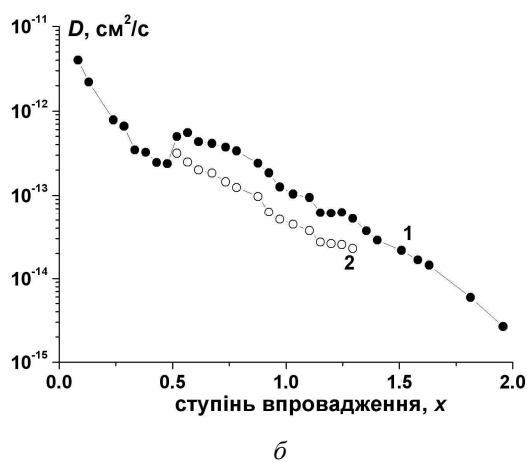
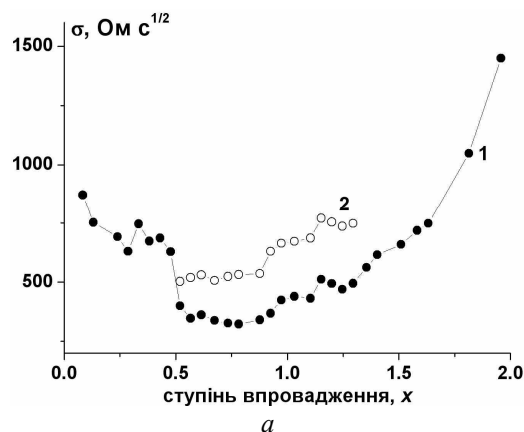


Рис. 47. Коефіцієнти Варбурга (а) та дифузії іонів  $Li^+$  (б), що характеризують процес розряду джерела з катодом на основі  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  як функції ступеня впровадження  $x$

Елемент  $C_1$  відображає ємність області просторового заряду приповерхневого шару частинок матеріалу  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$ , у яку, ймовірно, вносить вклад геометрична ємність. Зміни величини  $C_1$  є незначними, можна говорити лише про тенденцію до формування локального мінімуму в околі  $x = 0,2-0,25$  з подальшим ростом до завершення першої стадії (рис. 49, а). Ця ж тенденція характерна для залежності від  $x$  параметра  $R_4$ , що відповідає суперпозиції опору процесу інтеркаляційного перенесення заряджених частинок у матриці катодного матеріалу та опору перенесення (як перколяційного, так і дрейфового) власних носіїв (електронів) в об'ємі електрода (рис. 49, б).

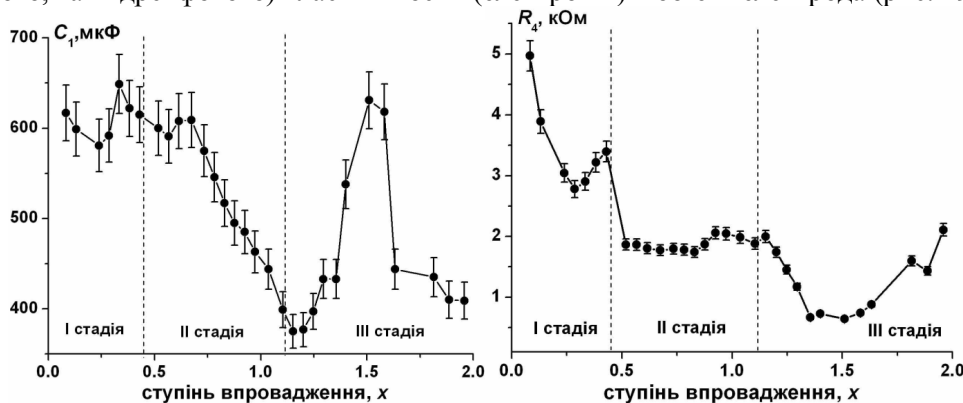


Рис. 49. Залежність ємності області просторового заряду приповерхневого шару частинок матеріалу  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  (а) та опору стадії переносу через цю межу розділу (б)

На кривих залежностей  $C_1(x)$  та  $R_4(x)$  спостерігається локальний мінімум в околі  $x = 0,2$ , аналогічну поведінку було відзначено і для ємності подвійного електричного шару  $CPE_3T(x)$ . Ураховуючи, що ємність області просторового заряду  $C_1$  обернено пропорційна до дебаївської довжини екранування, можна стверджувати, що спостережуваний хід залежності  $C_1(x)$  пов'язаний з локальним зменшенням поверхневої концентрації йонів  $Li^+$ , сорбованих на поверхні шару частинок матеріалу  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$ , що паралельно визначає спад величини ємності подвійного електричного шару на межі розділу матеріал/електроліт. Ймовірно, це пов'язано з забудовою пор та морфологічних неоднорідностей указаній поверхні розділу. Ріст сформованих зародків фази  $LiF$ , що відбувається в даному околі значень параметра  $x$ , викликає деяке збільшення величини питомої поверхні матеріалу (перша частина першої стадії), з подальшою стабілізацією та спадом (друга частина першої стадії та друга стадія), що відповідає об'єднанню окремих зерен  $LiF$  у суцільну мезопористу плівку, яка вкриває електродний матеріал. Для цієї стадії характерною є незмінність у межах величини похибки розрахунку значень опору процесу йонів  $Li^+$ . На третій стадії процесу відбувається формування області просторового заряду для приповерхневого шару зерен фази  $LiF$ . Різке збільшення  $C_1$  в діапазоні  $1,2 \leq x \leq 1,5$  відповідає зменшенню  $R_4$ .

## ХІІ. Структурні та фазові особливості комбінованих наноматеріалів $TiO_2/nFe_2O_3$ системи К2

Система К2 складалася зі зразків  $TiO_2/nFe_2O_3$  з  $n$  рівним 0,5; 2; 5 та 10 мас.%. Гідроліз суміші компонентів у соляній кислоті відбувався при наявності 5 мас.% солі сульфату натрію  $Na_2SO_4$ , яка блокувала фазовий перехід анатазу в рутил. Температура реакційного середовища при синтезі становила  $20^\circ C$ , золь витримувалася при цій же температурі впродовж 24 год. Отримані осадженням матеріали серії К2 досліджувалися після їх витримки при температурі  $150^\circ C$  упродовж 2 год.

Зразки матеріалів  $TiO_2/n Fe_2O_3$  ( $n = 0,5; 2; 5; 10 \text{ мас.}\%$ ) цієї системи, згідно з рентгеноструктурними дослідженнями (дифрактометр ДРОН-4-07 з фокусуванням за Бреггом–

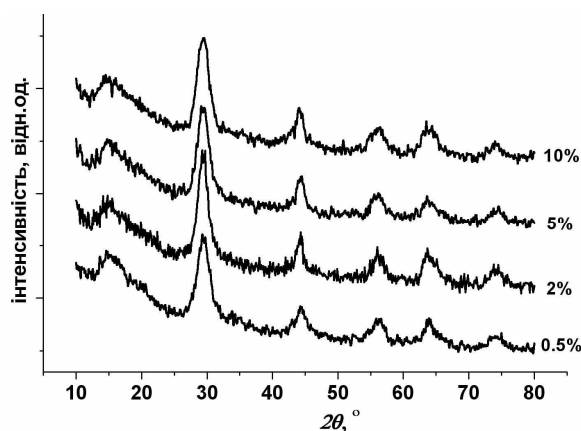


Рис. 50. Рентгенодифрактограми матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  отриманих в присутності  $Na_2SO_4$  (система К2):  $n = 0,5; 2; 5$  та  $10 \text{ мас.}\%$

Брентано,  $CoK_{\alpha}$ -випромінювання), не містять інших рентгенокристалічних фаз, окрім анатазу, який, відповідно до якісного аналізу, перебуває в ультрадисперсному стані (рис. 50). Дифрактограми для всіх матеріалів цієї серії дуже схожі між собою, що передбачає близькість їх мікроструктурних та морфологічних характеристик. Рітвельдівський аналіз рентгенодифрактометричних даних виявив анізотропний характер змін сталих ґраток анатазу від ступеня допування  $n$ . Виявлено, що збільшення ступеня допування призводить до розширення ґратки анатазу тільки в кристалографічному напрямку [001] (табл. 9).

Таблиця 9

**Структурні параметри матеріалів  $TiO_2 / n Fe_2O_3$ , отриманих при включенні  $Na_2SO_4$  в склад реакційної суміші (система K2)**

Ступінь допування $n$ , мас. %	Анаіз			
	параметри комірки		$\langle D \rangle$ , нм	Втрата маси, %
	$a$ , Å	$c$ , Å		
0,5	$3,799 \pm 0,006$	$9,476 \pm 0,006$	3,2	14,9
2	$3,799 \pm 0,007$	$9,515 \pm 0,005$	3,9	13,7
5	$3,798 \pm 0,007$	$9,505 \pm 0,006$	4,8	13,2
10	$3,801 \pm 0,006$	$9,523 \pm 0,007$	3,9	11,4

При визначенні середнього розміру ОКР у досліджуваних матеріалах та інтегральної величини відносних напруг між ними застосовувався метод Вільямсона–Хола для випадку лоренцівської форми, що апроксимує профіль кривої. Як еталон використовувався попередньо відпалений, полікристалічний зразок  $SiO_2$ , повна ширина дифракційного профілю якого для кута  $2\theta = 31,018^\circ$  становила  $0,2580^\circ$ .

Виявлено, що збільшення ступеня допування слабо впливає на розмір ОКР-анатазу, хоча для ступеня допування  $n = 5$  мас. %  $Fe_2O_3$  фіксується її локальний ріст. Збільшення розміру ОКР відповідає укрупненню частинок матеріалу, зменшенню величини лапласівського тиску та релаксації кристалічної структури матеріалу в приповерхневих шарах частинки. Автори [32; 21] виявили зменшення розміру кристалітів при збільшенні відношення  $Fe/Ti$  в наноккомпозиті  $TiO_2/Fe_2O_3$ , проте в даних роботах під час синтезу отримувалася суміш фаз анатаз-рутил з значним вмістом аморфної складової. У нашому випадку ключову роль у досягненні контролю фазового складу матеріалу відіграла наявність  $Na_2SO_4$ , яка блокувала перехід анатаз/рутил, проте втручання в перебіг конденсаційного процесу та контроль кислотності реакційного середовища стали факторами визначальними як для фазового складу, так і для розміру частинок. Водночас отриманий результат доповнює дані роботи [35].

Термогравіметричні залежності для зразків серії K2-1 (рис. 51) демонструють загальні закономірності, які виявлені для випадку термічного аналізу гідратованого анатазу. Основна втрата маси припадає на температурний діапазон  $100\text{--}400^\circ\text{C}$ .

Зафіксовано близьку до лінійної спадну залежність величини втрати маси від ступеня допування (рис. 52). Враховуючи рентгенодифрактометричні дані про слабкі відмінності в мікроструктурі для усіх зразків цієї серії, цей результат можна пояснити лише зменшенням числа поверхневих адсорбційних центрів з ростом ступеня допування.

Труднощі під час аналізу магнітної мікроструктури матеріалів  $TiO_2/n Fe_2O_3$  системи K2 вносили зменшення активності джерела та відносно невелика кількість ядер  $Fe^{57}$  в матеріалі, що зумовлювало тривалий час набору інформації (1,5–2,5 доби) з відповідним накопиченням шумів.

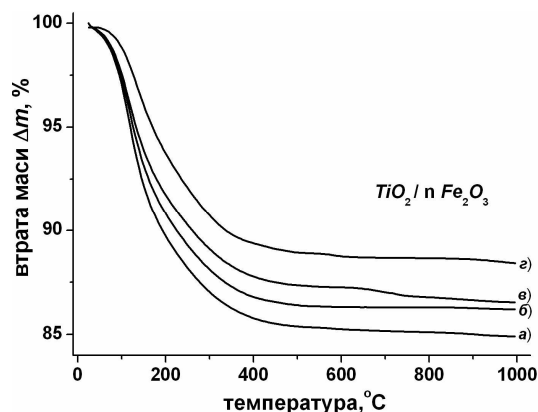


Рис. 51. Термогравіметричні криві для  $TiO_2/nFe_2O_3$  (система K2);  $n$  рівне 0,5 (а); 2 (б); 5 (в) та 10 (г) мас.%

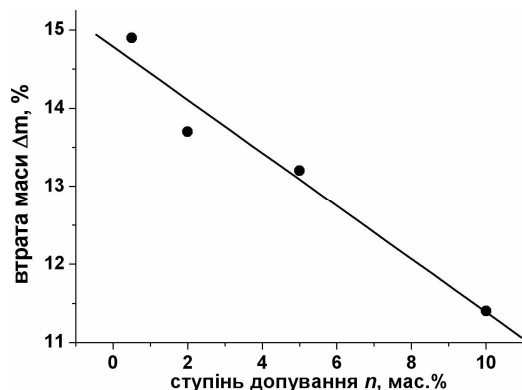


Рис. 52. Залежність величини втрати маси від ступеня допування для матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  (система K2) після нагріву до температури  $1000^\circ C$

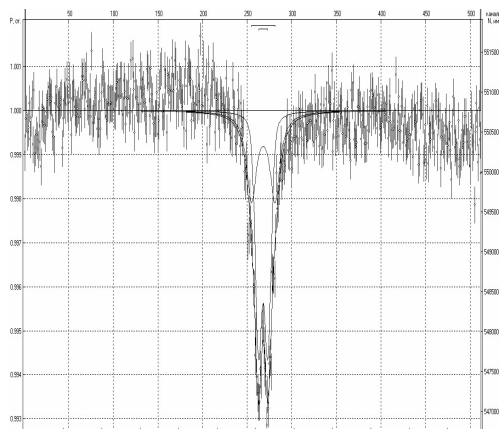


Рис. 53 Мессбауерівський спектр матеріалу  $TiO_2/2$  мас. %  $Fe_2O_3$  системи K2, температура зйомки 293 К

Аналіз гамма-резонансних спектрів (ширина лінії  $\alpha$ -Fe рівна 0,19 мм/с), отриманих для матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  системи K2, не виявив у них рентгеноаморфних фаз із магнітним упорядкуванням (табл. 10). Для всіх зразків цієї системи йони заліза перебувають у високоспіновому стані «+3», що узгоджується з даними [42]. У спектрі матеріалу  $TiO_2/2$  мас. %  $Fe_2O_3$  (рис. 53) виділено два парціальні дублети, проте, виходячи з однаковості значень ізомерного зсуву, імовірно є неперервний розподіл значень квадрупольного розщеплення з двома локальними максимумами ймовірності знаходження йонів у стані з певним типом ближнього оточення. Величини квадрупольного розщеплення  $\Delta$  відповідають октакоординованому  $Fe^{+3}$  [30].

Таблиця 5.10

**Параметри парціальних компонент мессбауерівських спектрів матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  системи K2**

Компонента	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$a$ , мм/с	$S$ , %
<b><math>TiO_2/2</math> мас. % <math>Fe_2O_3</math> (зйомка при 293 К)</b>				
$D_1$	$0,41 \pm 0,01$	$1,21 \pm 0,06$	$0,62 \pm 0,05$	$41 \pm 2$
$D_2$	$0,41 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,05$	$0,42 \pm 0,05$	$59 \pm 2$
<b><math>TiO_2/5</math> мас. % <math>Fe_2O_3</math> зйомка при 293 К</b>				
$D_1$	$0,44 \pm 0,02$	$0,82 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,02$	$19 \pm 1$
$D_2$	$0,38 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,02$	$81 \pm 2$
<b><math>TiO_2/5</math> мас. % <math>Fe_2O_3</math> зйомка при 88 К</b>				
$D_1$	$0,76 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,02$	$73 \pm 2$
$D_2$	$0,76 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,02$	$0,43 \pm 0,02$	$27 \pm 1$
<b><math>TiO_2/5</math> мас. % <math>Fe_2O_3</math> після відпалу при <math>200^\circ C</math> зйомка при 293 К</b>				
$D_1$	$0,39 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,02$	$79 \pm 2$
$D_2$	$0,39 \pm 0,02$	$0,85 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,02$	$21 \pm 2$
<b><math>TiO_2/10</math> мас. % <math>Fe_2O_3</math> зйомка при 293 К</b>				
$D_1$	$0,65 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,02$	$75 \pm 2$
$D_2$	$0,62 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0,02$	$0,57 \pm 0,02$	$25 \pm 1$
<b><math>TiO_2/10</math> мас. % <math>Fe_2O_3</math> після відпалу при <math>200^\circ C</math> зйомка при 293 К</b>				
$D_1$	$0,38 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,02$	$71 \pm 2$
$D_2$	$0,41 \pm 0,02$	$0,92 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,02$	$29 \pm 1$

Порівняно великі значення  $\Delta$  для однієї з компонент зумовлені асиметричністю ближнього оточення йона  $Fe^{3+}$ . Параметри спектра для компоненти  $D_2$  близькі до значень характеристик ядерного гамма-резонансу для йонів  $Fe^{3+}$  в октаедричному оточенні, які входять до складу  $\gamma\text{-}FeOOH$  [28]. Поява впорядкування цього типу може свідчити про локалізацію частини йонів  $Fe^{3+}$  в приповерхневому шарі наночастинок композита та їх взаємодію з хемосорбованими на поверхні гідроксильними групами, проте однозначні висновки утруднені. Факт ізоморфного впровадження в позиції  $Ti^{4+}$  йонів  $Fe^{3+}$  підтверджується зафіксованим збільшенням сталих ґраток легованих зразків. Заміщення  $Ti^{4+}$  на  $Fe^{3+}$  може відбуватись як безпосередньо в процесі синтезу, так і в результаті дифузійних процесів чи структурної трансформації та енергетичної оптимізації високодефектних областей приповерхневих шарів частинок нанокompозита. У месбауерівському спектрі матеріалу  $TiO_2/5 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$ , отриманому при кімнатній температурі, як і для  $TiO_2/2 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  (табл. 10, рис. 54, а), домінантною залишається складова з квадрупольним розщепленням  $\Delta = 0,45\text{--}0,47 \text{ мм/с}$ , значення  $\Delta$  для іншої складової ( $D_1$ ) зменшується до  $\Delta = 0,82 \text{ мм/с}$  порівняно з параметрами відповідної компоненти зразка  $TiO_2/2 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$ , що відповідає підвищенню симетрії оточення месбауерівських ядер і свідчить про перебіг релаксаційних процесів в системі.

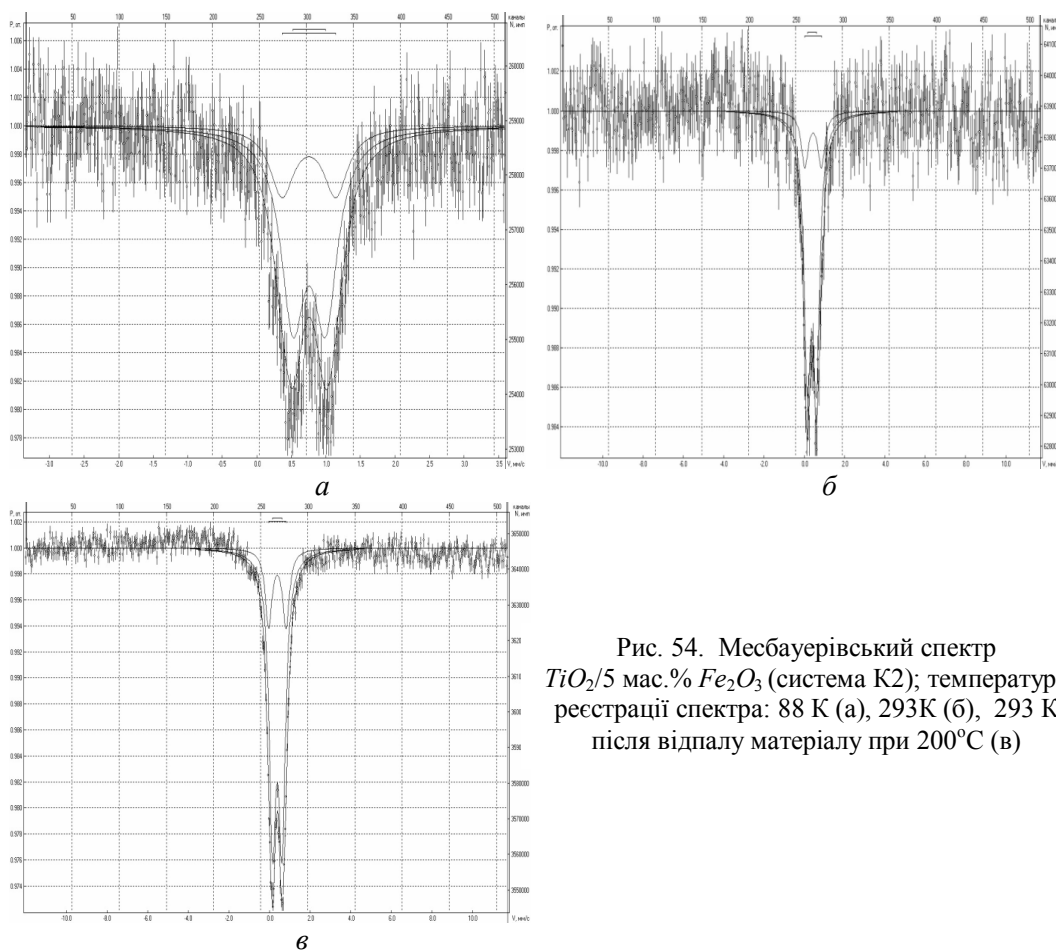


Рис. 54. Месбауерівський спектр  $TiO_2/5 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  (система К2); температура реєстрації спектра: 88 К (а), 293К (б), 293 К після відпалу матеріалу при 200°C (в)

Зйомка при 88 К не виявила окремих залізовмісних фаз, які при кімнатних температурах могли б перебувати в парамагнітному стані (рис. 54, б). Зміни параметрів месбауерівських спектрів при низьких температурах визначаються виключно ефектами переорганізації кристалічної ґратки анатазу та змінами градієнта електричного поля на ядрах  $Fe^{57}$ , що є результатом термічно індукованих змін заселеності валентних оболонок месбауерівського йона. Зафіксовано збільшення (майже вдвічі) ізомерного зсуву для обох компонент порівняно зі зломкою при кімнатній температурі для невідпаленого матеріалу при збереженні їх однаковості в межах похибки апроксимації – 0,39 мм/с; значення квадрупольного розщеплення практично не змінилися. Збільшення ізомерних зсувів свідчить про зменшення ступеня ковалентності хімічного зв'язку  $Fe\text{-}O$ . Характер хімічного зв'язку визначається в першу чергу внеском йонної складової, зумовленої перерозподілом електронів між атомами заліза і



кисню, та очікується порівняно менший вплив ковалентної складової, зумовленої взаємодією  $p$ - і  $d$ -станів кисню та заліза відповідно.

Згідно з результатами відпалу зразка  $TiO_2/5 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  при  $200^\circ\text{C}$  протягом 2 год, магнітна мікроструктура зразка є стійкою, параметри месбауерівських спектрів дуже близькі до даних, отриманих для вихідного зразка при кімнатній температурі (рис. 54, в).

Для спектра системи  $TiO_2/10 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$ , отриманого при кімнатній температурі, виділено дві парціальні складові, причому зафіксовані попередньо закономірності зберігаються (рис. 55, а). Параметри домінуючої компоненти (~75%) відрізняють відносним збільшенням величин ізомерних зсувів, що свідчить про зміни в характері хімічного зв'язку  $Fe-O$  з відносним (порівняно з іншими зразками цієї серії) зменшенням його ковалентної складової. Відпал при температурі  $200^\circ\text{C}$  проявляється у зменшенні ізомерних зсувів та збільшенні величин квадрупольного розщеплення для компоненти  $D_2$  (рис. 55, б).

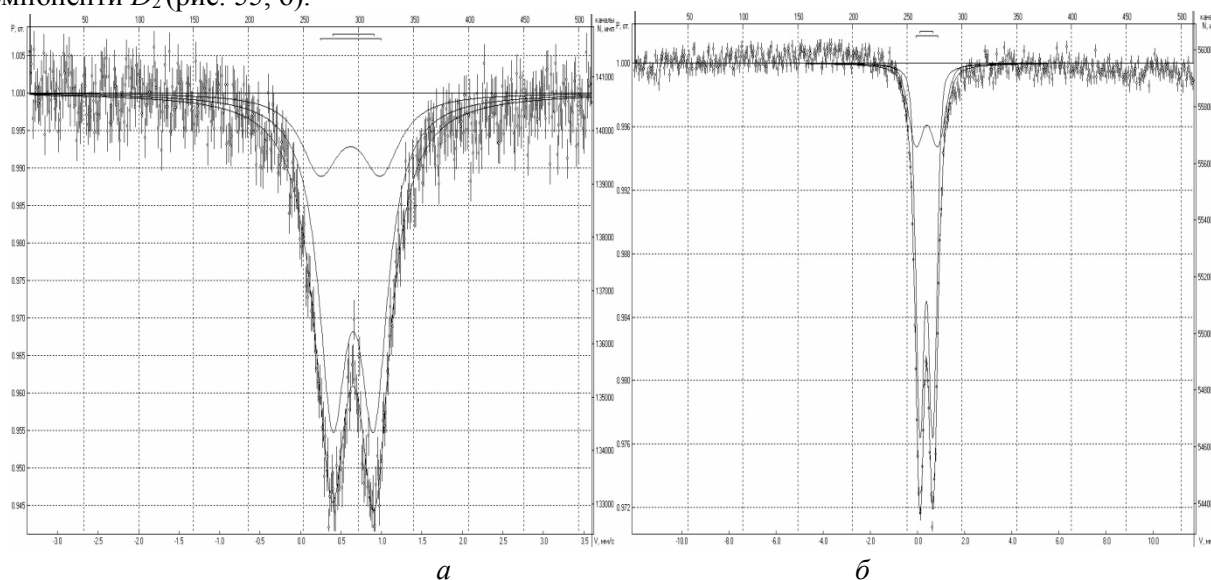


Рис. 55. Месбауерівські спектри матеріалу  $TiO_2/10 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  (система K2); температура реєстрації спектру: 293 К (а), 293 К після відпалу при  $200^\circ\text{C}$  (б)

### ХІІІ. Застосування матеріалів $TiO_2/Fe_2O_3$ системи K2 як основи катодної композиції ЛДС

Розрядні криві, отримані для ЛДС із катодами на основі матеріалів системи K2 (рис. 56) володіють рядом характерних особливостей, порівняно з аналогічними залежностями для системи K1. У першу чергу, виявлено вплив ступеня допування на величину питомих енергетичних характеристик ЛДС – з ростом вмісту заліза питомі ємність та потужність зменшуються (рис. 57, крива 1). Зіставлення залежностей втрати маси основи катодного матеріалу при його нагріванні до температури

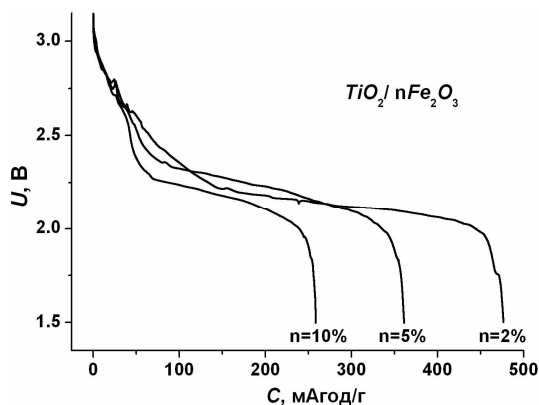


Рис. 56. Розрядні криві ЛДС з катодами на основі матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  системи K2

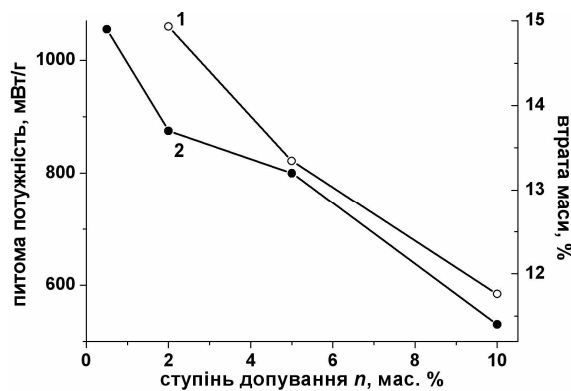


Рис. 57. Взаємозв'язок між питомою потужністю ЛДС із катодами на основі матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  (крива 1) та втратою маси катодного матеріалу при нагріванні до  $1000^\circ\text{C}$  (крива 2)

1000°C (рис. 57, крива 2) та величини питомої потужності ЛДС з катодами на основі цих матеріалів (крива 1) від ступеня допування дає підстави стверджувати, що основний вплив на кількість накопиченого заряду в цьому випадку має величина питомої поверхні катодного матеріалу. Варто відзначити, що цей результат свідчить про слабкий вплив технологічних умов приготування катодної композиції на морфологічні особливості та ступінь агломерації частинок досліджуваного матеріалу.

Усі розрядні криві характеризуються наявністю області слабкої залежності НВК від величини ступеня впровадження (діапазон 2,2–2,3 В), проте з ростом ступеня допування ця ділянка звужується, що і є причиною зменшення величини питомої потужності. Варто додатково відмітити, що для діапазону 30–100 мА год/г спостерігаються відмінності в ході отриманих розрядних кривих, зокрема з ростом ступеня допування швидкість спаду напруги збільшується. Цей результат можна пояснити збільшенням провідності катодного матеріалу за рахунок перколяційної складової, яка з'являється в результаті відновлення частини іонів заліза до двовалентного стану.

### 5.14 Структура та морфологія матеріалів $TiO_2/nFe_2O_3$ системи К3

Умови отримання матеріалів системи К3 були аналогічними до попереднього випадку (система К2), за винятком температурного режиму – температура реакційного середовища при синтезі становила 60°C. Золь витримувався при цій же температурі впродовж 24 год. Отриманий гель просушувався при температурі 150°C упродовж 2 год.

Результати рентгенофазового аналізу для матеріалів цієї серії наведено на рис. 58 та в табл. 11. Виявлено, що отримані матеріали є монофазними в межах точності методу і являють собою ультрадисперсний анатаз. Збільшення температури при синтезі до 60°C зумовило кристалізацію матеріалу, яка є кращою порівняно зі зразками системи К2 (рис. 58), про що свідчить відсутність гало на дифрактограмах зразків К3. Додаткові оксидні залізовмісні фази відсутні, що дозволяє зробити припущення про ізоморфне заміщення залізом титану в кристалічних вузлах матриці  $TiO_2$ , чому сприяє близькість йонних радіусів  $Fe^{3+}$  та  $Ti^{4+}$ .

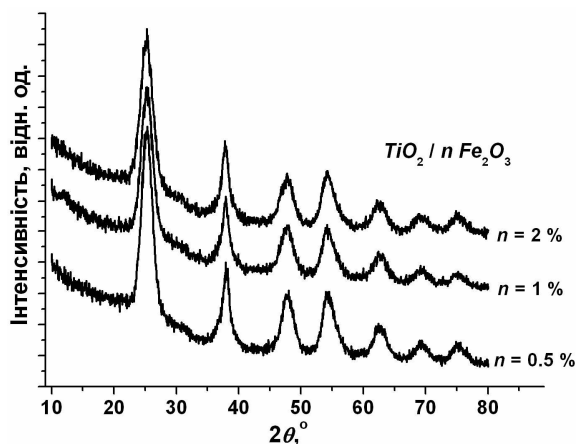


Рис. 58. Рентгенограми матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  системи К3

Таблиця 11

#### Структурні параметри матеріалів $TiO_2/n Fe_2O_3$ системи К3

Ступінь допування $n$ , мас. %	Анатаз		
	параметри комірки		$\langle D \rangle$ , нм
	$a$ , Å	$c$ , Å	
0,5	$3,807 \pm 0,004$	$9,479 \pm 0,006$	4,0
1,0	$3,816 \pm 0,005$	$9,505 \pm 0,008$	3,8
2,0	$3,812 \pm 0,005$	$9,522 \pm 0,007$	3,3

На основі аналізу спектрів поглинання в ультрафіолетовому та видимому діапазонах у [21] встановлено вплив ізоморфного заміщення залізом титану в кристалічних вузлах матриці  $TiO_2$ . Цими ж авторами виявлено зменшення розміру кристалітів при збільшенні відношення  $Fe/Ti$  в нанокompозиті  $TiO_2/Fe$ .

Порівняно з даними, отриманими нами для крупно-блочних полікристалів анатазу, виявлено тенденцію до зростання параметрів його тетрагональної ґратки при підвищенні рівня допування, за умови більшої швидкості росту в напрямку [001], що узгоджується з даними, отриманими для системи К2. Зафіксована тенденція збільшення параметрів ґратки анатазу при підвищенні рівня допування залізом узгоджується з результатами [43]. Для визначення середнього розміру ОКР застосовувався метод Вільямсона–Хола. Виявлено, що значення розміру ОКР для матеріалів системи К3 близькі між собою, з тенденцією до збільшення з ростом ступеня допування (табл. 11), що також узгоджується з результатами досліджень матеріалів системи К2. Збільшення температури витримки гелю практично не вплинуло на середній розмір ОКР матеріалів.

Показано (рис. 59), що ступінь агломерованості матеріалу зростає зі збільшенням вмісту заліза в матеріалі, що узгоджується з виявленою тенденцією до зменшення відносного розміру ОКР, який для матеріалів, синтезованих золь-гель методом близький до розміру окремих частинок.

Аналіз месбауерівських спектрів, отриманих для  $TiO_2/2$  мас.%  $Fe_2O_3$  при температурах 293 К та 88 К (рис. 60, табл. 12) підтвердив результат рентгенофазового аналізу про відсутність кристалічно- та магнітопорядкованих залізистих фаз у синтезованих матеріалах. Наявність виключно йонів  $Fe^{3+}$  в легovanому залізом анатазі було зафіксовано також авторами [44]. Встановлено, що впроваджені йони заліза в цьому матеріалі перебувають у високоспіновому стані «+3» [45].

Застосування як прекурсора  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  з природним вмістом ізотопу  $Fe^{57}$  не дозволило отримати достовірні дані щодо параметрів месбауерівських спектрів зразків  $TiO_2$  із вмістом заліза 0,5; 1 мас. %. У месбауерівському спектрі системи  $TiO_2/2$  мас.%  $Fe_2O_3$ , отриманому при кімнатній температурі (рис. 60, а), виділено два парціальні дублети, які відповідають ядрам йонів  $Fe^{3+}$  з різним ближнім оточенням, що,

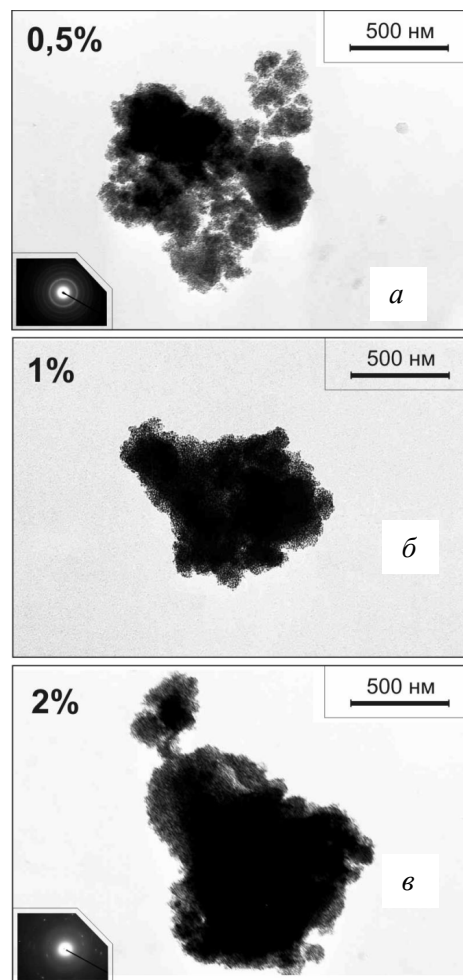


Рис. 59. Зображення частинок матеріалів  $TiO_2 / n Fe_2O_3$  системи К3 :  $n = 0,5$  (а); 1 (б) та 2 (в) мас. %

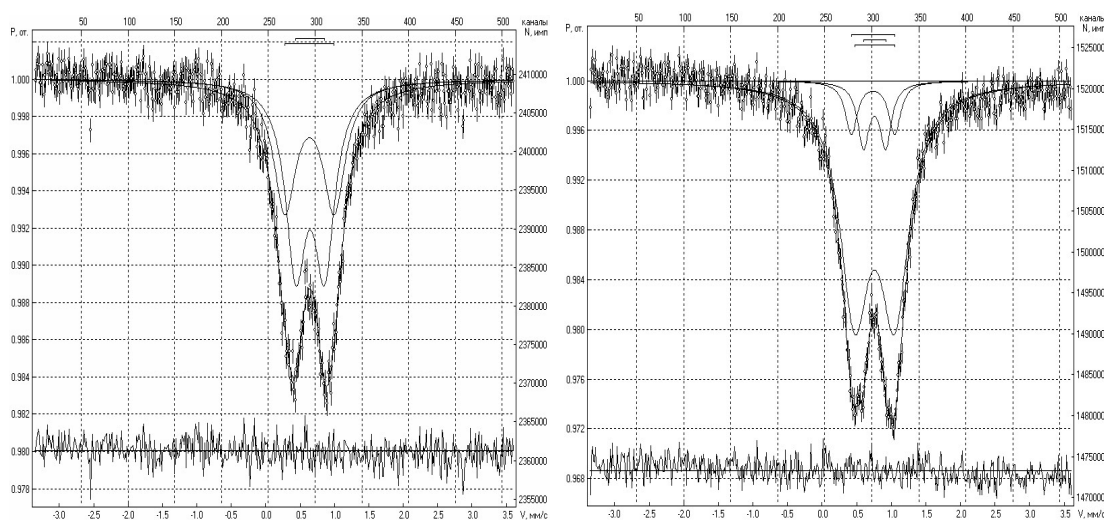


Рис. 60. Месбауерівські спектри матеріалу  $TiO_2 / 2$  мас.%  $Fe_2O_3$ ; температура реєстрації 293К (а) та 88 К (б)

відповідно, передбачає відмінні значення градієнта електричного поля на ядрах; ці компоненти володіють близькими ширинами; кількості йонів  $Fe^{3+}$  з ближнім оточенням певного типу відносяться як 3:2.

Таблиця 12

Параметри месбауерівських спектрів матеріалу  $TiO_2 / 2 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  системи КЗ, температура зйомки 293К та 88 К

Компонента	$\delta_s$ , мм/с	$\Delta_s$ , мм/с	$a$ , мм/с	$S$ , %
$x = 2\%, T = 293 \text{ К}$				
$D_1$	$0,30 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,02$	$56,2 \pm 1,1$
$D_2$	$0,29 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,01$	$43,8 \pm 1,1$
$x=2\%, T = 88 \text{ К}$				
$D_1$	$0,39 \pm 0,01$	$0,63 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$	$8,3 \pm 1,0$
$D_2$	$0,41 \pm 0,01$	$0,58 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,02$	$82,1 \pm 1,0$
$D_3$	$0,41 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,02$	$9,6 \pm 1,2$

За встановленими величинами параметрів  $D_1$  можна зробити висновок, що поява даної парціальної компоненти спектра є результатом резонансного поглинання ядрами йонів  $Fe^{3+}$  в октаедричному оточенні, які входять у сполуку  $\gamma\text{-FeOOH}$  [28]. Поява впорядкування цього типу свідчить про локалізацію близько 60% йонів  $Fe^{3+}$  у високодефектному приповерхневому шарі наночастинок композита та їх взаємодію з хемосорбованими на поверхні гідроксильними групами. Дублет №2 відповідає ізоморфно впровадженим в позиції  $Ti^{4+}$  йонам  $Fe^{3+}$ ; факт заміщення підтверджується зафіксованим збільшенням сталих ґраток допованих зразків. Йонні радіуси  $Fe^{3+}$  у високоспіновому та низькоспіновому стані для октаедричної позиції становлять відповідно 0,785 та 0,690 Å, в той час як радіус октакоординованого йона  $Ti^{4+}$  – 0,745 Å, що також узгоджується з твердженням про високоспіновий стан йонів  $Fe^{3+}$ . Заміщення  $Ti^{4+}$  на  $Fe^{3+}$  може відбуватися не тільки безпосередньо в процесі синтезу, але і в результаті дифузійного руху чи структурної трансформації та енергетичної оптимізації високодефектних областей приповерхневих шарів частинок.

Таким чином, парціальний дублет  $D_1$  спектра, отриманого при температурі 88 К, відповідає ядрам йонів  $Fe^{3+}$  у складі поверхневої фази  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Ріст ізомерного зсуву для даної фази на 0,1 мм/с при температурі 110 К зафіксовано в [28]. Домінуюча складова ( $D_2$ ) є результатом суперпозиції неперервного ряду дублетних компонент для октакоординованих  $Fe^{3+}$  в складі як  $\gamma\text{-FeOOH}$ , так і заміщених в катіонні позиції кристалічної ґратки анатазу. Існування компоненти  $D_3$  зі значенням квадрупольного розщеплення 0,32 мм/с виходить за межі похибки апроксимації. Така складова, ймовірно, відповідає ядрам йонів  $Fe^{3+}$  в регулярних позиціях  $Ti^{4+}$ , віддалених від поверхні частинок нанокompозита; для даних позицій вплив валентного ГЕП менший порівняно з аналогічними позиціями в приповерхневому шарі. Середньозважене за всіма позиціями йонів  $Fe^{3+}$  значення квадрупольного розщеплення однакове для обох температур зйомки і становить 0,55 мм/с. Зафіксоване зростання ізомерних зсувів для зйомки при  $T = 88 \text{ К}$  свідчить про порівняно меншу ступінь ковалентності хімічного зв'язку  $Fe^{3+}$  в позиції  $Ti^{4+}\text{-O}$ . Характер хімічного зв'язку визначається в першу чергу внеском йонної складової, зумовленої переносом електронів від заліза до кисню [46]. Очікується порівняно менший вплив ковалентної складової, зумовленої взаємодією  $p$ - і  $d$ -станів кисню та заліза відповідно [47].

Морфологічні відмінності між матеріалами серії КЗ відображають особливості їх ІЧ-спектрів

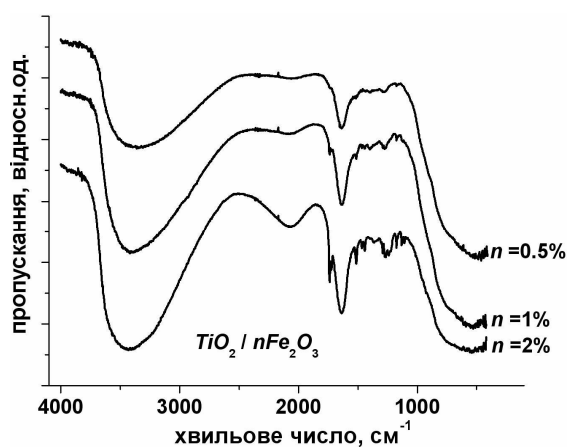


Рис. 61. ІЧ-спектри матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  системи КЗ

пропускання (рис. 61). Традиційно для всіх спектрів гідратованих оксидних систем характерною є наявність смуги поглинання при  $1635\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає коливним модам зв'язку  $O-H$  в молекулах зв'язаної води. Збільшення концентрації йонів заліза в зразку проявляється появою та збільшенням відносної інтенсивності додаткових смуг при  $1174$  та  $1737\text{ см}^{-1}$ , природа яких поки що не встановлена. За даними роботи [48], ІЧ-спектри системи  $TiO_2/Fe$  в діапазоні  $1000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  малочутливі до змін концентрації впроваджених в процесі синтезу йонів заліза, проте в нашому випадку вплив допування чітко простежується. Інтегральна інтенсивність смуг поглинання в околах  $3400$  та  $1630\text{ см}^{-1}$  збільшується з ростом допування, що відповідає росту вмісту адсорбованої води та гідроксилів.

Узагальнюючи експериментальні дані, можна запропонувати таку модель перебігу процесу формування матеріалу  $TiO_2/n Fe_2O_3$ . У процесі сумісного гідролізу відбувається як ізоморфне заміщення залізом титану в кристалічних вузлах матриці (йонні радіуси для  $Fe^{3+}$  і  $Ti^{4+}$  –  $0,67$  і  $0,64\text{ Å}$  відповідно), так і локалізація йонів заліза на поверхні зародків кристалічної фази з утворенням хімічних зв'язків з аніонами  $O^{2-}$ , які знаходяться в екваторіальній площині октаедрів  $TiO_6$  з приєднанням групи  $OH$ . Таким чином, блокується формування лінійних ланцюгів октаедрів  $TiO_6$  (утворення рутильної фази  $TiO_2$ ) і створюються передумови для побудови спіральних ланцюгів, об'єднаних гранями октаедрів  $TiO_6$ , (утворення анатазної фази  $TiO_2$ ). Тенденцію до збільшення дисперсності матеріалу при зростанні вмісту йонів  $Fe^{3+}$  можна пояснити появою аніонних вакансій у приповерхневому шарі частинок композита внаслідок заміщення  $Ti^{4+}$  на  $Fe^{3+}$ , в результаті чого з великою ймовірністю формується пориста поверхня наночастинок [32], що фіксується як збільшення питомої поверхні матеріалу, уширення дифракційних ліній та відносно зменшення розмірів областей когерентного розсіювання. Дефектність аніонної підґратки визначає ступінь пористості структури синтезованого  $TiO_2/n Fe_2O_3$ , тому ріст відносного вмісту йонів  $Fe^{3+}$ , враховуючи меншу густину анатазу порівняно з рутилом ( $3,896$  та  $4,249\text{ г/см}^3$  відповідно), є ще одним фактором, що збільшує ймовірність формування анатазної модифікації  $TiO_2$ .

## Висновки

1. Виявлено, що присутність у реакційному середовищі під час солянокислотного гідролізу  $TiCl_4$  розчину  $Na_2SO_4$  є визначальним для фазового складу та мікроструктурних характеристик отриманого в результаті синтезу матеріалу. Без застосування  $Na_2SO_4$  отримувалася суміш анатазу та рутилу, за його наявності єдиною рентгенокристалічною фазою є анатаз, оскільки під час гідролізу при застосованих температурах та концентраціях  $TiCl_4$  стабільною формою є мономери  $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$ . Наявні в реакційному середовищі сульфогрупи  $SO_4^{2-}$  формують місткові бідентатні комплекси з йонами кисню екваторіальної площини октаедрів  $TiO_6$ , тим самим зменшуючи ймовірність оляційного об'єднання координаційних октаедрів зі спільним екваторіальним ребром, що збільшує ймовірність утворення зародка фази анатазу.

2. Показано, що під час синтезу комбінованих наноматеріалів  $TiO_2/V_2O_5$ ,  $TiO_2/Cr_2O_3$ ,  $TiO_2/MnO_2$  з умістом домішки  $3\text{ мас.}\%$  без присутності в реакційній суміші  $Na_2SO_4$  отримується рутильна фаза діоксиду титану (тільки в  $TiO_2/3\%\text{ мас. }V_2O_5$  зафіксовано незначний уміст анатазу). Рентгенокристалічні хромо-, ванадіє- чи мангановмісні оксидні фази не зафіксовані. За наявності  $Na_2SO_4$  синтезовані матеріали являли собою монофазний нанодисперсний анатаз.

3. Під час синтезу матеріалів  $TiO_2/Fe_2O_3$  без присутності  $Na_2SO_4$  виявлено, що масова концентрація  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  у реакційному середовищі визначає співвідношення рентгенокристалічних фаз рутилу та анатазу. За відсутності домішки отриманий матеріал являє собою монофазний рутил. Зі зростанням ступеня допування монофазність порушується. При вмісті  $0,5\text{ мас.}\%$   $Fe_2O_3$  в матеріалі фіксується поява  $2\text{--}4\text{ мол.}\%$  анатазу  $TiO_2$ . При збільшенні відносного вмісту домішки відбувається подальший немонотонний ріст умісту анатазу, збільшення дисперсності матеріалу, який при вмісті  $20\text{ мас.}\%$   $Fe_2O_3$  стає рентгеноаморфним. Методом месбауерівської спектроскопії доведений факт ізоморфного заміщення залізом титану в кристалічній ґратці анатазу та рутилу. Припускається, що внаслідок заміщення  $Ti^{4+}$  на  $Fe^{3+}$  з'являються аніонні вакансії в приповерхневому шарі частинок матеріалу, в результаті чого зростає його мікропористість, що фіксується як збільшення питомої поверхні матеріалу.

4. Одночасно з ізоморфним заміщенням йонів титану йонами заліза при вмісті домішки  $> 5\text{ мас.}\%$   $Fe_2O_3$  відбувається формування на поверхні наночастинок  $TiO_2$  зародків фази  $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ , яка з часом трансформується в  $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ .

5. Уперше виявлено, що наявність йонів заліза в структурі анатазу та рутилу при прожарюванні стимулює утворення моноклінної фази  $TiO_2$ .

6. Взаємодія катодного матеріалу  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  з електролітом ( $LiBF_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні) призводить до проявів анізотропії теплових коливань йонів  $Fe^{3+}$ , які знаходяться в приповерхневому шарі частинок, що зумовлено впливом молекул розчинника які, володіючи дипольним моментом, індукують формування, на межі розділу електрод/електроліт подвійного електричного шару.

7. Інтеркаляція йонів  $Li^+$  в матеріал  $TiO_2/Fe_2O_3$  приводить до відновлення йонів  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$ , причому концентрація останніх прямо пропорційна ступеню впровадження  $Li^+$ .

8. Запропоновано модель формування нанокompозита  $TiO_2/Fe_2O_3$  в процесі сумісного гідролізу. Відбувається як ізоморфне заміщення залізом титану в кристалічних вузлах матриці, так і локалізація йонів заліза на поверхні зародків кристалічної фази з утворенням хімічних зв'язків з аніонами, які знаходяться в екваторіальній площині октаедрів  $[TiO_6]$ , та приєднанням групи  $OH$ . У результаті відбувається блокування формування лінійних ланцюгів октаедрів  $[TiO_6]$  і створюються додаткові передумови для побудови спіральних ланцюгів, об'єднаних площинами граней октаедрів  $[TiO_6]$ .

1. Jeong E. D. Hydrothermal synthesis of Cr and Fe co-doped  $TiO_2$  nanoparticle photocatalyst / Jeong E. D., Borseb P. H., Jang J. S. [et al.] // Journal of Ceramic Processing Research. – 2008. – V. 9, № 3. – P. 250–253.
2. Wang Y. Preparation, characterization and photoelectrochemical behaviors of Fe(III)-doped  $TiO_2$  nanoparticles / Wang Y., Cheng H., Hao Y. [et al.] // Journal of Materials Science. – 1999. – V. 34. – P. 3721–3729.
3. Mizushima K. Impurity Levels of Iron-Group Ions in  $TiO_2$  (II) / K. Mizushima, M. Tanaka, A. Asai [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1979. – V. 40. – P. 1129–1140.
4. Hengbo Yin. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile  $TiO_2$  using amorphous phase  $TiO_2$  / Hengbo Yin, Yuji Wada, Takayuki Kitamura [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2001. – № 11. – P. 1694–1703.
5. Joseph K. Single-Step Synthesis and Structural Study of Mesoporous Sulfated Titania Nanopowder by a Controlled Hydrolysis Process / Joseph K., Antony Raj, Viswanathan B. // ACS Applied Material Interfaces. – 2009. – V. 1, № 11. – P. 2462–2469.
6. Jong Rack Sohn. Acidic Properties and Catalytic Activity of Titanium Sulfate Supported on  $TiO_2$  / [Jong Rack Sohn, Si Hoon Lee, Park Won Cheon [et al.] // Bulletin of the Korean Chemical Society. – 2004. – V. 25, № 5. – P. 657–664.
7. Djaoued Y. The effect of poly(ethylene glycol) on the crystallization and phase transitions of nanocrystalline  $TiO_2$  thin films / Djaoued Y., Robichaud J., Bruning R. // Materials Science-Poland. – 2005. – V. 23, № 1. – P. 15–27.
8. Williamson G. K. X-ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram / Williamson G. K., Hall W. H. // Acta Metall. – 1953. – V. 1. – P. 22–31.
9. Sing K. S. W. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity / Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W. (FRG) [et al.] // Pure & Applied Chemistry. – 1985. – V. 57, № 4. – P. 603–619.
10. Lichtenberger J. Catalytic oxidation of chlorinated benzenes over  $V_2O_5/TiO_2$  catalysts / J. Lichtenberger, M. D. Amiridis // Journal of Catalysis. – 2004. – V. 223, № 2. – P. 296–308.
11. Sayilkan F. Hydrothermal Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Nanosized  $TiO_2$  Based Catalysts for Rhodamine B Degradation / Sayilkan F., Asilturk M., Sener S. [et al.] // Turk Journal Chem. – 2007. – № 31. – P. 211–221.
12. Qinyuan Zhang. Electrochromic properties of sol-gel deposited  $V_2O_5$  and  $TiO_2-V_2O_5$  binary thin films / Qinyuan Zhang, Guangming Wu, Bin Zhou [et al.] // Journal of Materials Sciences & Technology. – 2001. – V. 17, № 4. – P. 417–420.
13. Yoganarasimhan R. Mechanism of Crystal Structure Transformation / R. Yoganarasimhan, C. N. R. Rao // Transactions of the Faraday Society. – 1962. – V. 58, № 15. – P. 79–89.
14. Shannon R. D. Kinetics of the anatase-rutile transformation / Shannon R. D., Pask J.A. // Journal of the American Chemical Society. – 1965. – V. 87. – P. 391–398.
15. L. Forro. Temperature effects on the size of anatase crystallites in  $TiO_2$  and  $TiO_2$  powders / Forro L., Chauvet O., Emin D. [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1994. – V. 75. – P. 633.
16. Shannon R. D. Kinetics of the anatase-rutile transformation / R. D. Shannon, J.A. Pask // Journal of the American Chemical Society. – 1965. – V. 87. – P. 391–398.
17. Riyas S. Crystal Structure Transformation of  $TiO_2$  in Presence of  $Fe_2O_3$  And NiO In Air Atmosphere / Riyas S., Yasir V. A., Mohan Das P. N. // Bulletin of Material Science. – 2002. – V. 25, № 4. – P. 267–273.
18. Yun Liu. Characteristics of the silver-doped  $TiO_2$  nanoparticles / Yun Liu, Chun-yan Liu, Qing-hui Rong [et al.] // Applied Surface Science. – 2003. – V. 220. – P. 7–11.
19. Gribb A. A. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline  $TiO_2$  / Gribb A. A., Banfield J. F. // American Mineralogist. – 1997. – V. 82. – P. 717–728.

20. Sijakovic Vujicic N. Synthesis and Microstructural Properties of Fe-TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Particles Obtained by a Modified Sol-Gel Method / Sijakovic Vujicic N., Gotic M., Music S. [et al.] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2004. – V. 30. – P. 5–19.
21. Misook Kang. Photocatalytic performance of nanometer-sized Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> particle synthesized by hydrothermal method / Misook Kang, Suk-Jin Choung, Jong Yul Park // Catalysis Today. – 2003. – P. 87–97.
22. Zhang Y.-H. Nanocrystalline iron-doped mesoporous titania and its phase transition / Zhang Y.-H., Reller A. // Journal of Materials Chemistry. – 2001. – V. 11. – P. 2537–2541.
23. J. G. Yu. The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by liquid phase deposition / [J. G. Yu, H. G. Yu, B. Cheng [et al.]] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – V. 107. – P. 13871.
24. Navrotsky A. Energetics of nanoparticle oxides: interplay between surface energy and polymorphism / Navrotsky A. // Geochemical Transactions. – 2003. – V. 4, № 6. – P. 34–37.
25. Kumar K. P. Growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase-to-rutile transformation in pure titania and in titania-alumina nanocomposites / Kumar K. P. // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1995. – V. 32. – P. 873–877.
26. Guillaume Sudant. Electrochemical lithium reactivity with nanotextured anatase-type TiO<sub>2</sub> / [Guillaume Sudant, Emmanuel Baudrin, Dominique Larcher [et al.]] // Journal of Materials Chemistry. – 2005. – V. 15. – P. 1263–1269.
27. Xun W. Bactericidal and Photocatalytic Activity of Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by the Sol-gel Method / Xun W., Wenqi G. // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. – 2008. – P.155–158.
28. Химические применения мессбауэровской спектроскопии / [под ред. В. И. Гольданского]. – М. : Мир, 1970. – 503 с.
29. Kundu T. K. Growth of nano-*a*-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a titania matrix by the sol-gel route / Kundu T. K., Mukherjee M., Chakravorty D. // Journal Of Materials Science. – V. 33. – 1998. – P. 1759–1763.
30. Nagy E. S. Critical Review Of Analytical Applications Of Mossbauer Spectroscopy Illustrated By Mineralogical And Geological Examples / Nagy E. S., Vertes A. // Pure Applied Chemistry. – 2003. – V. 75, № 6. – P. 801–858.
31. Суздаев И. П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии / Суздаев И. П. – М. : Атомиздат, 1979. – 192 с.
32. Chambers S. A. MBE Growth and Properties of Fe- Cr- and Mn-doped TiO<sub>2</sub>/ Chambers S. A., Kim Y. J., Osterwalder J. [et al.] // Nanoscale Science and Technology Workshop University of Washington-Seattle. – 2003. – 18 p.
33. Chen Q. The structure of trititanate nanotubes / [Chen Q., Du G. H., Zhang S. [et al.]] // Acta Crystallographica B. – 2002. – V. 58. – P. 587–593.
34. Guo W. Q. Crystal structure and cation distributions in the FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> solid solution series / [Guo W. Q., Malus S., Ryan D. H. [et al.]] // Journal of Physics : Condensed Matter. – 1999. – V. 11. – P. 6337–6346.
35. Titanium and iron oxides produced by sol-gel processing of [FeCl{Ti<sub>2</sub>(OPri)<sub>9</sub>}] : structural, spectroscopic and morphological features // Materials Research. – 2003.– V. 38. – P. 1915–1928.
36. Schalkwijk A. van Walter. Advances in Lithium-Ion Batteries / Walter A. van Schalkwijk, Bruno Scrosati. – NewYork : Kluwer Academic, Plenum Publishers, 2002. – 514 p.
37. Koudriachova M. V. DiffusionofLi-ionsinrutileAnabinitiostudy / Koudriachova M. V., MHarrison N., deLeeuw S. W. // SolidStateIonics. – 2003. – V. 157, № 1–4. – P. 35–38.
38. Lan Y. Titanate Nanotubes and Nanorods Prepared from Rutile Powder / Lan Y., Gao X. P., Zhu H. Y. [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2005. – V. 15, № 8. – P. 1310–1318.
39. Balbuena P. B. Lithium-Ion Batteries: Solid-Electrolyte Interphase/ Balbuena Perla B., Wang Yixuan // Imperial College Press. – 2004. – V. 15. – P. 407.
40. Tasaki K. Solubility of Lithium Salts Formed on the Lithium-Ion Battery Negative Electrode Surface in Organic Solvents / Tasaki K., Goldberg A., Lian J.-J. [et al.] // ECS Meeting Abstracts. – 2009. – V. 156, № 12. – P. 1019–1027.
41. Стойнов З. Б. Электрохимический импеданс / Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б. [и др.]. – М.: Наука, 1991. – 331 с.
42. Mizushima K. Impurity levels of iron-group ions in TiO<sub>2</sub>(II) / Mizushima K., Tanaka M., Asai A. [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1979. – V. 40, I. 12. – P. 1129–1140.
43. Lee Hi Min. Effects of oxygen vacancies on the ferromagnetism in Fe-doped anatase TiO<sub>2</sub> / Hi Min Lee, Chul Sung Kim // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – № 310. – P. 2099–2101.
44. Sijakovic-Vujicic N. Synthesis and Microstructural Properties of Fe-TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Particles Obtained by a Modified Sol-Gel Method / Sijakovic-Vujicic N., Gotic M., Music S. [et al.] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2004. – V. 30 – P. 5–19.
45. Серегин П. П. Физика. Физические основы мессбауэровской спектроскопии: учебное пособие / Серегин П. П. – С. Пб.: Изд-во СПбГПУ, 2002. – 168 с.
46. Lee Hi Min. Effects of oxygen vacancies on the ferromagnetism in Fe-doped anatase TiO<sub>2</sub> / Hi Min Lee, Chul Sung Kim // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – № 310. – P. 2099–2101.

47. Schwertmann U. Iron Substitution In Soil And Synthetic Anatase / U. Schwertmann, J. Friedl, G. Pfab [et al.] // Clays and Clay Minerals. – 1995. – V. 43, № 5. – P. 599–606.
48. Guido Mul. The potential of ATR-FT-IR spectroscopy as an analysis tool for heterogeneous (photo)catalysis / Guido Mul, Walter Wasylenko, Heinz. M. Frei [et al.] // North American Catalysis Society (NACS). – 20th North American Meeting (NAM). – 2007.

**Остафійчук Богдан Костянтинович** – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Миронюк Іван Федорович** – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, проректор з наукової роботи ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Коцюбинський Володимир Олегович** – кандидат фізико-математичних наук, доцент, докторант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Челядин Володимир Любомирович** – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Колковський Павло Ігорович** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».



І.М.Будзуляк<sup>1</sup>, Б.К.Остафійчук<sup>1</sup>, М.Я.Сегін<sup>2</sup>, Р.В.Ільницький<sup>1</sup>, Л.С.Яблонь<sup>1</sup>,  
О.В.Морушко<sup>1</sup>

## ЛАЗЕРНО-СТИМУЛЬОВАНА МОДИФІКАЦІЯ ТА Li<sup>+</sup>-ІНТЕРКАЛЯЦІЯ В ДІОКСИД ТИТАНУ

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

<sup>2</sup>ДВНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет»  
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

Встановлені зміни морфології та структури нанорозмірного TiO<sub>2</sub> анатазної форми, викликані дією лазерного опромінення ( $\tau_i = 15$  нс,  $\lambda = 1,06$  мкм) у залежності від тривалості опромінення та енергії в імпульсі. Показано, що вказані структурні перетворення істотно впливають на ступінь інтеркаляції літію в TiO<sub>2</sub>, встановлені режими опромінення, при яких дана величина зростає в порівнянні з неопроміненим матеріалом. Електрохімічні властивості опроміненого TiO<sub>2</sub> свідчать про наявність оптимальних режимів лазерного опромінення, при яких питома ємність та енергія досягають значень, що на 43 % перевершують вказані величини для неопроміненого TiO<sub>2</sub>.

**Ключові слова:** лазерне опромінення, питома ємність, імпедансна спектроскопія.

I.M. Budzulyak<sup>1</sup>, B.K. Ostafiychuk<sup>1</sup>, M.Ya. Segin<sup>2</sup>, R.V. Ilnytsky<sup>1</sup>, L.S. Yablon<sup>1</sup>,  
O.V. Morushko<sup>1</sup>

## LASER-STIMULATED MODIFICATION AND Li<sup>+</sup>-INTERCALATION IN TITANIUM DIOXIDE

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

<sup>2</sup>The Ivano-Frankivsk National Medical University  
2, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

There changes of morphology and structure of nanodimension TiO<sub>2</sub> of anataz forms, caused by action of laser irradiation ( $\tau_i = 15$  ns  $\lambda = 1,06$   $\mu$ m) in dependence on duration of irradiation and energy in an impulse are set. It is showed that the laser irradiation caused structural transformations influence on the lithium intercalation degree into TiO<sub>2</sub>. The regimes of irradiation with the best performance enhancement as comparing to unirradiated materiales are found. Electrochemical properties of laser pulsed TiO<sub>2</sub> testify to the presence of the optimum parameters of laser irradiation, at which a specific capacitance and energy arrive at values, that on 43 % exceed the indicated values for non-irradiated TiO<sub>2</sub>.

**Keywords:** laser irradiation, specific capacitance, impedance spectroscopy.

### Вступ

Для створення ефективних джерел електричної енергії особливо актуальною є проблема отримання принципово нових та модифікація існуючих матеріалів, функціональні параметри яких визначаються властивостями сформованих відповідним чином нанопор і наночастинок та процесами, що відбуваються на атомному і молекулярному рівнях у даних утвореннях внаслідок зовнішнього впливу. Виходячи із загальних засад, методи створення нових матеріалів можна поділити на методи, в яких для їх отримання змінюють склад вихідної системи та методи, в яких для досягнення поставленої мети варіюють параметри технологічного процесу. Серед таких методів особливий інтерес представляють ті, які крім простого розширення кола нових сполук, можуть призводити до надання відомим матеріалам унікальних, непритаманних їм властивостей. У цьому ракурсі дослідження впливу лазерного опромінення як технологічного інструменту для модифікації властивостей широкого класу речовин, добре вписується у загальний напрямок вирішення фундаментальних і прикладних проблем фізики і технології функціональних матеріалів, зокрема лазерно модифікованого TiO<sub>2</sub>. Наноматеріали, що піддаються лазерній дії, можна розглядати як відкриту систему, що знаходиться в нерівноважному стані. Знаючи механізми взаємодії різних підсистем, можна, в принципі, впливати на структуроутворення. В цьому плані лазерне опромінення

виявляється тонким інструментом, здатним вибірково діяти на окремі компоненти системи, змінюючи структуру і властивості наноматеріалів.

## I. Експериментальна частина

Об'єктом дослідження в роботі слугував нанодисперсний діоксид титану анатазної форми фірми "Aldrich". Вихідний матеріал опромінювався імпульсами Nd:YAG-лазера ( $\lambda=1,06$  мкм), що працював в режимі модульованої добротності (тривалість імпульсу  $\tau = 15$  нс, частота слідування імпульсів  $f = 28$  Гц). Опромінення зразків здійснювалось як при фіксованій енергії в імпульсі ( $E = 0,02$  Дж) і різній тривалості опромінення (1, 3, 5, 7, 9, 11, 15 хв.), так і при різних енергіях в імпульсі (0,02; 0,03; 0,04 Дж) і різній тривалості опромінення (3, 5, 7 хв.)

Рентгенодифрактометричні дослідження нанокристалічних матеріалів  $\text{TiO}_2$  проводились на дифрактометрі ДРОН-4-07 з фокусуванням рентгенівських променів за схемою Брегга-Брентано у випромінюванні мідного аноду ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) та Ni-фільтром в геометрії відбивання.

Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання нанодисперсного діоксиду титану проведені за допомогою потрійного спектрометра T64000 Jobin-Yvon (1800 лін/мм, роздільна здатність  $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$ ) в геометрії зворотного розсіювання, використовуючи лінію 488 нм аргон-криптонового лазера. З метою усунення локального перегріву зразків, потужність лазерного випромінювання не перевищувала  $1 \text{ мВт/см}^2$ .

Частотна дисперсія комплексного імпедансу аналізувалася в діапазоні  $10^{-2}$ - $10^5$  Гц з використанням амплітудно-частотного аналізатора "Autolab – 12" (Голландія). Розрахунок параметрів елементів еквівалентної схеми здійснювався в автоматичному режимі за допомогою інсталюваної комп'ютерної програми "FRA-2". Отримані значення використовувалися як вихідні для більш точного наближення  $-\text{Im } Z = f(\text{Re } Z)$  - кривих за допомогою комп'ютерної програми обробки імпедансних спектрів "ZView-2".

Вивчення термодинаміки процесу електрохімічної літєвої інтеркаляції проводилося з використанням формалізму спектроскопії хімічного потенціалу. Дослідження проводились в термостаті "ТС – 80 МУ4.2" в інтервалі температур  $25$ - $55$  °C з кроком  $5$  °C та витримкою при даній температурі протягом 24 год. На основі даних релаксованих значень електрорушійної сили, поміряних в процесі інтеркаляції (при умові, що напруга відкритого кола не змінюється після припинення поляризації не більше ніж на 4 мВ протягом 12 годин), були встановлені закономірності утворення інтеркалатних комплексів "господар-гість".

## II. Обговорення експериментальних результатів

У роботі [1] ми показали, що лазерно опромінений нанодисперсний діоксид титану анатазної форми концерну "Aldrich" являється перспективним матеріалом для літєвих джерел струму, а, отже,

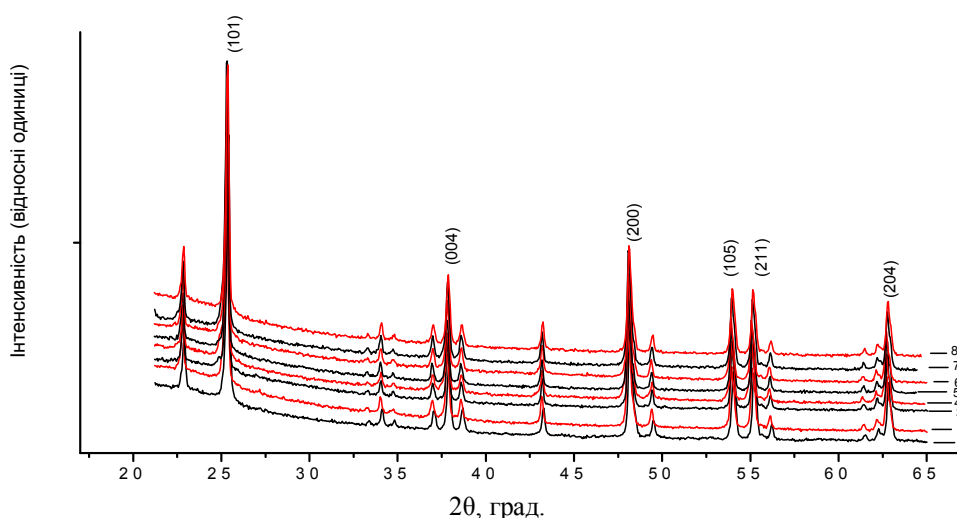


Рис. 1. Дифрактограми систем зразків  $\text{TiO}_2$  опромінених лазером енергією 0,02 Дж: 1 – вихідний, 2 – 1хв., 3 – 3 хв., 4 – 5 хв., 5 – 7 хв., 6 – 9 хв., 7 – 11 хв., 8 – 15 хв.

дослідження структурних змін у  $\text{TiO}_2$ , викликаних лазерним опроміненням, є необхідним для розуміння механізмів, які призводять до зростання величини "гостьового" навантаження, а, відповідно, і до збільшення питомих енергетичних характеристик.

Дифрактограми опромінених систем зразків зображено на рис. 1. Обробка рентгенограм проводилась методом Рітвелда за допомогою програмного пакету FullProf.

Аналіз отриманих дифрактограм вказує на порушення координації атомів титану і кисню. Подібні трансформації структури допускають флуктуації кутів і довжин зв'язку  $\text{O} - \text{Ti} - \text{O}$ , двограних кутів кисневих октаедрів і взаємних розміщень останніх в ґратці оксиду. Порушення координації атомів найбільш ймовірно пов'язане з тим, що внаслідок теплової дії лазерного променя ґратка переходить в пружно – деформований стан, а після припинення дії опромінення відбувається релаксація матриці, проте її повернення в попереднє положення вже не відбувається. Таким чином, спостерігається зміна параметрів ґратки, а, отже, і розміри "гостьових" позицій, в яких інтеркальовані іони літію можуть займати свої позиції. Крім цього, локалізація теплової енергії призводить до зменшення напружень між кристалітами, виокремленням поверхневих зерен і, таким чином, зростає роль міграції іонів літію по міжзеренних границях.

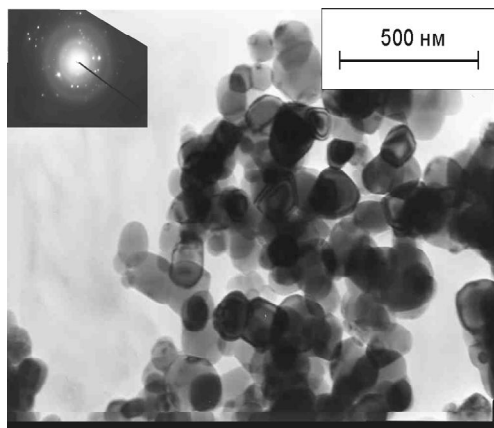


Рис. 2. Фотографія вихідного нанодисперсного діоксиду титану  $\text{TiO}_2$  фірми «Aldrich». У кутку показана електронограма матеріалу

Морфологію частинок вихідного  $\text{TiO}_2$  вивчали з допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (прилад JEM-100 CX II). Прискорююча напруга при його роботі складала 100 кВ (рис. 2).

Встановлено закономірності структурних змін, зумовлених лазерною модифікацією на основі аналізу кривих залежності сталей ґратки від тривалості випромінювання (рис. 3) Згідно з даними рентгенівської дифрактометрії, збільшення тривалості опромінення до 3 хв. для вихідного зразка при енергії 0,02 Дж не впливає на параметри тетрагональної елементарної комірки анатазу. Починаючи з тривалості опромінення, рівної 5 хв., синхронно зростають сталі ґраток. Величина відхилень виходить за межі похибки реєстрації, яка становила  $\pm 0,001 - 0,003 \text{ \AA}$  (рис. 3), причому спостерігається загальна тенденція до зростання обох параметрів при збільшенні тривалості опромінення. Очевидно, що такий характер зміни структури залежить від енергетичної топології системи дефектів матеріалу – "господаря", яка опосередковано визначає положення рівня Фермі і, отже, впливає на енергетичну топологію станів інтеркалянта.

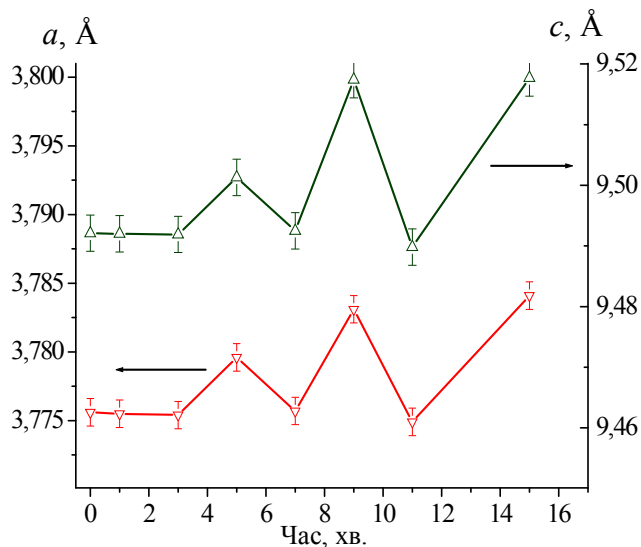


Рис. 3. Параметри комірки анатазу після лазерного опромінювання з різною тривалістю дії

Досліджено вплив процесу електрохімічного інтеркалювання в  $\text{TiO}_2$  на його фононні спектри при різних ступенях впровадження  $x$ . В результаті у експериментальному спектрі КРС (рис. 4) спостерігаються неполярні моди з частотним положенням 144, 168 і 774  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g(1)$ ,  $E_g(2)$  і  $E_g(3)$ , відповідно),  $2B_{1g}$  неполярна мода при  $\sim 444 \text{ cm}^{-1}$  і  $A_{1g}$  мода при  $\sim 604 \text{ cm}^{-1}$ .

На рис. 5 видно, що при збільшенні ступеня інтеркаляції  $x$   $\text{pc-TiO}_2$  до 0,15 має місце зменшення інтегральної інтенсивності всіх фононних смуг. Інтенсивність смуги  $E_g(1)$  моди зменшується майже в 3,5 рази (рис. 5), а  $B_{1g}$  і  $E_g(2)$  мод в  $\sim 2$  рази. Такий ефект домінуючого зменшення інтенсивності  $E_g(1)$  моди може бути обумовлений деформацією  $\text{TiO}_2$  в областях структури, що з'єднує октаедри  $\text{TiO}_6$ , під час інтеркаляції літієм [2], кількість якого поступово зростає. В нашому випадку (рис. 5) для інтеркальованих зразків анатазної модифікації  $\text{pc-TiO}_2$  до  $x = 0,15$  частотне положення фононної

смуги  $E_g(1)$  моди дорівнює  $145 \text{ cm}^{-1}$ , що є дещо більшим в порівнянні з інтеркальованим до  $x = 0,05$   $\text{TiO}_2$  ( $144 \text{ cm}^{-1}$ ). Такий ефект може бути обумовлений зміною параметра ґратки внаслідок дифузії

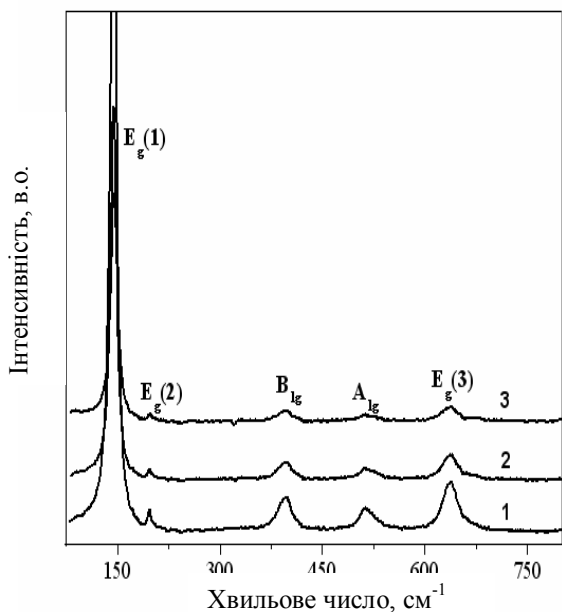


Рис. 4. Спектри КРС  $\text{pc-TiO}_2$  інтеркальованого літієм при  $x = 0,05$  (крива 1),  $x = 0,10$  (крива 2) та  $x = 0,15$  (крива 3).  $T=300 \text{ K}$ .  $\lambda_{36}=488,0 \text{ nm}$

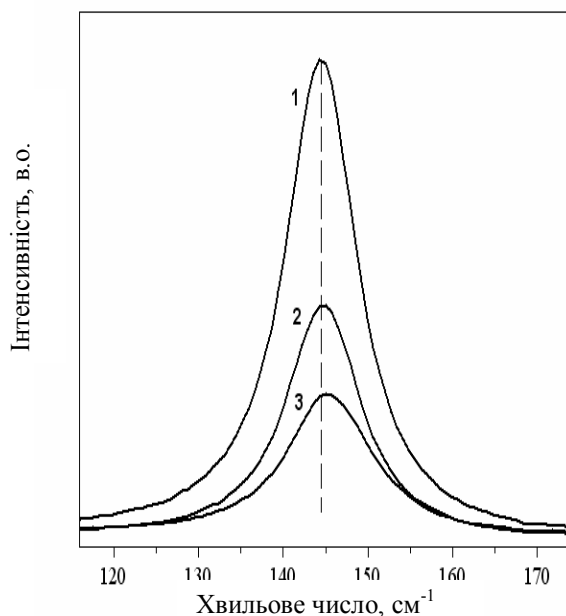


Рис. 5. Спектри КРС  $144 \text{ cm}^{-1} E_g(1)$  моди  $\text{pc-TiO}_2$  інтеркальованого літієм при  $x = 0,05$  (крива 1),  $x = 0,10$  (крива 2) та  $x = 0,15$  (крива 3).  $T=300 \text{ K}$ .  $\lambda_{36}=488,0 \text{ nm}$

літію [3] та збільшенням поверхневих напружень, які при цьому виникають. Цікаво відзначити, що зміна напівширини фононних піків  $E_g(1)$  в спектрі КРС із зміною ступеню впровадженого літію може визначатися нестихеометрією фазового складу інтеркальованого діоксиду титану, що засвідчує нерівномірне заповнення атомами літію вакантних позицій в об'ємі нанокристалічних частинок анатазу.

Відомо, що одним із найбільш інформативних методів дослідження процесів, які відбуваються в електрохімічних системах, являється вивчення їхнього імпедансу в широкому діапазоні частот [4]. Особливістю отриманих діаграм Найквіста для лазерно модифікованих зразків (рис. 6) являється відсутність чіткого розділення вкладу кожної R||C-ланки в загальний імпеданс [1].

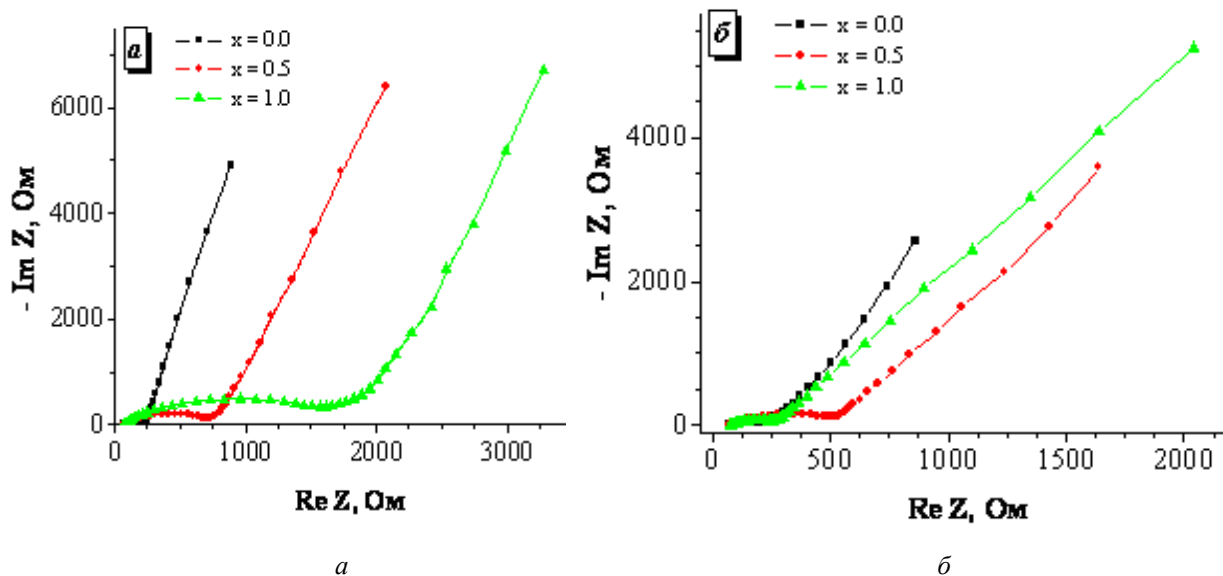


Рис. 6. Діаграми Найквіста для а – вихідного і б – лазерно опроміненого ( $E = 0.03 \text{ Дж}$ )  $\text{TiO}_2$  із різним «гостьовим» навантаженням іонами літію

Як відомо, електрохімічне впровадження літію із розчину в електрод супроводжується утворенням на його поверхні так званої твердоелектролітної проміжної фази, яка призводить до значного зростання внутрішнього опору джерела струму [5 – 7]. На рис. 7 представлені залежності опору та ємності пасивного поверхневого шару від концентрації впровадженого літію. Слід відмітити різний характер поведінки кривих  $R_{sum}(x)$  та  $C_{pl}(x)$ , що пояснюється особливостями кінетичних процесів. Зростання ступеня «гостьового» навантаження супроводжується ростом сумарного опору

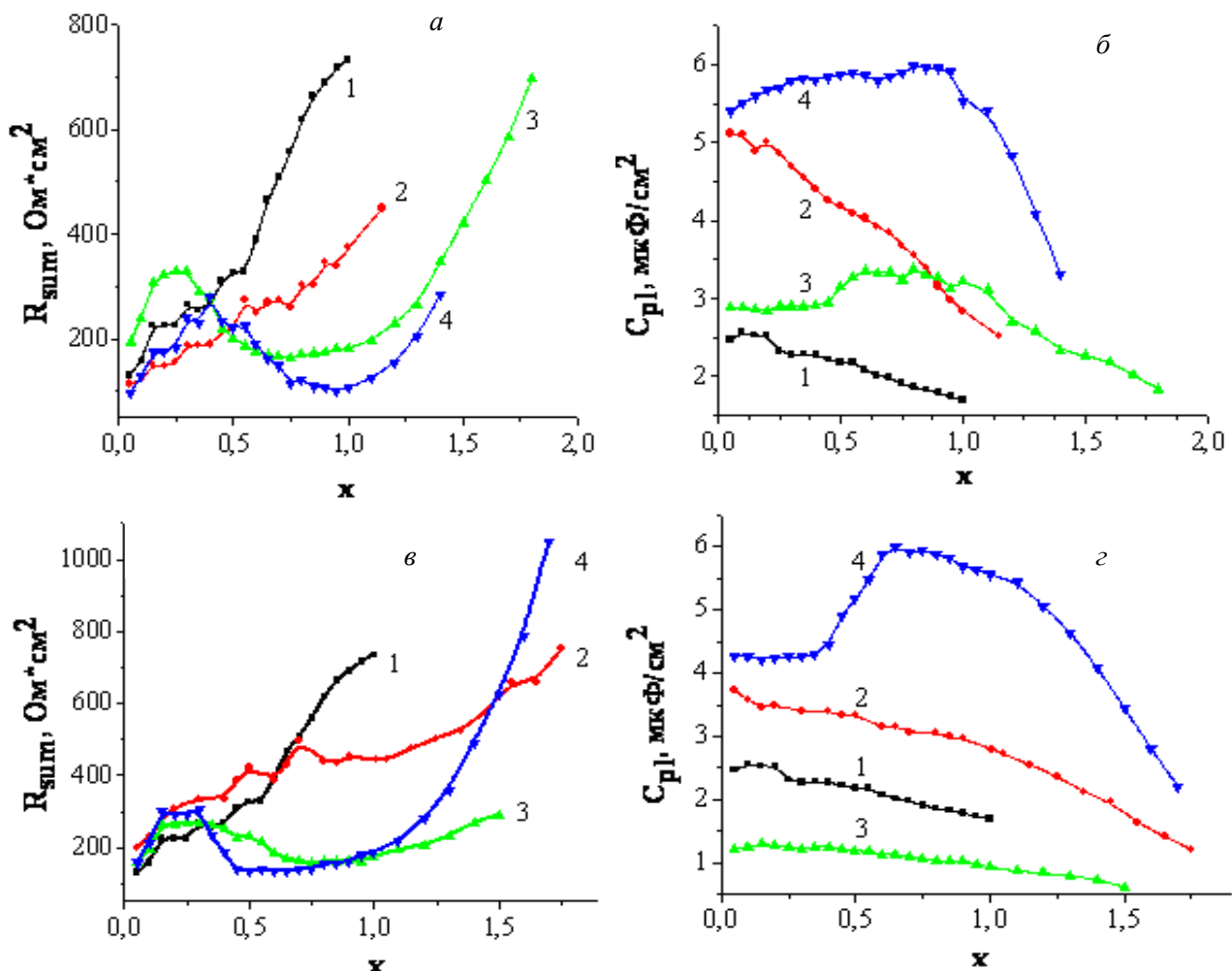


Рис. 7. Залежність сумарного опору  $R_{sum}$  та ємності  $C_{pl}$  модифікованого лазером  $\text{TiO}_2$  (а, б –  $E = 0.03$  Дж, в, г –  $E = 0.04$  Дж), як функція «гостьового» навантаження ( $x$ ):  
1 – вихідний; 2 – опромінений 3 хв.; 3 – опромінений 5 хв.; 4 – опромінений 7 хв.

$R_{sum}$  (рис. 7, а, в), що відображає процес формування поверхневого пасивуючого шару. Подальша інтеркаляція і насичення інтеркалату літієм призводить до покращення провідних властивостей пасивного поверхневого шару [8] і, як наслідок, до зменшення загального поверхневого опору (криві 3, 4, рис. 7). У свою чергу, зменшення  $R_{sum}$  повинно призвести до росту ємності цього шару  $C_{pl}$ , що експериментально підтверджується (рис. 7, б, г).

Годографи для початкової стадії впровадження літію в діоксид титану з різним часом опромінення являються однотиповими і за формою є близькими до діаграми, що показана на рис. 6. З ростом величини  $x$  в  $\text{TiO}_2$  низькочастотна пряма змінює свій нахил до осі дійсної частини імпедансу, що свідчить про домінантність дифузійно – кінетичних процесів при інтеркаляції іонів літію. Про перехід від кінетичного до дифузійного контролю процесу впровадження іонів літію в досліджуваний матеріал вказує поступова трансформація діаграм Найквіста при зростанні величини  $x$  – зменшення дугоподібної ділянки в області високих частот та розширення інтервалу частот прямолінійної ділянки діаграми в комплексній площині з нахилом під кутом близьким  $45^\circ$  до осей координат.

Відомо [9], що залежність коефіцієнта Варбурга від коефіцієнта дифузії  $D$  має вигляд:

$$W \sim \frac{1}{\sqrt{D}} \quad (1)$$

На рис. 8 зображено характер поведінки резистивної складової елемента  $W$  зі зміною величини «гостьового» навантаження іонів літію у вихідному та лазерно опромінену  $\text{TiO}_2$ . На основі наведених експериментальних даних (рис. 8, а) можна констатувати, що для катодних матеріалів на основі  $\text{TiO}_2$ , підданих лазерній дії енергією 0,03 Дж, на початкових стадіях інтеркалювання

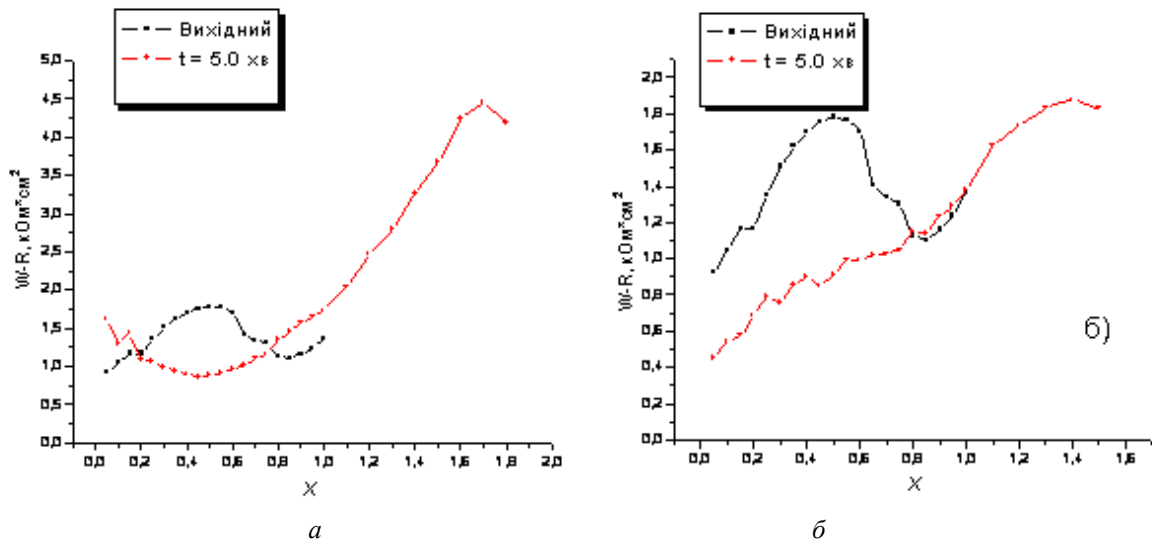


Рис. 8. Зміна резистивної складової імпедансу Варбурга від величини «гостьового» навантаження іонів літію в лазерно опромінену  $\text{TiO}_2$  (а –  $E = 0.03$  Дж; б –  $E = 0.04$  Дж)

спостерігається незначне зменшення коефіцієнта Варбурга, що говорить про зростання коефіцієнта дифузії літію. Зростання коефіцієнта  $D$  пояснюється високою кількістю «гостьових» позицій, якими є структурні дефекти, активовані в полі дії лазерного випромінювання. В той же час для вихідного катодного матеріалу спостерігається зменшення коефіцієнта дифузії літію, зумовлене нестачею таких позицій. Починаючи з  $x \approx 0.5$  для вихідного матеріалу простежується зростання  $D$ , зумовлене зменшенням опору матриці за рахунок насичення анатазу  $\text{TiO}_2$  літієм в процесі інтеркаляції та виникнення багатой на літій фази [10], що рухається всередину анатазного електроду суцільним фронтом, паралельним до поверхні при інтеркаляції літію [11]. Автори [12, 13], визначаючи швидкість дифузії літію у вуглецеві матеріали різної природи шляхом аналізу спектрів імпедансу, також встановили, що у всіх випадках відбувається значне зменшення коефіцієнта дифузії в міру інтеркаляції літію аж до  $x = 0.5$ . В той час в [14] методом гальваностатичного переривчастого титрування визначено, що коефіцієнт дифузії літію в  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  проходить через мінімум при  $x \approx 0.5$ , причому цей мінімум корелює з фазовим переходом в інтеркальованому електродному матеріалі. Подальше зростання коефіцієнта Варбурга як для вихідного, так і для модифікованого  $\text{TiO}_2$  пов'язане з поступовою втратою рухливості літію при його високій концентрації і, отже, малій кількості незаповнених октаедричних порожнин. Цікаво зауважити, що для катодних матеріалів, модифікованих енергією 0,04 Дж, коефіцієнт Варбурга набуває порівняно низьких значень на достатньо широкому концентраційному інтервалі  $x$  не тільки відносно вихідного катоду, а й відносно катодних матеріалів, модифікованих енергією 0,03 Дж (рис. 8, б).

Для електрохімічних джерел струму, сформованих на основі лазерно опроміненого діоксиду титану фірми «Aldrich» залежність  $e. p. c. (E)$  від ступеня «гостьового» навантаження ( $x$ ) зображена на рис. 9.

У випадку відсутності інтеркальованого літію стаціонарний потенціал  $\text{TiO}_2$  складає  $\sim 3,35$  В для вихідного і 3,38 В для опроміненого лазером матеріалу. Із ростом відносної молекулярної концентрації інтеркальованого літію  $E$  спадає. На експериментальній залежності  $E = f(x)$  в інтервалі відносної концентрації інтеркальованого літію для вихідного  $0,4 < x < 1,1$  і лазерно опроміненого  $\text{TiO}_2$   $0,6 < x < 1,7$ ,  $E$  від  $x$  практично не залежить, а  $dx/dE$  швидко зростає.

Незмінність  $E$  з ростом концентрації інтеркальованого літію вказує на наявність фазовому переходу першого роду, який викликаний сильною взаємодією катіонів “гостя” із матрицею матеріалу-”господаря” з утворенням дальнього порядку.

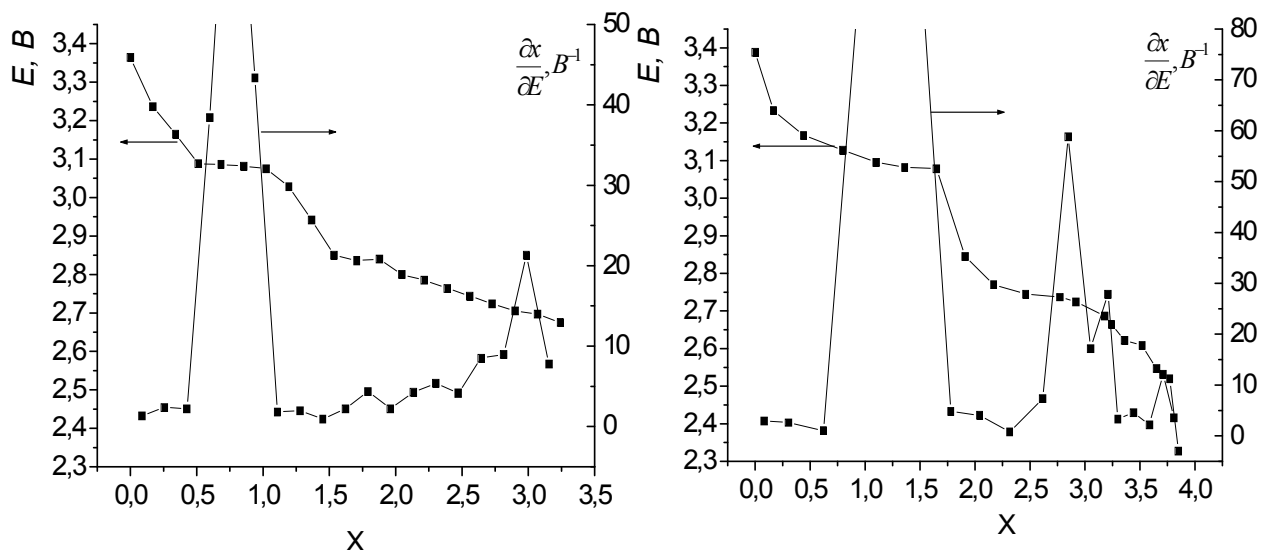


Рис. 9. Залежність ЕРС та диференціальної ємності від ступеня “гостьової” навантаження впровадженого літію в діоксид титану фірми “Aldrich”: вихідний і лазерно опромінений протягом 5 хв ( $E = 0,02$  Дж)

З метою з’ясування природи спостережуваних відмінностей визначено зміну ентропії процесів струмоутворення, як функції ступеня „гостьового” навантаження та температури.

Збільшення в додатному напрямку  $\Delta S$  у відповідних концентраційних інтервалах (рис. 10) характеризує розупорядковані структури. За виключенням вище означених концентраційних

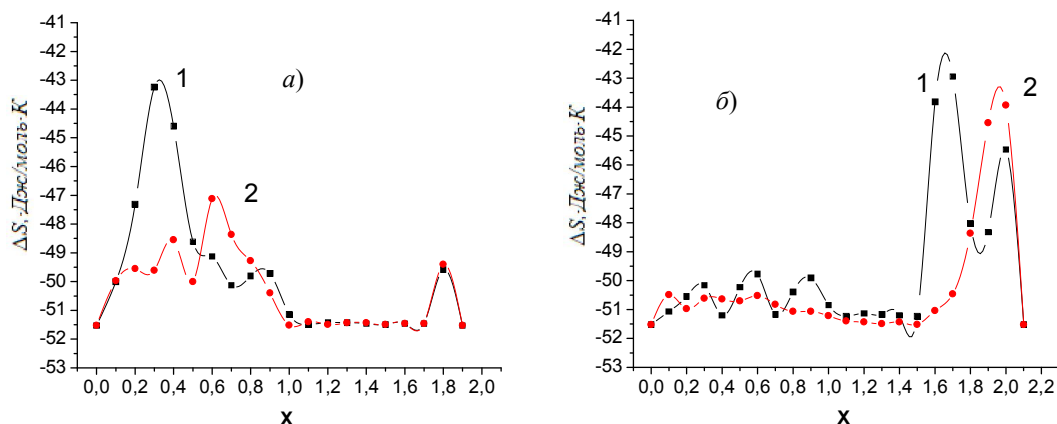


Рис. 10. Ентропія розчинення літію в вихідному (а) і лазерно опроміненому ( $E = 0,03$  Дж) (б)  $\text{TiO}_2$ , як функція “гостьового” навантаження при 298К (1) та 318К (2)

інтервалів,  $\Delta S(x)$  веде себе звичним чином: є від’ємна і спадає до більш від’ємних значень по мірі зростання  $x$ , що пояснюється зменшенням кількості незайнятих “гостьових” позицій. Загалом, ентропія розчинення літію, як видно, є немонотонною функцією ступеня інтеркаляції.

## Висновки

1. Лазерне опромінення нанодисперсного  $\text{TiO}_2$  з тривалістю опромінення 5 хв. і більше призводить до синхронного зростання сталих тетрагональної комірки.

2. Зменшення інтенсивності  $E_g(1)$  моди при збільшенні ступеня впровадженого літію обумовлене деформацією  $\text{TiO}_2$  під час інтеркаляції, що свідчить про входження атомів літію в структуру матеріалу-«господаря» та подальшу їх дифузію.
3. Вперше встановлено, що лазерне опромінення істотно впливає на кінетичні параметри електрохімічних систем на основі нанодисперсного  $\text{TiO}_2$ , що дозволяє досягти високих питомих енергетичних і ємнісних характеристик.
4. Методом імпедансної спектроскопії встановлено суттєву різницю у поведінці коефіцієнта Варбурга для катодних матеріалів лазерно модифікованого і вихідного  $\text{TiO}_2$  зі зміною концентрації літію, що можна пояснити змінами в дефектній підсистемі внаслідок дії лазерного опромінення.

1. Сегін М. Я. Літієві джерела струму на основі лазерно модифікованого діоксиду титану / Сегін М. Я., Будзуляк І. І., Остафійчук Б. К. [та ін.] // Фізика. Функціональні матеріали. – 2011. – № 1. – С. 3 – 13.
2. Spanier J.E. Size-dependent properties of  $\text{CeO}_{2-y}$  nanoparticles as studied by Raman scattering / Spanier J.E., Robinson R.D., Zhang F. [et al.] // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 64. – P. 245-257.
3. Velychko O.V. Phase separation in lithium intercalated anatase: A theory / Velychko O.V., Stasyuk I.V. // Condensed Matter Physics. – 2009. – V.12, № 2. – P. 249 – 266.
4. Колосницін В.С. Универсальный метод обработки импедансных спектров / Колосницін В.С., Круглов А.В., Мочалов С.Э. // Электрохимия. – 1993. – Т. 29, № 10. – С. 1189–1191.
5. Churikov A. Lithium Intercalation into Titanium Dioxide Films from a Propylene Carbonate Solution / Churikov A., Zobenkova V., Pridatko K. // Russian Journal of Electrochem. – 2004. – V.40, №1. – P.63–68.
6. Ryu Y. Passivation kinetics of surface films formed on a graphite electrode in organic lithium salt solution as a function of salt anion type / Ryu Y., Pyun S. // J. Electroanal. Chem. – 1997. – V.433. – P. 97–105.
7. Yazami R. [Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite-lithium electrode](#) / Yazami R. // Electrochim. Acta. – 1999. – V. 45. – P.87–97.
8. Churikov V. Application of pulse methods to the determination of the electrochemical characteristics of lithium intercalates / Churikov V., Ivanishev A. // Electrochim. Acta. – 2003. – V. 48. – P.3677–3691.
9. Naraayanan S. Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-titanium disulfide rechargeable / Naraayanan S., Shen D., Surampudi S. [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1993. – V.140, № 7. – P.1813–1819.
10. Wagemaker M. Two Phase Morphology Limits Lithium Diffusion in  $\text{TiO}_2$  (Anatase): A  $^7\text{Li}$  MAS NMR Study / Wagemaker M., R. van de Krol, Kentgens A. [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123, № 46 – P.11454 – 11461.
11. Wagemaker M. Nanomorphology of lithiated thin film  $\text{TiO}_2$  anatase probed with in situ neutron reflectometry / Wagemaker M., R. van de Krol, A. van Well // Physica B: Condensed Matter. – 2003. – V.336, № 1-2. – P.124–129.
12. Takami N. Structural and kinetic characterization of lithium intercalation anodes for secondary lithium batteries / Takami N., Satoh A., Hara M. [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1995. – V. 142, № 2. – P. 371–379.
13. Takami N. Large hysteresis during lithium insertion into and extraction high- capacity disordered carbons / Takami N., Satoh A., Ohsaki T. [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1998. – V. 145, № 2 – P.478–482.
14. Hong J. Relationship Between Calorimetric and Structural Characteristics of Lithium-Ion Cells II. Determination of Li Transport Properties / Hong J., Selman J. // J. Electrochem. Soc. – 2000. – V. 147, № 9. – P.3190–3194.

**Будзуляк Іван Михайлович** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Остафійчук Богдан Костянтинівич** – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Сегін Михайло Ярославович** – кандидат фізико-математичних наук, старший викладач кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики ДВНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет»;

**Гльницький Роман Васильович** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Яблонь Любов Степанівна** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Морушко Ольга Василівна** – науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».



**Б.К.Остафійчук, І.П.Яремій, С.І.Яремій, У.О.Томин**

## **МОЖЛИВОСТІ АТОМНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ПРИ АНАЛІЗІ РІДКИХ ПРОБ ТА НАНОПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Проведено порівняльний аналіз можливостей спектрометрів, робота яких базується на різних методах атомного спектрального аналізу, з можливостями нового апарата цього класу – атомно-емісійним спектрометром українського виробництва СЕВ-30. Показано можливість застосування спектрометра СЕВ-30 для аналізу нанопористих вуглецевих матеріалів та рідких проб на вміст металів.

**Ключові слова:** атомний спектральний аналіз, спектрометр, атомізатор.

**B.K.Ostafiychuk, I.P.Yaremiy, S.I.Yaremiy, U.O.Tomyn**

## **OPPORTUNITIES NUCLEAR SPECTROSCOPY TO THE ANALYSIS LIQUID SAMPLES AND NANOPOROUS CARBON MATERIALS**

*Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The comparative analysis of possibilities of spectrometers, the work of which is based on the different methods of atomic spectrum analysis, with possibilities of a new devise of this class – atomic-emission spectrometer SEV-30 was conducted. The possibility of application of the spectrometer SEV-30 for the analysis of nanoporous carbon materials and liquid samples on content of metals was shown.

**Keywords:** atomic spectrum analysis, spectrometer, atomizer.

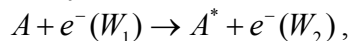
### **Вступ**

Атомний спектральний аналіз – один з найбільш поширених і потужних методів контролю складу проб різних речовин та матеріалів. В залежності від способу отримання спектрів та методу їх реєстрації, чутливість атомного спектрального аналізу є різною. Також, в силу особливостей установок та принципу їх дії, не завжди можливим є аналіз необхідних елементів або аналіз елементів у певному агрегатному стані. Тому метою даної статті було проведення аналізу можливостей різних методів атомного спектрального аналізу та порівняння даних можливостей із можливостями атомно-емісійного спектрометра СЕВ-30.

### **І. Фізичні основи атомного спектрального аналізу**

Атомний спектральний аналіз базується на реєстрації електромагнітних хвиль (зазвичай видимого та ультрафіолетового діапазонів спектра), що випромінюються або поглинаються атомами проби в результаті зміни конфігурації їхніх зовнішніх електронних оболонок. Тому для здійснення атомного спектрального аналізу необхідне збудження атомного емісійного спектру проби.

Одним з найбільш ймовірних процесів, що відбуваються в плазмі джерела світла і переводять атом з основного в який-небудь збуджений стан, є непружні удари атомів з швидкими електронами. При цьому частина кінетичної енергії електрона, яка за величиною рівна енергії збудження, передається атому А, і він переходить в збуджений стан А\*:



де  $W_1$ ,  $W_2$  – кінетична енергія електрона до і після зіткнення з атомом, при цьому різниця  $W_1 - W_2$  дорівнює енергії збудження атома [1, 2].

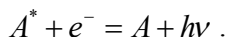
Необхідно відзначити, що у плазмі будь-якого джерела світла поряд зі збудженням і випромінюванням спектральних ліній, тобто разом з випромінюванням лінійчатого спектру, відбувається збудження і суцільного спектру, яке обумовлено так званими вільно-вільними та вільно-зв'язаними взаємодіями іонів з електронами [3].

При прольоті поблизу позитивного іона електрон потрапляє в зону його електричного поля і змінює траєкторію свого руху. При цьому існує ймовірність того, що при зміні напрямку руху зміниться і швидкість руху електрона, тобто зміниться і його кінетична енергія. Якщо кінетична енергія електрона зменшиться на  $\Delta W$ , то при непружному характері взаємодії буде емітований фотон, відповідний частоті електромагнітного випромінювання  $\nu = \Delta W/h$ . Оскільки величина  $\Delta W$  в даному випадку неквантована і, отже, може приймати будь-які значення, то і частота може приймати будь-які значення. Схема взаємодії виглядає так:



де  $h\nu = W_1 - W_2$ .

При вільно-зв'язаній взаємодії електрона з іоном відбувається рекомбінація двох заряджених частинок з випромінюванням кванта світла:



Оскільки величина кінетичної енергії електрона може мати довільне значення, то і в цьому випадку частота випромінювання може приймати різні неквантовані значення.

Для атомно-емісійного спектрального аналізу суцільний спектр завжди є фоном, на якому розташовані випромінювані атомами спектральні лінії елементів. Тому він є перешкодою, що приводить в ряді випадків до зниження і точності, і чутливості спектрального аналізу.

## II. Види атомного спектрального аналізу

Розрізняють три види атомного спектрального аналізу: атомно-емісійний, атомно-адсорбційний та атомно-флуоресцентний [4, 5, 6]. Кожен із видів спектрального аналізу має свою специфіку і особливості, які, перш за все, відносяться до будови і принципу дії спектральних установок, блок-схеми яких приведені на рис. 1.

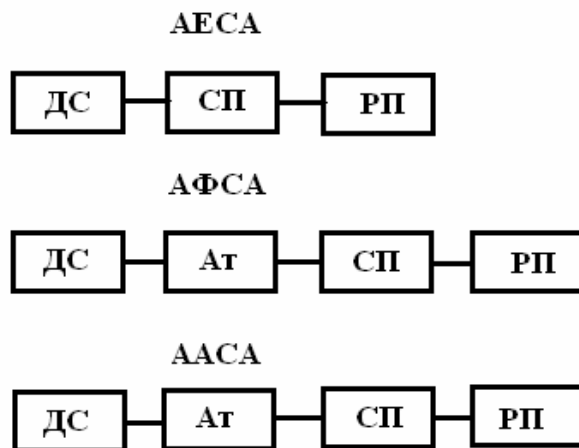


Рис. 1. Блок-схеми спектральних установок для атомно-емісійного, атомно-адсорбційного та атомно-флуоресцентного спектрального аналізу.

ДС – джерело світла, СП – спектральний прилад, РП – реєструючий пристрій, Ат – атомізатор

Атомно-емісійний спектральний аналіз (АЕСА) – метод кількісного спектрального аналізу за атомними спектрами випромінювання. Атоми досліджуваної речовини отримують додаткову енергію внаслідок зіткнень із електронами емісії. При переході із збудженого стану в основний атоми випромінюють світло з довжинами хвиль, характерними для даного елемента.

Атомно-емісійний спектральний аналіз широко застосовується для визначення вмісту елементів в найрізноманітніших природних і штучних матеріалах, з його допомогою можна аналізувати тверді, рідкі й газоподібні речовини на вміст практично всіх хімічних елементів, починаючи з лужноземельних металів і закінчуючи інертними газами. Абсолютні межі виявлення елементів становлять 0,05 – 100 мкг/л.

Атомно-абсорбційний спектральний аналіз (ААСА) – метод кількісного визначення елементного складу речовини за атомними спектрами поглинання. Він ґрунтується на здатності атомів вибірково поглинати електромагнітне випромінювання в різних ділянках спектра. Сучасні атомно-абсорбційні спектрофотометри широко використовуються для аналізу найрізноманітніших речовин і матеріалів. При цьому рідкі об'єкти можуть бути проаналізовані безпосередньо, а тверді, як правило, піддаються попередньому розчиненню. Пробу матеріалу, що аналізується, розчиняють (звичайно з утворенням солей); розчин у вигляді аерозолу подають у полум'я пальника, де молекули солей дисоціюють на атоми, які можуть вибірково поглинати світло. Атомно-абсорбційний спектральний аналіз є високочутливим методом, абсолютні межі виявлення в якому для ряду елементів досягають 0,01 мкг/л.

Атомно-флуоресцентний спектральний аналіз (АФСА) – метод кількісного елементного аналізу за атомними спектрами флуоресценції. Для одержання спектрів атомний шар проби опромінюють електромагнітними хвилями з частотою, яка співпадає з частотою флуоресценції атомів досліджуваного елемента (резонансна флуоресценція). При використанні лазерних джерел, як опорного випромінювання для збудження атомної флуоресценції, метод АФСА є найчутливішим з усіх методів атомного спектрального аналізу (межі визначення досягають 0,01 мкг/л).

### III. Основні елементи спектральних установок

Будова та принцип дії спектральних установок описано в літературі [7-18], тому коротко зупинимося тільки на аналізі їх основних складових елементів.

#### 1. Джерела світла

Основним елементом спектральних установок є джерело світла, призначення якого в різних видах спектрального аналізу різне.

У АЕСА джерело світла виконує три основні функції: випаровування проби, атомізація проби і збудження атомного спектра елементів проби. Джерело світла в АЕСА є генератором аналітичних сигналів – спектральних ліній елементів, положення в спектрі та інтенсивність яких містять інформацію про присутність і концентрації елементів в досліджуваній пробі. АЕСА є, по суті, багатоелементним аналізом, тому для реєстрації використовується або спектрограф, або багатоканальні прилади – поліхроматори з фотоелектричною реєстрацією спектру.

У ААСА джерело світла необхідне для створення опорного випромінювання спектральної лінії елемента, наявність та вміст якого досліджується, а потім дане випромінювання поглинається такими ж атомами проби, що знаходяться в атомізаторі. У цьому випадку функцію випаровування і атомізації проби виконує атомізатор, а аналітичним сигналом є зменшення інтенсивності опорного випромінювання за рахунок абсорбції світла в цьому атомізаторі. Зазвичай в ААСА застосовуються одноелементні лампи, які, крім аналітичної, випромінюють і інші лінії, які не поглинаються елементом, що визначається. Для виділення з усього спектру випромінювання саме аналітичної лінії в схемі ААСА використовується монохроматор, який має одну вихідну щілину. Тому для атомно-абсорбційного визначення в аналізованій пробі конкретного елемента необхідно встановити відповідне джерело світла та налаштувати спектральний прилад на реєстрацію аналітичної лінії цього елемента. Таким чином, ААСА є одноелементним методом аналізу.

У АФСА джерело світла використовується для селективного збудження флуоресценції атомів елемента проби, наявність та вміст якого визначаються, а випаровування і атомізація проби проводяться так само, як і в ААСА, тобто в атомізаторі. На відміну від ААСА, реєстрація інтенсивності атомної флуоресценції здійснюється під прямим кутом до напрямку променя світла, що виходить з джерела первинного випромінювання. Для виділення аналітичної лінії тут теж використовується монохроматор. Метод АФСА також є одноелементним.

Розглянемо коротко основні типи джерел світла, які застосовуються в атомному спектральному аналізі.

**Аналітичне полум'я.** Дане джерело світла використовується головним чином для аналізу розчинів, подача яких в плазму здійснюється за допомогою різних розпилюючих систем. Особливістю аналітичного полум'я як джерела світла є те, що воно відрізняється дуже низьким рівнем фонових випромінювання, тобто малою інтенсивністю випромінювання суцільного спектру. В цьому джерелі світла збуджуються лише резонансні лінії елементів. Аналітичне полум'я використовується для збудження спектра в АЕСА та в якості атомізаторів в ААСА.

**Дуговий розряд.** У цьому джерелі світла збуджуються емісійні спектри майже всіх елементів, за винятком інертних газів і галогенів. Інтенсивність випромінювання атомних спектральних ліній практично повністю визначається температурою плазми дуги. Основним чинником, який визначає цю температуру, є іонізаційний потенціал атомного газу, що заповнює дуговий проміжок. Дуговий розряд використовують в якості джерела світла в АЕСА для якісного і кількісного спектрального аналізу металів, сплавів, а також струмонепровідних порошків і розчинів.

**Іскровий розряд.** Даний вид розряду характеризується більш високою, ніж дуговий розряд, температурою плазми і особливим процесом атомізації проби – електроіскровою ерозією. Іскровий розряд використовується в АЕСА для спектрального аналізу монолітних металевих зразків та аналізу сухих залишків розчинів, поміщених на торець одного з електродів.

**Тліючий розряд.** Для АЕСА твердих проб (в тому числі пошарового) використовується тліючий розряд, що живиться постійним струмом. При цьому в більшості схем процес атомізації відбувається без нагрівання проби, тобто за відсутності процесу термічного випаровування. Для атомно-емісійного спектрального аналізу газів і газових сумішей використовується тліючий розряд, який живиться струмом високої частоти. Принцип тліючого розряду використовується також в розрядних трубках та спектральних лампах для ААСА.

**Плазмотрон.** В спектроаналітиці плазмотронами називають джерела світла, в яких має місце факельний розряд при атмосферному тиску в потоці робочого газу, в якості якого, зазвичай, використовується аргон. В залежності від виду електричного живлення факельного розряду, плазмотрони можна розділити на два типи: плазмотрон постійного струму (дуговий плазмотрон) і високочастотний плазмотрон, який отримав назву джерела з індуктивно-зв'язаною плазмою (від англ. Induction-Coupled Plasma, ICP).

Дуговий розряд в одноструменевому дуговому плазмотроні "горить" між анодом і дископодібним катодом із діркою, через яку вихровий потік газу витягує назовні газовий факел.

Джерело світла у високочастотному плазмотроні складається з трьох концентричних трубок, які знаходяться всередині ВЧ-генератора (по внутрішній подається досліджувана проба, а по зовнішній – охолоджуючий потік аргону). Однією з головних переваг джерел світла даного типу є відсутність електродів, які б дотикалися до плазмового факела. Відомим спектрометром цього типу є атомно-емісійний спектрометр з індуктивно-зв'язаною плазмою PLASMAQUANT 110.

Плазмотрони використовуються в АЕСА для аналізу рідких проб і розчинів, які подаються у факел у вигляді аерозолів з розпилювачів аналогічно тому, як це робиться, наприклад, у полум'ї.

**Лазери.** У атомно-емісійному спектральному аналізі лазери використовуються для випаровування, атомізації, а іноді – одночасно і збудження атомного спектру аналізованої твердої речовини, але, у зв'язку з наявністю достатньо сильного фонового випромінювання, лазерне випромінювання доцільно застосовувати лише для випаровування і атомізації твердих проб. В АФСА лазери використовуються в якості джерел опорного випромінювання.

## 2. Атомізатори

Досліджувані проби для спектрального аналізу, залежно від його виду і принципу отримання спектра, можуть бути монолітними, рідкими або порошкоподібними.

Монолітні проби застосовуються головним чином при аналізі металів і сплавів у методах, де використовується розряд. Форма зразка, коли немає необхідності у великій точності, не має значення. Одним електродом служить сам зразок, а другим є електрод або із спектрального вугілля або з чистого матеріалу, що входить до складу проби.

Рідкі проби найпоширеніші у полум'яній та плазменній фотометрії. Як розчинник, в них використовується вода, окремі кислоти або їх суміші, органічні сполуки.

Порошкоподібні проби вводяться в розряд. Цей спосіб використовується для аналізу солей, оксидів, біологічних об'єктів.

Для переведення досліджуваної проби в атомарний стан використовується атомізатор. В АЕСА роль атомізатора виконує джерело світла. При використанні рідких проб атомізатор використовується для випаровування та атомізації проби (розчин у вигляді потоку дрібних краплинок попадає в атомізатор, в якості якого зазвичай використовується полум'я чи плазма). У високотемпературному середовищі атомізатора розчинник аерозоля випаровується практично миттєво, залишаючи сухі частки аналізованого зразка. Ці частки швидко перетворюються на газоподібні молекули, вільні нейтральні атоми або іони. Відносний вміст кожного типу часток сильно залежить від температури і середовища у атомізаторі.

У методах АЕСА, ААСА і АФСА намагаються отримати максимально можливу частку нейтральних атомів. У всіх трьох методах енергія передається цим атомам, але механізм, по якому відбувається збудження атомів, і способи вимірювання відповідних сигналів різні.

У АЕСА атомізатор служить для перетворення різних складових зразка на нейтральні атоми в газовій фазі і для переведення атомів досліджуваного елемента в збуджений стан шляхом зіткнень з молекулами, іонами, атомами або електронами. У ААСА і АФСА атомізатор застосовується лише для перетворення різних компонентів зразка на нейтральні атоми газової фази.

У ААСА і АФСА використовуються джерела збудження, що випромінюють енергію рівну або близьку значенням енергій, необхідних для збудження вибраних енергетичних рівнів кожного атома. Використання цих джерел збудження сильно обмежує кількість можливих для збудження енергетичних рівнів окремого елемента, що міститься в зразку.

У АЕСА навпаки: атоми в основному стані у атомізаторі при зіткненнях отримують енергії в широкому інтервалі. В результаті всі енергетичні рівні для всіх присутніх у атомізаторі елементів збуджуються одночасно. У атомній емісії збудження атомів зразка майже не контролюється (лише у загальному вигляді шляхом вибору температури у атомізаторі). Тому спектр атомної емісії кожного елемента зазвичай складається з великої кількості ліній, а емісійний спектр кожного зразка є сумою спектрів всіх елементів в зразку.

### **3. Спектральні пристрої**

Спектральний пристрій, що входить до складу установки для спектрального аналізу, призначений для розкладання в спектр (диспергування) випромінювання джерела світла. Оскільки в атомному спектральному аналізі носієм інформації про наявність і склад елементів в пробі є їх спектральні лінії, то спектральний пристрій повинен володіти достатньою диспергуючою дією – дисперсією – для того, щоб спостереження і реєстрацію спектральних ліній різних елементів можна було проводити окремо.

Основним елементом спектрального пристрою є диспергуючий елемент, який визначає основну характеристику спектрального пристрою – кутову дисперсію. В спектральних пристроях застосовуються два типи диспергуючих елементів – це спектральна призма і дифракційна решітка.

В сучасному атомному спектральному аналізі в якості спектральних пристроїв використовують монохроматори та поліхроматори.

### **4. Реєструючі пристрої**

В атомній спектроскопії застосовуються три способи реєстрації випромінювання: візуальний (детектором випромінювання є людське око), фотографічний (реєстрація атомного спектрального випромінювання відбувається на фотопластинці чи фотоплівці), фотоелектричний (реєстрація відбувається за допомогою фотоелектронних детекторів: фотоелементів (ФЕ), фотоелектронних помножувачів (ФЕУ) чи систем фотодіодних комірок – пристроїв із зарядовим зв'язком (ПЗС)). Перші два використовуються тільки в АЕСА, а третій, фотоелектричний, – як в АЕСА, так і в ААСА та АФСА.

**Візуальний метод реєстрації.** Спостереження спектру та оцінка відносних інтенсивностей спектральних ліній у візуальному спектральному аналізі носять дещо суб'єктивний характер. Даний метод знаходить широке застосування в спектроаналітичній практиці завдяки методичній простоті, експресності проведення та низькій вартості аналізу. Найбільш важливою сферою застосування візуального методу є контроль вмісту легуючих і інших домішок в металевих сплавах та сталях в процесі виробництва або для сортування.

**Фотографічна реєстрація.** В даному методі реєстрації мірою потоку світла, який діє на фоточутливий шар, є кількість відновленого срібла. Очевидно, що безпосередньо вимірювати кількість відновленого срібла в фотографічній емульсії неможливо, тому на спеціальному приладі – мікрофотометрі – вимірюють густину почорніння засвіченої частини фотошару, яка пропорційна кількості відновленого срібла.

Найважливішою особливістю фотореєстрації є велика інформативність, оскільки на одній фотопластинці можна зняти спектр в інтервалі від 200 до 500 нм. Можливість вивчення спектру в такому великому інтервалі довжин хвиль, в свою чергу, підвищує надійність результатів аналізу, оскільки дозволяє ідентифікувати наявність і вміст елемента не по одній, а по двох чи більше спектральних лініях. Крім того, сфотографований спектр проби може зберігатися на протязі довгого часу.

**Спектральний аналіз з фотоелектричною реєстрацією спектру** базується на прямому фотометруванні інтенсивностей спектральних ліній безпосередньо під час роботи джерела світла.

При цьому, на відміну від візуального методу, аналіз із фотоелектричною реєстрацією є об'єктивним методом. Інша досить важлива особливість цього методу полягає в тому, що він допускає практично повну автоматизацію аналітичного процесу, включаючи обробку аналітичного сигналу на ЕОМ і видачу результатів аналізу у електронному вигляді.

При фотоелектричній реєстрації застосовуються також багатоканальні установки, у яких в якості спектрального приладу використовується поліхроматор, що має багато вихідних щілин, за якими установлені фотоелементи або фотоелектронні помножувачі. Такими багатоканальними установками є, наприклад, спектрометри з індуктивно-зв'язаною плазмою. Разом з незаперечними перевагами багатоканальних установок вони мають один вагомий недолік, який пов'язаний з тим, що реєстрація інтенсивностей спектральних ліній в них здійснюється "всліпу" через жорстко встановлені вихідні щілини поліхроматора. І, якщо при фотографічній реєстрації спектру досвідчений аналітик практично завжди може встановити факт накладання спектральних ліній або зміни інтенсивності фонового випромінювання в області знаходження аналітичної лінії, то багатоканальний аналіз виключає таку можливість.

В сучасних спектрометрах для реєстрації спектру використовують також фотодіодні лінійки чи матриці, застосування яких дозволяє сумістити в одному способі реєстрації переваги фотоелектричної реєстрації і реєстрації за допомогою фотопластики, включаючи накопичення спектрів проаналізованих проб в пам'яті комп'ютера.

#### IV. Використання спектрометра СЕВ-30 для АЕСА

У ВАТ "SELMI" (м. Суми, Україна) розроблений і випускається атомно-емісійний спектрометр СЕВ-30, призначений для вимірювання в рідких пробах концентрації хімічних елементів [19].

Робота спектрометра базується на принципово новому, що не має аналогів у світовій практиці, джерелі спектру з несамостійним розрядом [20].

##### 1. Принцип дії та характеристики спектрометра СЕВ-30

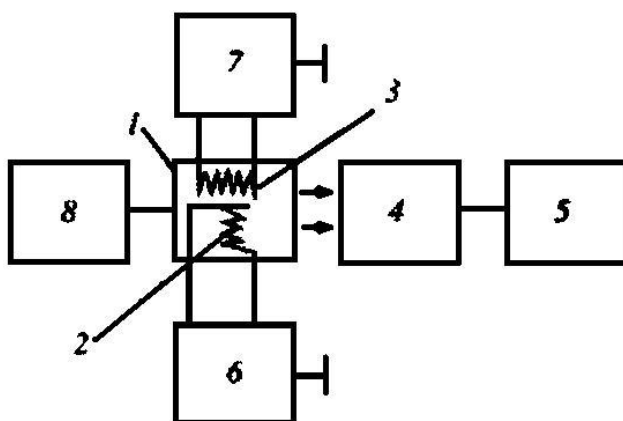


Рис. 2. Блок-схема експериментальної установки: 1-джерело випромінювання; 2-катод-атомізатор; 3-анод; 4-монохроматор; 5-реєструюча система; 6-блок нагріву катода-атомізатора; 7-блок прискорюючої напруги; 8-блок стабілізації тиску і витрат гелію

Основною частиною спектрометра є джерело випромінювання (рис. 2), яке являє собою циліндричну камеру із нержавіючої сталі з вікнами із кварцового скла для виведення випромінювання на монохроматор, люком з клапаном для подачі проби і вікном для спостереження. Камера може переміщуватися в трьох взаємно перпендикулярних напрямках. В середині камери розміщений катод-атомізатор 2, який виконаний із 5-6 витків вольфрамового дроту. На відстані 1-3 мм від катода-атомізатора розміщена аналогічна спіраль, що виконує роль анода 3. Щілина між спіралями проектується кварцовою лінзою на щілину монохроматора.

Рідка проба наноситься на катод-атомізатор автоматом подачі проб. Об'єм проби становить 6-10 мкл. Процес аналізу складається із кількох стадій: сушіння, озолення, атомізація і збудження атомів.

**Сушіння.** Нанесену на катод-атомізатор рідку пробу сушать, подаючи на катод-атомізатор від блоку живлення таку попередньо підібрану напругу, щоб не відбувалося кипіння каплі. Сушіння

можна проводити у вакуумі чи в потоці гелію при атмосферному тиску. З точки зору виробничості аналізу кращі результати дає сушіння у вакуумі.

**Озолення** призначене для глибшого сушіння залишків проби, руйнування гідратів, якщо вони утворюються при сушінні, руйнування та видалення органічних чи інших речовин з летучістю більшою, ніж у компонента, що визначається. Озолення дозволяє в ряді випадків зменшити вплив матриці на аналітичний сигнал.

**Атомізацію і збудження атомів** проводять в потоці гелію при атмосферному тиску. Суть даного методу отримання спектру полягає у збудженні несамостійного газового розряду за допомогою електронів в парах сухого залишку аналізованої рідкої проби, попередньо перетвореної в атомарну пару термічним нагріванням. Атомізація проби відбувається шляхом імпульсного нагрівання катода-атомізатора, на якому знаходиться проба, до 2000 – 3000 °С. Утворену атомну пару бомбардують емітованими катодом-атомізатором вільними електронами, прискореними електричним полем між катодом-атомізатором і розміщеним поблизу анодом. Тривалість імпульсу нагрівання може складати від десятків до сотень мілісекунд. В цей час між катодом-атомізатором і анодом, при певних прискорюючих напругах, може виникати імпульсний несамостійний газовий розряд.

Для атомізації в спектрометрі СЕВ-30 використовується область прискорюючих напруг від 100 до 200 В. Конкретна величина прискорюючої напруги, в залежності від відстані між катодом-атомізатором і анодом та від температури атомізації, може змінюватися в ту чи іншу сторону. У [21] показано, що в джерелах випромінювання, які ґрунтуються на електронному збудженні атомів у середовищі гелію, в діапазоні вище вказаних прискорюючих напруг величина імпульсів струму і величина фону головним чином залежать від вмісту домішок у матеріалі катода-атомізатора та в гелію. Тому для очищення поверхні анода від забруднень передбачене джерело струму, з допомогою якого здійснюється короткочасне нагрівання спіралі до заданої температури. При цьому показано, що температура атомізації впливає на емісійну здатність катода-атомізатора, тобто будь-яка зміна температури атомізації веде за собою зміну кількості вільних емітованих катодом-атомізатором електронів і впливає на процес збудження, а, відповідно, і на величину аналітичного сигналу. Тому, для підтримки заданої температури атомізації, в спектрометрі СЕВ-30 використовується стабілізатор температури катода-атомізатора.

В області напруг від 100 до 200 В розвивається також процес іонізації атомів і молекул домішок, наявних в газовому проміжку між катодом-атомізатором і анодом. Процес іонізації завжди пов'язаний зі зворотнім процесом – рекомбінацією додатніх іонів і електронів з випромінюванням суцільного фону. Також суцільний фон утворюється в процесі гальмування електронів в електричному полі додатніх іонів, а величина фону, принаймні в першому наближенні, пропорційна тиску газу, що бере участь в розряді [22]. Однак, оскільки парціальний тиск цих домішок в джерелі, що використовується в СЕВ-30, на декілька порядків менший тиску газу в звичайних газових розрядах при атмосферному тиску, то величина фону також менша на ті ж декілька порядків, в порівнянні з традиційними джерелами [23].

Управління приладом і обробка даних результатів вимірювання здійснюється за допомогою спеціального програмного забезпечення через ЕОМ.

Особливостями атомно-емісійного спектрометра СЕВ-30 є: висока чутливість виявлення хімічних елементів при низькому рівні фону і холостого сигналу; великий динамічний діапазон (не менше трьох порядків); можливість незалежного регулювання температур сушіння, озолення, атомізації і енергії вільних електронів; наявність режиму реєстрації частотно-модульованого сигналу, при якому практично зникає фонове мерехтіння; можливість регулювання тиску і величини потоку гелію в атомізаторі; мала величина аналізованої проби (до 10 мкл); автоматичне дозування і нанесення проби; можливість автоматичного настроювання і велика точність виходу на задану спектральну лінію; економічність в живленні і витраті гелію – 1 балон (40 літрів, 150 атмосфер) не менш, ніж на півроку роботи спектрометра; відсутність горючих газів – робочий газ гелій (можлива робота на аргоні); відсутність додаткових спектральних ламп для вимірювання різних елементів – калібрування монохроматора в усьому спектральному діапазоні від 200 до 830 нм здійснюється по одній спектральній лампі заліза.

Прилад дає можливість визначити такі елементи, як мідь, цинк, кадмій, свинець, нікель, хром, марганець, кобальт, миш'як, кальцій, магній, калій, натрій, алюміній, титан, цезій, диспрозій, європій, галій, індій, літій та багато інших. Крім металів, з допомогою даного спектрометра можна реєструвати мікродомішки неметалів, наприклад вуглецю, бору, йоду, кремнію, фосфору, сірки, що на атомно-абсорбційних приладах здійснити важко або неможливо.

Для спектрометра СЕВ-30, згідно паспортних даних, межа визначення по міді – 0,1 мкг/л, а діапазон вимірювання масової концентрації по міді в розчині – від 1 до 1000 мкг/л.

Порівняння меж виявлення деяких елементів різними спектральними методами наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

**Меж виявлення деяких елементів різними спектральними методами**

	Полум'яний ААС, мкг/л	Термічний ААС, мкг/л	Емісійний ІСП, мкг/л	Емісійний СЕВ-30 на базі ФЕУ, мкг/л
Алюміній	30	4	1,5	1,5
Бор	500	43	1,5	1,5
Мідь	3	0,2	0,1	0,05
Цинк	5	0,08	0,1	0,03
Кадмій	8	0,2	0,5	0,03
Свинець	10	2	2	0,8
Миш'як	40	5	12	5
Ртуть	200	7,5	–	5
Марганець	2	0,08	0,3	0,05
Нікель	10	0,3	0,2	0,1
Кобальт	7	0,4	0,5	0,1
Галій	100	3	5	3
Індій	40	6	4	2
Літій	5	0,6	0,3	0,05
Європій	30	1,3	0,3	0,8
Диспрозій	100	10	1	4
Фосфор	–	110	18	10
Йод (КІ)	–	–	50	8
Вуглекислий газ	–	–	70	20

У спектрометрі СЕВ-30 використовується монохроматор МДР-41 (ЛОМО) із двома змінними дифракційними решітками, що забезпечує можливість вибору в якості робочого інтервалу будь-якої ділянки спектрального діапазону від 200 до 850 нм.

Для реєстрації аналітичного сигналу застосовуються дві системи реєстрації:

- система реєстрації на базі фотоелектронного помножувача (ФЕУ) і підсилювача спектрального сигналу (при одноелементному аналізі);
- система реєстрації на базі позиційно-чутливого детектора (ПЧД) (при багатоелементному аналізі).

Система реєстрації на базі позиційно-чутливого детектора дозволяє, на відміну від ФЕУ, одночасно реєструвати ділянку спектра шириною 25 нм при дифракційній решітці 3000 штр/мм та 50 нм при решітці 1500 штр/мм.

Порівняння технічних характеристик роботи спектрометра СЕВ-30 з системою реєстрації на базі ФЕУ і ПЧД показало, що за основними метрологічними характеристиками система реєстрації на базі ПЧД не поступається системі реєстрації на базі ФЕУ. Єдиний мінус – деяке зменшення чутливості, але це компенсується можливістю одночасного багатоелементного аналізу. При роботі з ПЧД дослідник також одержує додаткову інформацію про форму і ширину спектральної лінії, наявність накладання ліній від різних елементів, рівень нульової лінії в околі спектральної лінії, що аналізується, інтенсивність опорної спектральної лінії від іншого елемента.

**2. Використання спектрометра СЕВ-30 для аналізу розчинів на вміст металів.**

Для демонстрації можливостей спектрометра та перевірки його режимів зйомки було проведено модельні дослідження дистильованої води, в яку перед аналізом на деякий час опускалися металеві предмети. Попередня зйомка дистильованої води ніяких сигналів не зафіксувала.

На рис. 3 представлений сингал Fe, отриманий при зйомці з системою реєстрації на базі ФЕУ дистильованої води, в якій протягом 5 хв. знаходився сталевий цвях.



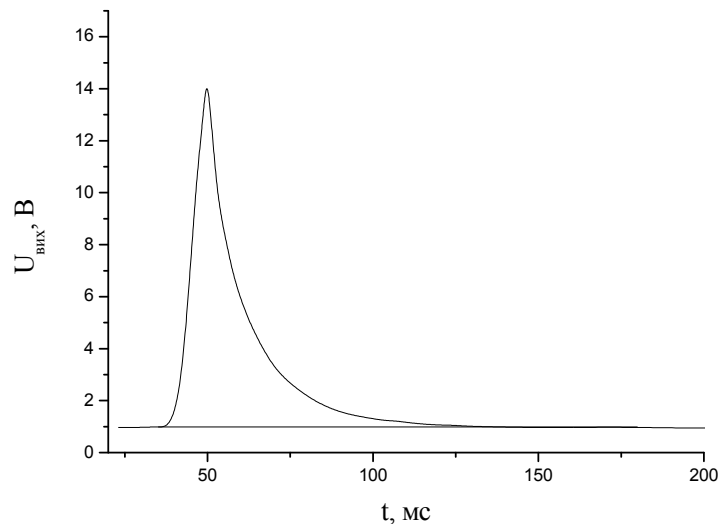


Рис. 3. Сингал Fe, отриманий при зйомці з системою реєстрації на базі ФЕУ дистильованої води, в якій протягом 5 хв. знаходився сталений цвях

На рис. 4 представлений спектр (система реєстрації на базі ПЧД) від проби, отриманої при опусканні в пробірку з дистильованою водою виводу резистора типу МЛТ. Отриманий спектр свідчить про наявність в пробі трьох елементів – міді (основа виводу резистора), срібла та цинку (покриття ніжки).

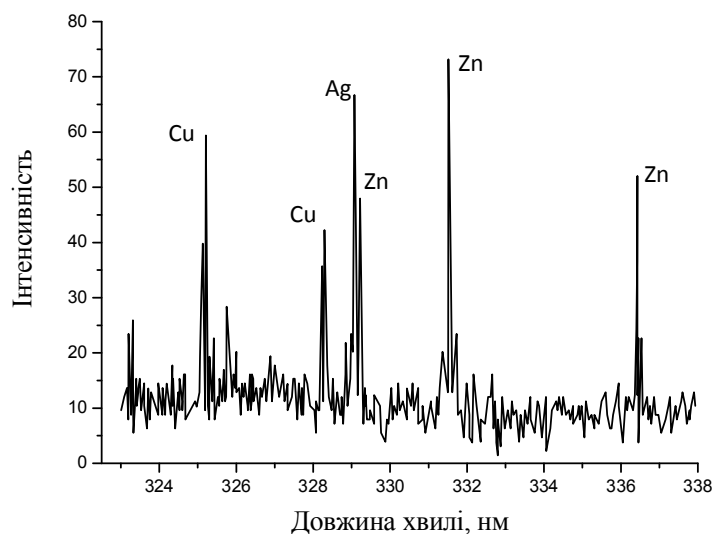


Рис. 4. Спектр проби, отриманої при опусканні в пробірку з дистильованою водою виводу резистора типу МЛТ

Як бачимо, навіть короточасний контакт металу з водою залишає в ній достатню для ідентифікації кількість речовини. Це, з одного боку, свідчить про велику чутливість приладу до незначних концентрацій домішок, а з іншого – про необхідність забезпечення високої чистоти при підготовці розчинів з метою недопущання попадання домішок на цьому етапі.

Висока чутливість спектрометра приводить до певних труднощів при аналізі речовин із невідомою концентрацією досліджуваного елемента. Це пов'язане з тим, що попадання на катод-аналізатор проби з надто великою концентрацією досліджуваної речовини приводить до забруднення як катода, так і анода та всієї камери з кварцовими вікнами.

Якщо після кількаразової передбаченої конструкцією приладу очистки катода і анода при аналізі дистильованої води спостерігаються сигнали домішок, то необхідно проводити чистку камери і заміну катод-анодного блоку, що, в свою чергу, приводить до необхідності перенастроювання оптичної схеми спектрометра.

### 3. Використання спектрометра СЕВ-30 для дослідження нанопористих вуглецевих матеріалів

Застосування спектрометра СЕВ-30 для дослідження нанопористих вуглецевих матеріалів, які використовуються при виготовленні суперконденсаторів [24], покажемо на прикладі аналізу порошків, отриманих з кісточок вишень.

Як приклад, приведемо аналіз вказаного кісточкового матеріалу на вміст міді і натрію, інтенсивні спектральні лінії яких розміщені в інтервалі довжин хвиль, що охоплюються при одноразовому використанні системою реєстрації на базі ПЧД.

Особливістю спектрометра СЕВ-30 є те, що з його допомогою можна досліджувати тільки водні розчини (при дослідженні кислотних розчинів їх концентрація не повинна перевищувати 0,3 %). Як відомо [25, 26], характеристики суперконденсаторів залежать від хімічного складу поверхні вуглецевих матеріалів. Тому для одержання інформації про елементний склад саме приповерхневих шарів порошковий матеріал не розчинявся у кислотах, а вимочувався протягом 3 діб у 0,3 % розчині азотної кислоти і відфільтровувався.

Для аналізу було відібрано три зразки фракції менше 200 мкм на різних етапах технологічного процесу:

- вихідні кісточки;
- карбонізовані при 900 °С;
- карбонізовані при 900 °С і відмиті у 30% азотній кислоті від золи.

Отримані спектри представлені на рис. 5.

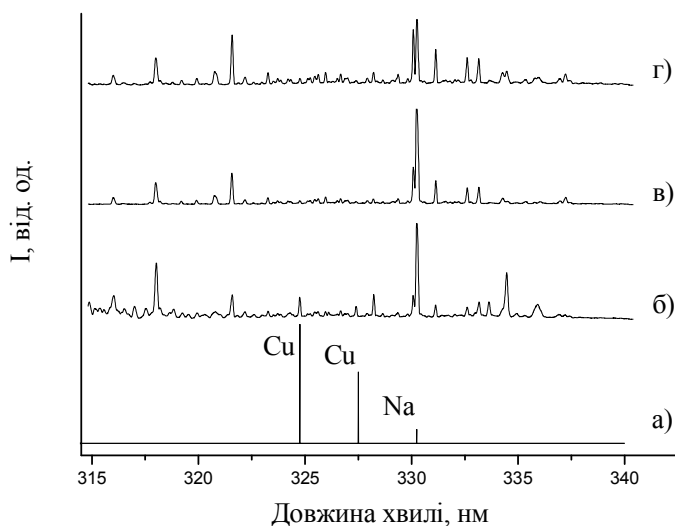


Рис. 5. Теоритичний (а) та експериментальні спектри зразків: б – вихідного; в – карбонізованого при 900<sup>0</sup> С; г – карбонізованого при 900<sup>0</sup> С, і відмитого у 30 % азотній кислоті від золи

Ідентифікація спектральних ліній проводилася з допомогою програми, яка працює на основі бази спектральних ліній [27].

Порівняння експериментально отриманих спектрів із спектрами бази даних показали, що у експериментальних спектрах наявні лінії міді та натрію. Мідь присутня тільки у вихідному порошку, а натрій – у всіх трьох порошках, причому після відмивання спеченого порошку у азотній кислоті кількість натрію зменшилася.

Наявність ліній натрію та міді у спектрі вихідного порошку пояснюється тим, що кісточки ввібрали їх із ґрунту (вміст натрію в ґрунті складає 5-60 г/кг, міді – до 2 мг/кг).

Спінання порошку, ймовірно, приводить до зв'язування міді в структурі вуглецевого матеріалу, що, в свою чергу, перешкоджає її розчиненню в азотній кислоті. Тому ліній міді не спостерігається у двох наступних спектрах. Зважаючи на значну кількість натрію в ґрунті, його вміст у кісточковому матеріалі після відпалу практично не змінився, і тільки відмивання порошку від золи в азотній кислоті приводить до зменшення інтенсивності аналітичних ліній натрію (рис. 5, в). Це, очевидно, пов'язано як з відмиванням натрійвмісної золи з порошкового матеріалу, так і з вимиванням натрію з приповерхневих шарів пор матеріалу, і, відповідно, зменшенням його вмісту у розчині при вимочуванні порошку.

## Висновок

Методи атомної спектроскопії є потужними сучасними методами, які дозволяють здійснювати якісний та кількісний аналіз різноманітних речовин в широкому інтервалі концентрацій. Кожен з видів спектрального аналізу має свої переваги і недоліки при виконанні конкретних задач. Тому було проведено порівняння можливостей спектрометрів із різними принципами дії з можливостями нового апарату цього класу атомно-емісійного спектрометра СЕВ-30. Одна з основних переваг даного спектрометра – використання оригінального джерела спектру з несамостійним розрядом, що знижує інтенсивність суцільного фону і, як наслідок, значно знижує межу виявлення елементів у порівнянні з класичними методами атомної емісії та атомної абсорбції.

В роботі показано можливість застосування спектрометра СЕВ-30 для аналізу нанопористих вуглецевих матеріалів та рідких проб на вміст металів. Проведені дослідження дозволили виявити наявність міді та натрію у вишневих кісточках, що застосовуються у виробництві суперконденсаторів. Встановлено, що основна кількість атомів міді зв'язується при відпалі, на вміст натрію відпал практично не впливає, а процес відмивання порошку у азотній кислоті приводить до зменшення вмісту натрію у поверхневих шарах пор матеріалу.

1. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов / Фриш С. Э. – М.: Физматлит, 1963. – 640 с.
2. Вайнштейн Л. А. Атомная спектроскопия. (Спектры атомов и ионов). Учебное пособие / Вайнштейн Л. А. – М.: МФТИ, 1991. – 76 с.
3. Дробышев А. И. Основы атомного спектрального анализа / Дробышев А. И. – СПб: Изд-во С-Петербургского ун-та, 1997. – 200 с.
4. Кустанович И. М. Спектральный анализ / Кустанович И. М. – М.: Высшая школа, 1972. – 391 с.
5. Орешенкова Е. Г. Спектральный анализ / Орешенкова Е. Г. – М.: Высшая школа, 1982. – 375 с.
6. Тарасов К. И. Спектральные приборы / Тарасов К. И. – Л.: Машиностроение, 1977. – 368 с.
7. Барсуков В. И. Атомный спектральный анализ / Барсуков В. И. – М.: Изд-во Машиностроение-1, 2005. – 103 с.
8. Зайдель А. Н. Техника и практика спектроскопии / Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Ю. И. – М.: Наука, 1972. – 302 с.
9. Алесковский В. Б. Физико-химические методы анализа / Алесковский В. Б., Яцимирский К. Б. – Л.: Химия, 1971. – 424 с.
10. Нагибина И. М. Спектральные приборы и техника спектроскопии / Нагибина И. М., Прокофьев В. К. – М.: Машгиз, 1963. – 361 с.
11. Пейсахсон И. В. Оптика спектральных приборов / Пейсахсон И. В. – Л.: Машиностроение, 1975. – 294 с.
12. Таганов К. И. Спектральный анализ металлов и сплавов с предварительным отбором пробы. / Таганов К. И. – М.: Металлургия, 1968. – 204 с.
13. Брицке М. Э. Анализ металлургических продуктов методом эмиссионной фотометрии пламени / Брицке М. Э. – М.: Металлургия, 1969. – 224 с.
14. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / Львов Б. В. – М.: Наука, 1966. – 322 с.
15. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени / Полуэктов Н. С. – М.: Химия, 1967. – 308 с.
16. Барсуков В. И. Пламенно-эмиссионные и атомно-абсорбционные методы анализа и инструментальные способы повышения их чувствительности / Барсуков В. И. – М.: Изд-во Машиностроение-1, 2004. – 172 с.
17. Брицке М. Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ / Брицке М. Э. – М.: Химия, 1982. – 223 с.
18. Букреев Ю. Ф. Прикладная атомная спектроскопия / Букреев Ю. Ф., Федулов А. К. – Тамбов: ТИХМ, 1976. – 72 с.
19. Спектрометр атомно-эмиссионный СЭВ-30. Руководство по эксплуатации. Г. Сумы. 2000 г.
20. Пат. 1822947 РФ / Сапрыкин Ю. А., Головкин Б. И., Паздерский Ю. А. и др. // БИ. 1993. № 23.
21. Сапрыкин Ю. А. Аналитические возможности и особенности атомно-эмиссионного анализа с электронным возбуждением атомов в среде гелия при атмосферном давлении / Сапрыкин Ю. А., Паздерский Ю. А., Бандера Т. О. // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58. – № 12. – С. 1251-1258.
22. Спектральный анализ чистых веществ / под ред. Зильберштейна Х. И. – Л.: Химия, 1971. – С. 131.
23. Folk H. Atomic emission trace analysis by non-thermal excitation / Folk H., Hoffman E., Jaeckel J. [et al.] // Spectrochim. Acta, 1979. – V. 34. – I. 9-10. – P. 333-339.
24. Conway B. E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications / Conway B. E. – N. Y.: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. – 698 p.
25. Введение в молекулярную электронику / под ред. Лидоренко Н. С. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 320 с.
26. High Power Electric Double Layer Capacitor (EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Carbons / M. Endo [ets.] // Carbon science. – 2001. – V. 1. – № 3-4. – P. 117-128.

27. Зайдель А. Н. Таблицы спектральных линий / Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. [и др.] – М.: Наука, 1969. – 780 с.

**Остафійчук Богдан Костянтинович** – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Яремій Іван Петрович** – кандидат фізико-математичних наук, доцент, докторант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Яремій Софія Іванівна** – кандидат фізико-математичних наук, провідний фахівець ННЦДМ ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Томин Уляна Олексіївна** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

# Історія і методика викладання фізики

М.І. Мойсєєнко, О.Т. Гамарник, Н.В.Остапович, М.Я.Сєгін

## БІОФІЗИКА

### Методичні рекомендації для студентів спеціальності «Фармація»

*ДВНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет»  
вул. Галицька, 2, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Біологічна фізика як навчальна дисципліна:

- базується на попередньо вивчених студентами в середній загальноосвітній школі таких предметів, як “Фізика”, “Математика”, “Біологія”;
- забезпечує високий рівень біофізичної підготовки;
- закладає у студентів фундамент для подальшого засвоєння ними знань із профільних теоретичних і професійно орієнтованих дисциплін (фізичної і колоїдної хімії, біохімії, патофізіології, фізичних методів аналізу і метрології, фармацевтичної хімії, аптечної технології ліків та ін.)

*Організація навчального процесу здійснюється за кредитно-модульно-рейтинговою системою відповідно до вимог Болонської декларації.*

Програма дисципліни “Біологічна фізика” структурована на два модулі, які містять дев’ять змістових модулів.

**M. Moyseyenko, O. Gamarnyk, N. Ostapovych, M. Sehin**

## BIOPHYSICS

### Methodical instructions for students of the pharmaceutical department majoring in “Pharmacy”

*The Ivano-Frankivsk National Medical University  
2, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

Biological Physics as an educational discipline:

- is based on subjects previously learned by students in secondary schools, such as “Physics”, “Mathematics”, “Biology”;
- provides a high level of biophysical preparation;
- lays foundation for students’ further acquisition of knowledge in profile theoretical and professionally oriented disciplines (physical and colloid chemistry, biochemistry, physiopathology, physical methods of analysis and metrology, pharmaceutical chemistry, pharmaceutical technology of medications and other).

*Organization of the educational process is carried out in credit-module-rating system in accordance with the requirements of Bologna declaration.*

The curriculum of the “Biological Physics” course consists of two modules containing nine content modules.

#### Модуль 1. Основи загальної біофізики

##### **Змістові модулі:**

1. Основи біомеханіки та біоакустики.
2. Основи біореології та гемодинаміки.
3. Термодинаміка біологічних систем. Основи біофізики білків і нуклеїнових кислот.
4. Біофізичні основи мембранних процесів.
5. Фізичні основи електрографії тканин і органів.

**Модуль 2. Біофізичні основи дії зовнішніх фізичних факторів  
на тканини організму**

**Змістові модулі:**

6. Дія електричного струму і електромагнітних полів на тканини організму.
7. Поширення світла в речовині. Елементи біофізики зору.
8. Квантово-механічні методи дослідження.
9. Іонізуюче випромінювання. Основи дозиметрії.

Видами навчальних занять згідно з навчальним планом є: а) лекції; б) практичні (лабораторні або семінарські) заняття; в) самостійна робота студентів; г) консультації.

**Структура залікового модуля**

**Модуль 1: Основи загальної біофізики**

Тема	Лекції	Лаб.-практ. заняття	СРС	Індивідуальна робота
------	--------	---------------------	-----	----------------------

**Змістовий модуль 1. Основи біомеханіки і біоакустики**

Динаміка обертального руху	2	2	8	Підготовка огляду наукової літератури та написання реферату за однією з тем
Механічні коливання і хвилі		2		
Звук. Аудиометрія		2		
Фізична модель органу слуху		2		
Ультразвук. Інфразвук		2		

**Змістовий модуль 2. Основи біореології та гемодинаміки**

Властивості рідин	2	2	6	Виконання індивідуальної розрахункової роботи
Вивчення поверхневого натягу рідин		2		
Вивчення в'язкості рідин		2		
Моделі кровообігу. Пульсова хвиля. Робота серця	2	2		

**Змістовий модуль 3. Термодинаміка біологічних систем.**

**Основи біофізики білків і нуклеїнових кислот**

Термодинаміка біологічних систем	2	2	8	Виконання індивідуальної розрахункової роботи
Основи біофізики білків і нуклеїнових кислот	2	2		

**Змістовий модуль 4. Біофізичні основи мембранних процесів**

Структурна організація біологічних мембран	2	2	8	Виконання індивідуальної розрахункової роботи
Транспорт речовин крізь біологічні мембрани				
Біоелектричні потенціали спокою і дії		2		

**Змістовий модуль 5. Фізичні основи електрографії тканин і органів**

Вивчення роботи електрокардіографа		2	6	Виконання індивідуальної розрахункової роботи
Підсумковий тестовий контроль засвоєння модуля 1 "Основи загальної біофізики"		2		
Індивідуальна робота			5	
Разом годин	12	30	41	
Кредитів ECTS – 2,3		Аудиторна робота – 50,6%	СРС – 49,4%	

**Модуль 2: Біофізичні основи дії зовнішніх фізичних факторів на тканини організму**

Тема	Лекції	Лаб.-практ. заняття	СРС	Індивідуальна робота
<b>Змістовий модуль 6. Дія електричного струму і електромагнітних полів на тканини організму</b>				
Вивчення роботи апарату для терапії постійним струмом	2	2	8	Підготовка огляду наукової літератури та написання реферату за однією з тем
Вивчення роботи апарату УВЧ-терапії		2		
Дія струмів і електромагнітних полів на тканини організму		2		
<b>Змістовий модуль 7. Поширення світла в речовині. Елементи біофізики зору</b>				
Вивчення роботи поляриметра	2	2	10	Підготовка огляду наукової літератури та написання реферату за однією з тем
Вивчення роботи фотоелектроколориметра		2		
Вивчення роботи рефрактометра		2		
Вивчення характеристик оптичного мікроскопа		2		
Оптична система ока		2		
<b>Змістовий модуль 8. Квантово-механічні методи дослідження</b>				
Теплове випромінювання тіл	2	2	10	Підготовка огляду наукової літератури та написання реферату за однією з тем
Елементи квантової механіки		2		
Вивчення роботи лазера		2		
Люмінесценція		2		
<b>Змістовий модуль 9. Іонізуюче випромінювання. Основи дозиметрії</b>				
Рентгенівське випромінювання	2	2	8	Підготовка огляду наукової літератури та написання реферату за однією з тем
Радіоактивність. Основи дозиметрії		2		
Підсумковий тестовий контроль засвоєння модуля 2 “Біофізичні основи дії зовнішніх фізичних факторів на тканини організму”		2		
Індивідуальна робота			5	
Разом годин	8	30	41	
Кредитів ECTS - 2,2		Аудиторна робота – 48,1%	СРС – 51,9%	

**ТЕМАТИЧНИЙ ПЛАН ЛЕКЦІЙ З ДИСЦИПЛІНИ**

№ з/п	Тема	Кількість годин
<b>Модуль 1: Основи загальної біофізики</b>		
1	Механічні коливання і хвилі. Звук, інфра- та ультразвук	2
2	Основи біореології та гемодинаміки	2
3	Моделі кровообігу. Пульсова хвиля. Робота серця	2
4	Термодинаміка біологічних систем	2
5	Біологічні мембрани. Транспорт речовин. Біоелектричні потенціали	2
6	Електрографія тканин і органів	
	Разом годин	12

**Модуль 2: Біофізичні основи дії зовнішніх фізичних факторів на тканини організму**

7	Дія електричного струму і електромагнітних полів на тканини організму	2
8	Поширення світла в речовині. Елементи біофізики зору	2
9	Елементи квантової механіки. Атомні і молекулярні спектри	2
10	Рентгенівське випромінювання. Радіоактивність. Основи дозиметрії	2
Разом годин		8
Разом годин з дисципліни		20

**ТЕМАТИЧНИЙ ПЛАН ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧНИХ ЗАНЯТЬ**

№ з/п	Тема	Кількість годин
-------	------	-----------------

**Модуль 1: Основи загальної біофізики**

1	Динаміка обертального руху	2
2	Механічні коливання і хвилі	2
3	Звук. Аудиометрія	2
4	Фізична модель органу слуху	2
5	Ультразвук. Інфразвук	2
6	Властивості рідин	2
7	Вивчення поверхневого натягу рідин	2
8	Вивчення в'язкості рідин	2
9	Моделі кровообігу. Пульсова хвиля. Робота серця	2
10	Термодинаміка біологічних систем	2
11	Основи біофізики білків і нуклеїнових кислот	2
12	Структурна організація біологічних мембран. Транспорт речовин крізь біологічні мембрани	2
13	Біоелектричні потенціали спокою і дії	2
14	Вивчення роботи електрокардіографа	2
15	<i>Підсумковий контроль модуля №1</i>	2
Разом годин		30

**Модуль 2: Біофізичні основи дії зовнішніх фізичних факторів на тканини організму**

16	Визначення електричного опору біологічних тканин Вивчення роботи реографа	2
17	Вивчення роботи апарату УВЧ-терапії	2
18	Дія струмів і електромагнітних полів на тканини організму	2
19	Вивчення роботи поляриметра	2
20	Вивчення роботи фотоелектроколориметра	2
21	Вивчення роботи рефрактометра	2
22	Вивчення характеристик оптичного мікроскопа	2
23	Оптична система ока	2
24	Теплове випромінювання тіл	2
25	Елементи квантової механіки	2
26	Вивчення роботи лазера	2
27	Люмінесценція	2
28	Рентгенівське випромінювання	2
29	Радіоактивність. Основи дозиметрії	2
30	<i>Підсумковий контроль модуля №2</i>	2
Разом годин		30
Разом годин з дисципліни		60



## ТЕМАТИЧНИЙ ПЛАН САМОСТІЙНОЇ (ІНДИВІДУАЛЬНОЇ) РОБОТИ СТУДЕНТІВ

№ з/п	Тема	Кількість годин
<b>Модуль 1: Основи загальної біофізики</b>		
1	Центрифугування як метод розділення речовин у фармації	4
2	Реальні гази. Критичний стан речовини та критичні параметри	4
3	Явища переносу	4
4	Механічні властивості твердих тіл	4
5	Механічні моделі біологічних об'єктів	4
6	Шляхи перетворення енергії в живій клітині	4
7	Температурний гомеостаз Хімічна і фізична терморегуляції в організмі людини	4
8	Види взаємодій у макромолекулах	4
9	Синергетика як наука	5
•	<i>Підготуватися до тестового контролю засвоєння модуля №1</i>	
	Індивідуальна робота-підготовка огляду наукової літератури у формі реферату за одною із зазначених тем	4
Разом годин		41
<b>Модуль 2: Біофізичні основи дії зовнішніх фізичних факторів на тканини організму</b>		
1.	Застосування методу вимірювання електропровідності в біологічних та фармацевтичних дослідженнях.	4
2.	Магнітні властивості біосистем. Біомагнетизм.	4
3.	Високочастотні електромагнітні поля та живий організм.	4
4.	Корпускулярні властивості електромагнітних хвиль. Зовнішній і внутрішній фотоефект.	4
5.	Поглинання світла біосистемами.	4
6.	Біофізичний механізм дії лазерного випромінювання.	4
7.	Фотометричні величини в біології та фармації.	4
8.	Моделювання фармакокінетичних процесів.	4
9.	Оптичний і рентгеноструктурний аналіз у фармації.	5
•	<i>Підготуватися до тестового контролю засвоєння модуля №2.</i>	
	Індивідуальна робота-підготовка огляду наукової літератури у формі реферату за одною із зазначених тем.	4
Разом годин		41
Разом годин з дисципліни		82

### РОЗПОДІЛ БАЛІВ, ЯКІ ПРИСВОЮЮТЬСЯ СТУДЕНТАМ

Студенти відпрацьовують всі теми індивідуальної роботи під керівництвом викладача. За однією з обраних тем кожний студент повинен підготувати реферат. Оцінка за самостійну роботу виставляється наприкінці занять з лабораторного практикуму. Ця оцінка враховується при визначенні остаточної оцінки за весь курс “Біологічна фізика”.

**Розподіл балів, які присвоюються студентам**

Традиційна оцінка	Конвертація в бали	
	Модуль 1	Модуль 2
5	8 балів	8 балів
4	6 балів	6 балів
3	4 бали	4 бали
2	0 балів	0 балів
Оцінка самостійної (індивідуальної) роботи студента	8 балів	8 балів

Мінімальна кількість балів, яку повинен набрати студент при вивченні кожного з модулів і з якою він допускається до складання підсумкового контролю модулів становить **56 балів**.

**ФОРМИ КОНТРОЛЮ**

Оцінка з дисципліни визначається з урахуванням результатів поточної навчальної діяльності студента та оцінок засвоєння ним окремих модулів відповідно до Положення про рейтингову систему оцінки навчальної діяльності студентів ВМ(Ф)НЗ України.

**Поточний контроль** здійснюється на кожному практичному занятті відповідно до конкретних цілей тем, на практичних підсумкових заняттях – відповідно до конкретних цілей змістових модулів. На всіх практичних заняттях застосовується контроль теоретичної підготовки і контроль засвоєння практичних навичок.

**Підсумковий контроль** засвоєння модуля відбувається по завершенню вивчення блоку відповідних змістових модулів шляхом тестування. Максимальна кількість балів, які присвоюються студенту при засвоєнні модуля (залікового кредиту ECTS) – 200.

**Єдина шкала оцінок для студентів**

Оцінка ECTS	Статистичний показник
A	Найкращі 10 % студентів
B	Наступні 25 % студентів
C	Наступні 30 % студентів
D	Наступні 25 % студентів
E	Останні 10 % студентів
FX	Повторна здача
F	Обов'язковий повторний курс навчання

Оцінка ECTS конвертується в традиційну чотирибальну систему таким чином:

Оцінка ECTS	Оцінка за чотирибальною шкалою
A	5
B, C	4
D, F	3
FX, F	2

## МОДУЛЬ 1 ОСНОВИ ЗАГАЛЬНОЇ БІОФІЗИКИ

### ЗАНЯТТЯ №1 (практичне)

#### ДИНАМІКА ОБЕРТАЛЬНОГО РУХУ

**Актуальність теми.** У результаті вивчення динаміки обертального руху студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які використовуються для опису даного виду рухів тіл і лежать в основі важливого для фармацевтів сидементаційного аналізу речовин.

**Мета. Вивчити** кінематичні характеристики обертального руху, основні фізичні поняття динаміки обертального руху. **Вміти** застосовувати основні закони обертального руху для вирішення прикладних задач.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Траскторія. Переміщення. Шлях.
2. Швидкість. Прискорення, тангенціальна і нормальна складові прискорення.
3. Другий закон Ньютона.
4. Імпульс. Закон збереження імпульсу в механіці.
5. Момент сили.

#### *Основні питання теми заняття*

1. Лінійна і кутова швидкості, зв'язок між ними при рівномірному русі матеріальної точки по колу.
2. Період. Частота. Циклічна частота.
3. Момент інерції і приклади його обчислення.
4. Теорема Штейнера.
5. Кінетична енергія обертального руху тіла.
6. Робота, що виконується під час обертання абсолютно твердого тіла.
7. Основне рівняння динаміки обертального руху.
8. Момент імпульсу. Закон збереження моменту імпульсу.
9. Порівняльна таблиця фізичних величин для поступального і обертального рухів твердого тіла.
10. Центрифугування як метод розділення мікрогетерогенних систем.

#### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Біофізика. – К.: ИД “Професіонал”, 2004. – С. 42-57.
3. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 104-120.
4. Трофимова Т.И. Курс физики. – М.: Высшая школа, 1990. – С. 8-36.
5. Савельев И.В. Курс общей физики. Т.1. – М.: Наука, 1997. – С. 15-162.
6. Ремизов А.Н. и др. Сборник задач по медицинской и биологической физике. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 44-51.

### ЗАНЯТТЯ №2 (практичне)

#### МЕХАНІЧНІ КОЛИВАННЯ І ХВИЛІ

**Актуальність теми.** У результаті вивчення механічних коливань і хвиль студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які використовуються для опису даного виду рухів тіл і лежать в основі акустики.

**Мета. Вивчити** фізичні характеристики механічних коливань і хвиль. **Вміти** складати диференціальні рівняння для різноманітних коливних процесів і знаходити їх розв'язки.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Механічні коливання та їх класифікація.
2. Гармонічні коливання.
3. Пружинний маятник.
4. Математичний маятник.
5. Фізичні характеристики механічних хвиль.

#### *Основні питання теми заняття*

1. Диференціальне рівняння гармонічних коливань і його розв'язок.
2. Енергія гармонічних коливань.
3. Диференціальне рівняння затухаючих гармонічних коливань і його розв'язок.

4. Коефіцієнт затухання, декремент затухання та їх зв'язок.
5. Диференціальне рівняння вимушених механічних коливань. Резонанс.
6. Рівняння плоскої механічної хвилі та її характеристики.
7. Енергія хвилі. Потік енергії. Вектор Умова.
8. Ефект Доплера.
9. Інтерференція механічних хвиль.
10. Дифракція механічних хвиль.

### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 146-163.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 57-79.
4. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 130-147.
5. Трофимова Т.И. Курс физики. – М.: Высшая школа, 1990. – С. 219-242.
6. Савельев И.В. Курс общей физики. Т.1. – М.: Наука, 1997. – С. 182-216.
7. Ремизов А.Н. и др. Сборник задач по медицинской и биологической физике. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 51-62.

### ЗАНЯТТЯ №3

*(практичне)*

#### ЗВУК. АУДИОМЕТРІЯ

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які використовуються в акустиці і лежать в основі роботи аудіометра.

**Мета. Вивчити** фізичні характеристики звуку, характеристики слухового відчуття, фізичні основи аудіометрії. **Вміти** користуватись аудіометром і визначати за його допомогою пороговий рівень інтенсивності звуку, а також вирішувати задачі з даної теми.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Хвилі. Види механічних хвиль.
2. Рівняння плоскої хвилі.
3. Енергія хвилі. Потік енергії. Вектор Умова.

#### *Основні питання теми заняття*

1. Звук. Фізичні характеристики звуку.
2. Суб'єктивні характеристики звуку.
3. Шкала рівнів інтенсивності звуку.
4. Закон Вебера-Фехнера.
5. Шкала рівнів гучності звуку.
6. Аудіометрія. Призначення, будова і принцип дії аудіометра.
7. Звукові методи дослідження в медицині.

### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 165-175.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 66-78.
4. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 130-169.
5. Трофимова Т.И. Курс физики. – М.: Высшая школа, 1990. – С. 219-242.
6. Савельев И.В. Курс общей физики. Т.1. – М.: Наука, 1997. – С. 182-216.
7. Лабораторні і медичні прилади та апарати. – Івано-Франківськ, 2006. – С. 11-12.
8. Агапов Б.Т. Лабораторный практикум по физике. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 116-119.

### ЗАНЯТТЯ №4

*(практичне)*

#### ФІЗИЧНА МОДЕЛЬ ОРГАНУ СЛУХУ

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів і понять, які використовуються в отоларингології і лежать в основі біофізики слуху.

**Мета. Вивчити** будову і фізичні характеристики слухового аналізатора людини. **Вміти** вирішувати задачі на дану тему.

### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Природа звуку. Фізичні характеристики.
2. Об'єктивні і суб'єктивні характеристики звуку.
3. Шкала рівнів інтенсивності звуку.
4. Закон Вебера-Фехнера. Шкала рівнів гучності звуку.

### *Основні питання теми заняття*

1. Фізична будова органу слуху.
2. Бінауральний ефект.
3. Основні функції середнього вуха.
4. Механізм передачі зовнішнього звукового тиску внутрішньому вуху.
5. Будова і функції внутрішнього вуха.
6. Механізм перетворення механічних коливань в електричний сигнал.

### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 165-174.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 66-78.
4. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 130-169.
5. Лабораторні і медичні прилади та апарати. – Івано-Франківськ, 2006. – С. 11-12.
6. Агапов Б.Т. Лабораторный практикум по физике. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 116-119.

## **ЗАНЯТТЯ №5**

### *(семінарське)*

### **УЛЬТРАЗВУК. ІНФРАЗВУК**

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які описують ультразвук, його поширення в різних середовищах і розглядають його дію на біологічні тканини й організм людини в цілому.

**Мета. Вивчити** фізичні характеристики ультра- й інфразвуку, способи їх одержання. **Знати** біофізичні основи дії ультра- й інфразвуку на біологічні об'єкти, їх застосування у фармації і медицині.

### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Механічні коливання та їх характеристики.
2. Поперечні і поздовжні хвилі, механізм їх утворення.
3. Рівняння хвилі. Звукові хвилі.

### *Основні питання теми заняття*

1. Ультразвук. Способи одержання ультразвуку. Джерела ультразвуку.
2. Особливості поширення ультразвуку.
3. Фізичні характеристики ультразвуку і його властивості.
4. Дія ультразвуку на біологічні тканини.
5. Застосування ультразвуку у фармації.
6. Призначення, будова і принцип дії:
  - апарату для ультразвукової терапії;
  - ультразвукового локаційного апарату;
  - вимірювача потужності ультразвуку.
7. Інфразвук та особливості його поширення.
8. Дія інфразвуку на організм людини.

### *Теми рефератів*

1. Використання ультразвуку у фармації.
2. Акустичні методи не руйнуючого контролю матеріалів.
3. Використання ультразвуку в діагностиці.
4. Використання ультразвуку у фізіотерапії.
5. Використання ультразвуку в хірургії.

### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 146-163.

3. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 164-167.
4. Ливенцев Н.М. Курс физики. Т. 1. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 103-107.
5. Лабораторні і медичні прилади та апарати. – Івано-Франківськ, 2006. – С. 12-15.

### ЗАНЯТТЯ №6

*(практичне)*

#### ВЛАСТИВОСТІ РІДИН

**Актуальність теми.** У результаті вивчення властивостей рідин студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які використовуються для опису загальних властивостей рідин, особливостей їх молекулярної будови та явищ переносу.

**Мета.** Вивчити властивості рідин і закономірності їх плинину по трубах. **Вміти** застосовувати ці закономірності для вирішення практичних задач.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Агрегатні стани речовини.
2. Загальні властивості рідин.
3. Особливості молекулярної взаємодії у рідинах.

#### *Основні питання теми заняття*

1. Ідеальна рідина. Стаціонарна течія рідини.
2. Рівняння нерозривності течії стаціонарного потоку.
3. Рівняння Бернуллі. Правило Бернуллі.
4. Рух реальних рідин по горизонтальних трубах. Градієнт тиску.
5. Ламінарна і турбулентна течії рідин.
6. Число Рейнольдса.

#### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 146-163.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 207-212.
4. Трофимова Т.И. Курс физики. – М.: Высшая школа, 1990. – С. 83-85, 111-116.
5. Ливенцев Н.М. Курс физики. Т. 2. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 21-31.
6. Дутчак Я.Й. Молекулярна фізика. – Видавництво Львівського університету, 1973. – С. 123-148.

### ЗАНЯТТЯ №7

*(лабораторне)*

#### ВИВЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ РІДИН

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які необхідні для розуміння фізичної суті явища поверхневого натягу рідин, що широко використовується в різних фізичних методах аналізу.

**Мета.** Вивчити закономірності поверхневого натягу рідин, а також основні методи визначення коефіцієнта поверхневого натягу рідин. **Вміти** використовувати ці методи на практиці.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Сила тяжіння, прискорення сили земного тяжіння.
2. Взаємодія молекул рідини.

#### *Основні питання теми заняття*

1. Молекулярна картина поверхневого шару рідини.
2. Сила поверхневого натягу.
3. Коефіцієнт поверхневого натягу.
4. Капілярні явища:
  - змочуюча і незмочуюча рідини;
  - додатковий тиск Лапласа;
  - висота підняття рідини в капілярі;
  - газова емболія.
5. Методи визначення коефіцієнта поверхневого натягу:
  - метод відриву крапель;
  - метод відриву кільця;

- метод підняття рідини в капілярі;
  - метод Ребіндера.
6. Поверхнево активні речовини.

### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 212-216.
3. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 169-170, 174-177, 179-184.
4. Трофимова Т.И. Курс физики. – М.: Высшая школа, 1990. – С. 11-116.
5. Дутчак Я.Й. Молекулярна фізика. – Видавництво Львівського університету, 1973. – С. 123-148.
6. Лабораторні і медичні прилади та апарати. – Івано-Франківськ, 2006. – С. 9-11.

## ІНСТРУКЦІЯ

### *для проведення лабораторної роботи*

#### **Завдання**

1. Визначити коефіцієнт поверхневого натягу рідини методом відриву кільця і методом підняття рідини в капілярі.
2. Вивчити концентраційну залежність коефіцієнта поверхневого натягу даних розчинів.

#### *Методика проведення роботи*

Для визначення коефіцієнта поверхневого натягу методом підняття рідини в капілярі використовується набір капілярів різного діаметра. Метод відриву кільця здійснюється за допомогою торсійних терезів, до коромисла яких підвішене на нитці тонкостінне кільце. Кільце відривається від поверхні дистильованої води, яка знаходиться в невеликій посудині на підйомному столику.

#### *Порядок виконання роботи*

#### **I. Метод відриву кільця**

1. Вивчити порядок роботи з торсійними терезами (див. технічний опис, а також інструкцію для використання терезів ВТ-500).
2. Виміряти штангенциркулем діаметр  $d$  кільця і його товщину  $x$ .
3. Обчислити усереднене значення діаметра кільця за формулою

$$\bar{d} = d - \frac{x}{2}. \quad (1)$$

4. Визначити вагу  $Q$  кільця.
5. Чашку з досліджуваною рідиною розташувати на підйомному столику і обережно підняти його до дотику кільця, що вільно висить, з поверхнею рідини. Опускаючи чашку з рідиною за допомогою підйомного столика, добитися відповідного натягу поверхні рідини на межі рідина-кільце.
6. За допомогою торсійних терезів визначити величину прикладеної сили  $F$  до кільця в момент його відриву від поверхні рідини.
7. Всі вимірювання виконати три рази і їх результати занести в таблицю 1:

*Таблиця 1*

Досліджуваний розчин	№ з/п	$d$ , мм	$\Delta d$ , мм	$Q$ , мг	$\Delta Q$ , мг	$F$ , мг	$\Delta F$ , мг
	1.						
	2.						
	3.						
Середнє значення							

8. Визначити середнє значення коефіцієнта поверхневого натягу за формулою

$$\bar{\sigma} = \frac{\bar{F} - \bar{Q}}{2 \cdot \pi \cdot \bar{d}}, \quad (2)$$

де  $\bar{F}$  – середнє значення прикладеної сили;  $\bar{Q}$  – середнє значення ваги кільця;  $\bar{d}$  – усереднене значення діаметра кільця.

9. Обчислити похибки вимірювань.
10. Порівняти отриманий результат з табличним значенням і зробити висновок.

## II. Метод підняття рідини в капілярі

1. У вертикально розміщену пробірку з досліджуваним розчином відповідної концентрації опустити капіляр вздовж осі пробірки.
2. Визначити висоту стовпа рідини над поверхнею рідини в пробірці за формулою

$$h = n \cdot h_0, \quad (3)$$

де  $n$  – кількість поділок шкали капіляра, яка відповідає даній висоті стовпа рідини в капілярі;  $h_0$  – ціна однієї поділки, яка вказана на капілярі.

3. Аналогічні вимірювання провести з однотипними розчинами інших концентрацій.
4. Результати вимірювань занести в таблицю 2:

Таблиця 2

Концентрація досліджуваного розчину	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$r$ , мм	$h$ , мм

5. Визначити коефіцієнт поверхневого натягу для розчинів різної концентрації за формулою

$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot g \cdot h \cdot r, \quad (4)$$

де  $\rho$  – густина розчину;  $g$  – прискорення вільного падіння;  $r$  – радіус капіляра.

6. Побудувати графік концентраційної залежності коефіцієнта поверхневого натягу досліджуваного розчину.
7. Зробити висновок.

## ЗАНЯТТЯ №8

(лабораторне)

### ВИВЧЕННЯ В'ЯЗКОСТІ РІДИН

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які необхідні для розуміння фізичної суті явища в'язкості рідин, що широко використовується в біофізиці і фізичних методах аналізу.

**Мета.** Вивчити основні реологічні властивості рідин і методи визначення їх коефіцієнта в'язкості.

**Вміти** використовувати ці методи на практиці.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Сила земного тяжіння.
2. Умова рівномірного руху тіл.
3. Закон Архімеда.
4. Взаємодія молекул рідини.

#### *Основні питання теми заняття*

1. Внутрішнє тертя, в'язкість.
2. Формула Ньютона для сили внутрішнього тертя.
3. Коефіцієнт в'язкості. Ньютонівські і неньютонівські рідини.
4. Реологічні властивості крові.
5. Методи визначення коефіцієнта в'язкості:
  - клінічний метод (віскозиметр Гесса);
  - метод Стокса.

#### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 124-132.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 207-212.
4. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 169-170, 174-177, 179-184.
5. Трофимова Т.И. Курс физики. – М.: Высшая школа, 1990. – С. 11-116.
6. Дутчак Я.Й. Молекулярна фізика. – Видавництво Львівського університету, 1973. – С. 123-148.
7. Лабораторні і медичні прилади та апарати. – Івано-Франківськ, 2006. – С. 17-18.



## ІНСТРУКЦІЯ для проведення лабораторної роботи

### Завдання

1. Визначити коефіцієнт в'язкості водного розчину спирту різної концентрації.
2. Побудувати концентраційну залежність одержаного коефіцієнта в'язкості.

### Методика проведення роботи

Для визначення коефіцієнта в'язкості використовується капілярний віскозиметр ВК-4, флакон з дистильованою водою і флакони з водними розчинами спирту 24 %, 48 %, 96 %.

### Порядок виконання роботи

1. За допомогою віскозиметра ВК-4 визначити переміщення  $l_0$  дистильованої води і  $l$  водного розчину спирту в капілярах.
2. Розрахувати коефіцієнт в'язкості за формулою:

$$\eta = \eta_0 \cdot \frac{l_0}{l}, \quad (1)$$

де  $\eta_0 = 1$  сПз – коефіцієнт в'язкості дистильованої води (еталону).

3. Побудувати графік концентраційної залежності коефіцієнта в'язкості водного розчину спирту.
4. Зробити висновок.

## ЗАНЯТТЯ №9

### (практичне)

### МОДЕЛІ КРОВООБІГУ. ПУЛЬСОВА ХВИЛЯ. РОБОТА СЕРЦЯ

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів, понять і закономірностей, які необхідні для розуміння фізичних принципів моделювання явищ, що широко використовуються в біофізиці і фізичних методах аналізу.

**Мета. Вивчити** основні реологічні властивості крові і моделі кровообігу. **Вміти** пояснювати виникнення пульсової хвилі і розраховувати роботу та потужність серця.

### Питання, рекомендовані для повторення

1. Внутрішнє тертя, в'язкість. Формула Ньютона для сили внутрішнього тертя.
2. Коефіцієнт в'язкості. Ньютонівські і неньютонівські рідини.
3. Методи визначення коефіцієнта в'язкості:
  - клінічний метод (віскозиметр Гесса);
  - метод Стокса.

### Основні питання теми заняття

1. Реологічні і гемодинамічні властивості крові.
2. Ефект Фареуса-Ліндквіста. Теорія ріжучого циліндра.
3. Розподіл тиску і швидкості кровотоку вздовж кола кровообігу. Формула Пуазейля.
4. Гідродинамічна модель кровеносної системи О. Франка.
5. Пульсова хвиля. Формула Моенса-Кортевега.
6. Робота і потужність серця.
7. Апарат штучного кровообігу.

### Література

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 124-146.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 231-255.
4. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 204-215.
5. Дутчак Я.Й. Молекулярна фізика. – Видавництво Львівського університету, 1973. – С. 123-148.
6. Лабораторні і медичні прилади та апарати. – Івано-Франківськ, 2006. – С. 17-18.

## ЗАНЯТТЯ №10

### (практичне)

### ТЕРМОДИНАМІКА БІОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ

**Актуальність теми.** У результаті вивчення термодинаміки студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які використовуються для загального опису термодинамічних

властивостей різних матеріальних систем, без врахування їх особливостей (молекулярної будови, агрегатного стану тощо).

**Мета. Вивчити** основні поняття і положення термодинаміки, а також її основні закони. **Вміти** застосовувати ці закони до біологічних об'єктів і вирішувати задачі з даної теми.

***Питання, рекомендовані для повторення***

1. Температура. Температурні шкали. Абсолютна температурна шкала.
2. Внутрішня енергія.
3. Ідеальний газ і його властивості.
4. Питома теплоємність. Молярна теплоємність при сталому тиску і при сталому об'ємі. Рівняння Майєра.
5. Основне рівняння ідеального газу для тиску і температури.
6. Теплові процеси в ідеальних газах.
7. Зворотні і незворотні процеси. Ентропія.

***Основні питання теми заняття***

1. Термодинаміка біологічних систем: предмет і термінологія.
2. Перше начало термодинаміки та особливості його застосування для живих систем.
3. Основні види роботи, які здійснюються в живому організмі.
4. Енергозатрати організму. Основний обмін.
5. Поняття про фізіологічну калориметрію.
6. Друге начало термодинаміки і його сутність для живих об'єктів.
7. Термодинамічні потенціали.
8. Швидкість зростання ентропії і диссипативна функція.
9. Нерівність Клаузіуса. Третій закон термодинаміки.
10. Термодинаміка відкритих систем.

***Література***

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 444-481.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 131-145, 167-193, 207-216.
4. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 215-143.
5. Трофимова Т.И. Курс физики. – М.: Высшая школа, 1990. – С. 88-100.
6. Савельев И.В. Курс общей физики. Т.1. – М.: Наука, 1997. – С. 335-350.
7. Ремизов А.Н. и др. Сборник задач по медицинской и биологической физике. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 68-71.

**ЗАНЯТТЯ №11**

***(семінарське)***

**ОСНОВИ БІОФІЗИКИ БІЛКІВ І НУКЛЕЇНОВИХ КИСЛОТ**

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд базових термінів, понять і закономірностей, які використовуються в біофізиці, біології, біохімії та інших предметах для пояснення властивостей різних тканин організму.

**Мета. Вивчити** механізм міжмолекулярних взаємодій у біополімерах, структурну організацію білків і нуклеїнових кислот, мати загальні уявлення про методи дослідження білків і нуклеїнових кислот.

***Питання, рекомендовані для повторення***

1. Ізотропія й анізотропія твердих тіл. Види кристалічних решіток
2. Кулонівська взаємодія між зарядами.
3. Сили міжмолекулярної взаємодії в кристалах.
4. Сили міжмолекулярної взаємодії у аморфних речовинах.

***Основні питання теми заняття***

1. Головні класи біомолекул.
2. Біологічні функції білків і пептидів.
3. Рівні структурної організації білкових молекул.
4. Біологічні функції нуклеїнових кислот.
5. Рівні структурної організації нуклеїнових кислот.

### *Теми рефератів*

1. Види взаємодій в макромолекулах.
2. Структура води і гідрофобні взаємодії.
3. Динаміка білкової структури.
4. Методи дослідження структури і властивостей біополімерів.

### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 358-384.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 167-193.
4. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 104-120.
5. Губський Ю.І. Біологічна хімія. – Київ-Тернопіль: “Укрмедкнига”, 2000. – С. 12-56.
6. Костюк П.Г. и др. Биофизика. – К.: Выща школа, 1988. – С. 61-126.

### **ЗАНЯТТЯ №12**

#### *(практичне)*

#### **СТРУКТУРНА ОРГАНІЗАЦІЯ БІОЛОГІЧНИХ МЕМБРАН. ТРАНСПОРТ РЕЧОВИН КРІЗЬ БІОЛОГІЧНІ МЕМБРАНИ**

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти вивчають призначення і будову мембран, засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які необхідні для розуміння процесів, що в них відбуваються.

**Мета.** Вивчити структурні основи біологічних мембран, модельні ліпідні мембрани, фізичний стан ліпідів у мембранах, явища переносу, пасивний і активний транспорти речовин крізь мембрани.

**Вміти** застосовувати одержані з даної теми знання для вирішення задач.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Основні положення молекулярно-кінетичної теорії речовин.
2. Твердий і рідкий стани речовин.
3. Поверхневий натяг і в'язкість рідини.
4. Дифузія.

#### *Основні питання теми заняття*

1. Розвиток поглядів на структуру біологічних мембран. Сучасні уявлення про структуру біологічних мембран.
2. Білки і ліпіди біологічних мембран.
3. Модельні ліпідні мембрани.
4. Твердокристалічний і рідиннокристалічний стани ліпідів у мембранах.
5. Явища перенесення речовин крізь біологічні мембрани.
6. Проста дифузія. Рівняння Фіка. Проникність мембран для різних речовин.
7. Полегшена дифузія.
8. Осмос. Фільтрація. Електроосмос.
9. Активний транспорт речовин крізь біологічні мембрани (перенесення іонів калію, натрію, кальцію) і його молекулярна організація.
10. Електричні іонні помпи. Іонні канали.

### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 384-402.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 337-350, 353-378.
4. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 243-258.
5. Костюк П.Г. и др. Биофизика. – К.: Выща школа, 1988. – С. 146-174.
6. Владимиров Ю.А. и др. Биофизика. – М.: Медицина, 1983. – С. 95-133.
7. Губанов Н.И., Утепбергенев А.А. Медицинская биофизика. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 167-189.
8. Рубин А.Б. Биофизика. Т. 2. – М.: Высшая школа, 1987. Гл. XV, XVI, XVII.

## ЗАНЯТТЯ №13

(практичне)

### БІОЕЛЕКТРИЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ СПОКОЮ І ДІЇ. ПОШИРЕННЯ БІОЕЛЕКТРИЧНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти вивчають механізм утворення біологічних потенціалів мембран, засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які необхідні для розуміння процесів, що в них відбуваються.

**Мета. Вивчити** фізичну природу біоелектричних потенціалів спокою, механізм генерації і поширення потенціалу дії в біологічних мембранах. **Вміти** застосовувати одержані з даної теми знання для вирішення задач.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Структура біологічних мембран.
2. Проникність біологічних мембран.
3. Пасивний і активний транспорт речовин крізь біологічні мембрани.
4. Електричний потенціал. Різниця потенціалів.
5. Універсальна газова стала. Стала Фарадея.

#### *Основні питання теми заняття*

1. Іонна природа біоелектричних потенціалів. Потенціал спокою.
2. Рівноважний потенціал Нернста. Дифузійний потенціал.
3. Рівняння Гольдмана-Ходжкіна-Катца.
4. Генерація біоелектричного потенціалу дії. Деполяризація і реполяризація.
5. Поширення потенціалу дії.

#### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 402-423.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 385-395.
4. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 258-263.
5. Костюк П.Г. и др. Биофизика. – К.: Выща школа, 1988. – С. 174-206.
6. Владимиров Ю.А. и др. Биофизика. – М.: Медицина, 1983. – С. 147-172.
7. Губанов Н.И., Утепбергенов А.А. Медицинская биофизика. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 167-189.

## ЗАНЯТТЯ №14

(лабораторне)

### ВИВЧЕННЯ РОБОТИ ЕЛЕКТРОКАРДІОГРАФА

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які необхідні для розуміння фізичної суті електрокардіографії, що є одним із основних методів діагностики серцево-судинних захворювань.

**Мета. Вивчити** фізичні основи електрокардіографії. **Вміти** користуватися електрокардіографічною апаратурою, знімати і визначати параметри електрокардіограми.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Електричне поле і його характеристики.
2. Силкові лінії й екіпотенціальні поверхні електричного поля.
3. Іонна теорія виникнення біоелектричних потенціалів спокою і дії.

#### *Основні питання теми заняття*

1. Електрографія тканин і органів як метод дослідження.
2. Фізичні основи електрокардіографії:
  - електричний диполь;
  - потенціал і різниця потенціалів електричного поля диполя;
  - теорія Ейнтховена.
4. Система відведень.
5. Фізичні основи вектор-електрокардіографії.
6. Призначення, будова і принцип дії електрокардіографа й електрокардіоскопа.

## *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 219-228.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 536-542.
4. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 265-278.
5. Владимиров Ю.А. и др. Биофизика. – М.: Медицина, 1983. – С. 172-186.
6. Ливенцев Н.М. Курс физики. Т. 2. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 121-131.
7. Лабораторні і медичні прилади та апарати. – Івано-Франківськ, 2006. – С. 26-31.

## **ІНСТРУКЦІЯ**

### *для проведення лабораторної роботи*

#### **Завдання**

1. За допомогою імітатора одержати на екрані електрокардіоскопа електрокардіограми (ЕКГ) з різних відведень і замалювати їх вигляд.
2. За допомогою електрокардіографа ЕКІТ-04 записати ЕКГ у II відведенні і визначити за нею тривалість зубців Р, Q, R, S і Т, період і частоту пульсу, а також величини потенціалів (у мВ) для Р, Q, R, S і Т зубців.

#### *Методика проведення роботи*

### **I. Одержання електрокардіограми з допомогою імітатора ЕКГ**

#### **Опис установки**

Установка складається з портативного електронного імітатора ЕКГ, який за допомогою штатного кабеля відведень з'єднується з електрокардіоскопом, що використовується як пристрій відображення.

#### *Порядок виконання роботи*

1. Згідно інструкцій підготувати імітатор ЕКГ і електрокардіоскоп (ЕКС) до роботи.
2. За допомогою кабеля відведень з'єднати ЕКС з імітатором ЕКГ. Для цього один кінець кабеля підключити до відповідного гнізда на правій панелі ЕКС, а 5 штирів різного кольору, що розташовані з другого кінця кабеля, вставити у відповідні за кольором 5 гнізд, які знаходяться на передній панелі імітатора ЕКГ.
3. Натиснути кнопку першого відведення ЕКС і, тримаючи її деякий час натиснутою, замалювати вигляд одержаної на екрані електрокардіограми.
4. Натискаючи на кнопки II, III,  $\alpha$ VR,  $\alpha$ VL,  $\alpha$ VF, V, одержати ЕКГ вказаних відведень.

### **II. Запис електрокардіограми за допомогою електрокардіографа**

#### *Порядок виконання роботи*

1. Підготувати електрокардіограф ЕКІТ-04 до роботи (відповідно до інструкції).
2. На лежачого пацієнта накласти електроди: на внутрішню поверхню лівого і правого передпліч над зап'ястями, а також на внутрішній бік гомілки лівої і правої ноги.
3. Під'єднати до накладених електродів стержні кабеля відведень з різнокольоровими наконечниками в такій послідовності: до правої руки – червоний (R); до лівої руки – жовтий (L); до лівої ноги – зелений (F); до правої ноги – чорний (N).
4. Включити ЕКІТ-04 і встановити перемикач відведень у положення "К".
5. Натиснути кнопку "УСП" і проконтролювати проходження сигналів ЕКГ за відхиленням пера. Встановити ручку зміщення пера так, щоб при максимальних відхиленнях перо не виходило за межі ефективної ширини запису діаграмної стрічки. Відпустити кнопку "УСП".
6. Встановити швидкість руху стрічки 25 мм/с (кнопка з написом "25").
7. Встановити чутливість 20 мм/мВ (кнопка з написом "2:1").
8. Натиснути на кнопку "Запис". При цьому спрацює схема автоматики, що затримує пуск стрічкопротяжного механізму на час, який не більший 3 с і необхідний для розігріву пера до робочої температури. Після перевірки роботи стрічкопротяжного механізму і пера ще раз натиснути на кнопку "Запис" для зупинки стрічкопротяжного механізму.
9. Встановити перемикач відведень у положення II, натиснути на кнопку "Запис", записати по два цикли ЕКГ на кожного студента групи і зупинити рух діаграмної стрічки, натиснувши ще раз на кнопку "Запис".
10. Встановити перемикач відведень у положення "К".
11. Відірвати використану діаграмну стрічку, натягнувши її впоперек ножа для обрізання стрічки і легко смикнувши вниз.

12. Від'єднати від пацієнта кабель відведень і зняти електроди.
13. Протерти місце накладання електродів марлею або паперовою серветкою для видалення залишків розчину, що застосовувався.
14. Вимкнути живлення ЕКІТ-04 і витягнути штепсельну вилку шнура живлення з розетки.
15. Записати на діаграмній стрічці швидкість її руху, використану чутливість і проаналізувати ЕКГ (визначити величину біоелектричних потенціалів P, Q, R, S і T зубців, а також період серцевого скорочення і частоту пульсу).
16. Зробити висновок.

## ЗАНЯТТЯ №15

*(підсумкове)*

### КОНТРОЛЬ ЗАСВОЄННЯ МОДУЛЯ 1 "ОСНОВИ ЗАГАЛЬНОЇ БІОФІЗИКИ"

**Актуальність теми.** У результаті підготовки до заняття студенти повторюють і закріплюють знання базових термінів, понять, закономірностей і законів у розділі "Основи загальної біофізики".

**Мета.** Проконтролювати знання, набуті студентами в результаті вивчення основ біомеханіки, біоакустики, біореології і гемодинаміки, термодинаміки, основ біофізики білків і нуклеїнових кислот, біофізики мембранних процесів у клітинах, а також електрографії тканин і органів.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Абсолютно тверде тіло. Центр мас. Обертальний рух абсолютно твердого тіла. Момент інерції матеріальної точки і твердого тіла та його обчислення. Теорема Штейнера.
2. Момент сил та основні рівняння динаміки обертального руху абсолютно твердого тіла. Закон збереження моменту імпульсу. Робота та кінетична енергія при обертальному русі.
3. Біомеханічні явища.
4. Механічні властивості живих тканин.
5. Біофізичні особливості м'язевого скорочення.
6. Рівняння Хілла. Потужність одноразового скорочення.
7. Диференціальні рівняння гармонічних, затухаючих і вимушених коливань та їх розв'язок. Декремент і логарифмічний декремент затухання. Резонанс. Автоколивання.
8. Хвильові процеси та їх характеристики. Рівняння хвилі. Потік енергії. Вектор Умова. Ефект Доплера.
9. Об'єктивні і суб'єктивні характеристики звуку. Інтенсивність, рівень інтенсивності, гучність, їх одиниці вимірювання.
10. Закон Вебера-Фехнера.
11. Периферичний відділ слухового аналізатора і його будова.
12. Аудіометрія. Вібрація. Шум. Їх вплив на організм людини.
13. Ультразвук, інфразвук. Джерела і приймачі ультразвуку, інфразвуку. Особливості поширення і біофізичні основи дії ультразвуку, інфразвуку на біологічні тканини. Використання ультразвуку у фармації.
14. Дифузія. Рівняння Фіка. Коефіцієнт дифузії і його залежність від температури газів.
15. Перенесення імпульсу. Рівняння Ньютона. Коефіцієнт в'язкості.
16. Теплопровідність. Рівняння Фур'є. Коефіцієнт теплопровідності. Зв'язок між коефіцієнтами переносу.
17. Загальні властивості та особливості будови рідин. Внутрішнє тертя, в'язкість. Формула Ньютона для сили внутрішнього тертя. Ньютонівські і неньютонівські рідини. Методи і прилади для вимірювання в'язкості рідин.
18. Поверхневий натяг. Коефіцієнт поверхневого натягу і методи його визначення. Поверхнево активні речовини та їх роль у фармації.
19. Капілярні явища, їх зачення в біології і медицині.
20. Основні поняття реології.
21. Реологічні властивості біологічних рідин.
22. Робота серця.
23. Загальні фізичні закономірності руху крові по судинах.
24. Основні гемодинамічні показники.
25. Пульсова хвиля.
26. Термодинаміка біологічних систем: предмет і термінологія.

27. Перше начало термодинаміки та особливості його застосування для живих систем.
28. Основні види роботи, які здійснюються в живому організмі.
29. Температурний гомеостаз. Хімічна і фізична терморегуляції.
30. Енергозатрати організму. Основний обмін.
31. Поняття про фізіологічну калориметрію.
32. Друге начало термодинаміки і його сутність для живих об'єктів.
33. Термодинамічні потенціали.
34. Швидкість зростання ентропії і диссипативна функція.
35. Міжмолекулярні взаємодії в біополімерах (ковалентна взаємодія, електростатичні і дисперсійні взаємодії, гідрофобні взаємодії, водневі зв'язки). Структурна організація білків і нуклеїнових кислот.
36. Структура біологічних мембран.
37. Моделі біологічних мембран.
38. Основні функції біологічних мембран.
39. Фізичні методи дослідження структури біологічних мембран.
40. Види транспорту. Пасивне перенесення речовин крізь мембрану.
41. Рівняння Фіка для пасивного транспорту крізь мембрану.
42. Активний транспорт речовин крізь мембрани.
43. Електричні іонні помпи. Іонні канали.
44. Біомембранні потенціали.
45. Потенціали спокою в клітинах.
46. Потенціал дії в клітинах.
47. Електричний диполь і його електричне поле. Поведінка диполя в однорідному електричному полі. Дипольні моменти молекул. Поляризація діелектриків. Полярні і неполярні діелектрики. П'зоелектричний ефект.
48. Поняття про електрографію органів і тканин. Фізичні і біофізичні основи електрокардіографії.

## МОДУЛЬ 2

### БІОФІЗИЧНІ ОСНОВИ ДІЇ ЗОВНІШНІХ ФІЗИЧНИХ ФАКТОРІВ НА ТКАНИНИ ОРГАНІЗМУ

#### ЗАНЯТТЯ №16

*(лабораторне)*

#### ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНОГО ОПОРУ БІОЛОГІЧНИХ ТКАНИН. ВИВЧЕННЯ РОБОТИ РЕОГРАФА

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які необхідні для розуміння фізичної суті електричного опору біологічних тканин, вивчають реографію, що є одним із методів діагностики судинних захворювань і оцінки життєздатності біологічних тканин.

**Мета. Вивчити** основні закономірності проходження постійного і змінного струмів у живих тканинах, будову і принцип дії моста Уїтстона і реографа. **Вміти** працювати з мостом Уїтстона і реографом.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Природа струму в розчинах електролітів.
2. Активний і ємнісний опори.
3. Опір змінному струму ділянки кола з послідовним з'єднанням активного й ємнісного опорів.

#### *Основні питання теми заняття*

1. Електропровідність біологічних тканин і рідин для постійного струму.
2. Ємнісні властивості тканин організму.
3. Електропровідність біологічних тканин і рідин для змінного струму. Імпеданс тканин організму.
4. Дисперсія імпедансу.
5. Еквівалентні електричні схеми опору біологічних тканин.
6. Оцінка життєздатності біологічних тканин і органів за частотною залежністю імпедансу і зсувом фаз між струмом і напругою.

7. Реографія.
8. Призначення, будова і принцип дії моста Уїтстона.
9. Призначення, будова і принцип дії реографа.

### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 216-219, 228-234.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 503-507.
4. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 288-290, 330-331.
5. Ливенцев Н.М. Курс физики. Т. 2. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 146-180.
6. Лабораторні і медичні прилади та апарати. – Івано-Франківськ, 2006. – С. 20-24.
7. Агапов Б.Т. и др. Лабораторный практикум по физике. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 177-179, 287-288.

## ІНСТРУКЦІЯ

### *для проведення лабораторної роботи*

#### **Завдання.**

1. Визначити опір однієї і тієї ж ділянки тіла постійному струму за допомогою моста Уїтстона і змінному струму – за допомогою реографа.
2. Одержати практичні навички роботи з мостом Уїтстона і реографом.

#### *Методика проведення роботи*

Під час вимірювання опору живої тканини постійному струму на досліджувану ділянку накладають електроди, з'єднані з мостом Уїтстона, принципову схему якого подано на мал. 1. Під електроди підкладають марлеві прокладки, змочені фізіологічним розчином або водою.

Вимірювання опору живої тканини змінному струму здійснюють за допомогою реографа, спрощену схему якого зображено на мал. 2.

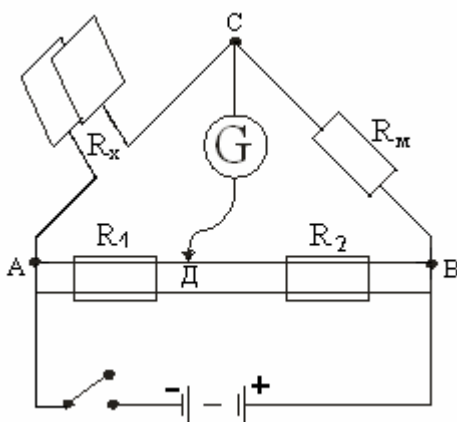


Рис. 1

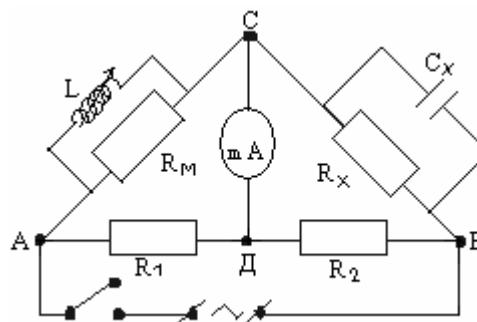


Рис. 2

### *Порядок виконання роботи*

#### **I. Вимірювання опору ділянки тіла постійному струму**

1. Ознайомитись з технічним описом, а також інструкцією для використання моста Уїтстона.
2. Прикріпити електроди, використовуючи марлеві прокладки, змочені фізіологічним розчином або водою, гумовим паском до ділянки тіла, яка досліджується.
3. Провідники від електродів під'єднати до клем моста  $R_x$ .
4. За допомогою моста тричі виміряти опір даної ділянки тіла.
5. Обчислити похибки вимірювань.
6. Зробити висновок.

#### **II. Вимірювання активного опору ділянки тіла змінному струму**

1. Ознайомитись з технічним описом, а також інструкцією до використання реографа РГ4-01.



2. Розмістити марлеві прокладки, змочені фізіологічним розчином або водою, на ділянці тіла, що досліджується.
3. Накласти на марлеві прокладки електроди і зафіксувати їх гумовим паском.
4. Під'єднати електроди за допомогою з'єднувального кабеля до одного з вимірювальних блоків реографа.
5. Визначити три рази величину активного опору даної ділянки тіла.
6. Обчислити похибки вимірювань.
7. Зробити висновок.

## ЗАНЯТТЯ №17

*(лабораторне)*

### ВИВЧЕННЯ РОБОТИ АПАРАТУ УВЧ-ТЕРАПІЇ

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які необхідні для розуміння впливу електромагнітних полів на біологічні тканини, вивчають УВЧ-терапію, що є одним із важливих методів фізіотерапії.

**Мета. Вивчити** механізм теплової дії електричного і магнітного полів УВЧ на біологічні тканини, а також будову і принцип дії апарату УВЧ-терапії. **Вміти** користуватись апаратом УВЧ-терапії.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Електричне і магнітне поля та їх характеристики.
2. Провідники і діелектрики в електричному полі.
3. Електричний струм і умови його виникнення.
4. Закон електромагнітної індукції.
5. Частота незатухаючих електромагнітних коливань у коливальному контурі.
6. Кількість теплоти. Закон Джоуля-Ленца.

#### *Основні питання теми заняття*

1. Питома кількість теплоти Джоуля (загальна формула).
2. Теплова дія електричного поля УВЧ на:
  - провідники;
  - діелектрики.
3. Теплова дія магнітного поля УВЧ на біологічні тканини.
4. Використання високочастотних і УВЧ електромагнітних полів з лікувальною метою.
5. Призначення, будова і принцип дії апарату УВЧ-терапії.

#### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 269-279.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 507-511.
4. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 288-290, 343-351.
5. Ливенцев Н.М. Курс физики. Т. 2. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 146-150, 172-181.
6. Лабораторні і медичні прилади та апарати. – Івано-Франківськ, 2006. – С. 37-39.
7. Агапов Б.Т. и др. Лабораторный практикум по физике. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 306-307.

## ІНСТРУКЦІЯ

### *для проведення лабораторної роботи*

#### **Завдання**

1. Дослідити теплову дію електричного і магнітного полів УВЧ на діелектрик і розчин електроліту.
2. Побудувати графіки часової залежності температури електроліту і діелектрика в електричному і магнітному полях.

#### *Методика проведення роботи*

Пристрій для вимірювання включає апарат УВЧ, до якого підключаються дискові електроди для створення електричного поля УВЧ або котушка індуктивності для створення магнітного поля УВЧ. Контроль за тепловим ефектом впливу електричного і магнітного УВЧ-полів на рідкий діелектрик і розчин електроліту здійснюється за допомогою двох термометрів.

#### *Порядок виконання роботи*

1. Підготувати апарат УВЧ-терапії до роботи (див. інструкцію).

- У дві посудини налити відповідно рідкий діелектрик (касторове масло) і розчин електроліту (1-2% розчин кухонної солі).
- Одну з посудин розмістити між дисковими електродами, а іншу – в котушці індуктивності, що підключені до виходу апарату УВЧ.
- У кожен посудину помістити термометр так, щоб він визначав температуру всередині об'єму рідини.
- Записати початкову температуру обох рідин.
- Ручкою регулятора потужності задати відповідне значення цієї величини.
- Ручкою регулятора “Настройка” забезпечити резонанс терапевтичного контуру з двотактним генератором. Резонанс фіксувати за допомогою неонові лампочки або за максимальним відхиленням стрілки контрольного приладу.
- Через кожні 2 хв. записувати значення температури рідин у посудинах.
- Вимірювання проводити протягом 20 хв.
- Результати вимірювань занести в таблицю 3:

Таблиця 3

Вид поля	Час дії $\tau$ , хв	0	2	4	...	20
Магнітне поле УВЧ	$t^0$ С діелектрика					
	$t^0$ С електроліту					
Електричне поле УВЧ	$t^0$ С діелектрика					
	$t^0$ С електроліту					

- Побудувати графічну залежність зміни температури рідин від часу дії електричного і магнітного полів УВЧ.
- Для діелектрика і розчину електроліту визначити величину питомої теплоти:

$$q = \frac{c \cdot \rho \cdot (t_2 - t_1)}{\tau}, \quad (1)$$

де  $c$  – питома теплоємність рідини, а саме:  $c_d = 2200$  Дж/(кг · град);  $c_{ел} = 4200$  Дж/(кг · град);  $\rho$  – густина рідини, а саме:  $\rho_d = 960$  кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{ел} = 1000$  кг/м<sup>3</sup>;  $t_1, t_2$  – відповідно початкова і кінцева температури рідини;  $\tau$  – час дії УВЧ-поля на рідину.

- Зробити висновок.

## ЗАНЯТТЯ №18

(семінарське)

### ДІЯ СТРУМІВ І ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ПОЛІВ НА ТКАНИНИ ОРГАНІЗМУ

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд базових термінів, понять, закономірностей і законів, які необхідні для розуміння впливу електромагнітних полів на біологічні тканини.

**Мета. Вивчити** біофізичні основи методів гальванізації, електрофорезу, електростимуляції, дарсонвалізації, діатермії, електрохірургії, індуктотермії, УВЧ-терапії, мікрохвильової терапії.

#### **Питання, рекомендовані для повторення**

- Сила електричного струму. Густина струму.
- Питомий опір провідників.
- Електричний опір тканин організму постійному і змінному струмам.
- Закон Джоуля-Ленца.
- Явище електромагнітної індукції.
- Електромагнітні хвилі та їх характеристики.
- Шкала електромагнітних хвиль.

#### **Основні питання теми заняття**

- Електропровідність електролітів.
- Дія постійного електричного струму на тканини організму. Гальванізація й електрофорез ліків.

3. Класифікація електромагнітних коливань, прийнята в медицині.
4. Біофізичні основи подразнюючої дії низькочастотного електричного струму.
5. Закон Дюбуа-Реймона. Електростимуляція.
6. Основні характеристики імпульсних струмів, що використовуються для електростимуляції.
7. Залежність електричного подразнення від тривалості, амплітуди і частоти імпульсного струму. Реобаза і хронаксія.
8. Класифікація НЧ фізіотерапевтичної апаратури.
9. Біофізичне обґрунтування високочастотної терапії.
10. Класифікація ВЧ фізіотерапевтичної апаратури.

#### *Темі рефератів*

1. Використання постійного електричного струму в медицині: гальванізація, електрофорез.
2. Використання імпульсного струму низької напруги і частоти в медицині: кардіостимуляція, електросон.
3. Використання змінного струму високої частоти в медицині: дарсонвалізація, електрохірургія.
4. Використання ВЧ, УВЧ електричних і магнітних полів у медицині: індуктотермія, УВЧ-терапія.
5. Використання НВЧ електромагнітних полів у медицині: мікрохвильова терапія.

#### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 269-279.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 503-511.
4. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 288-290, 342-352.
5. Ливенцев Н.М.. Курс физики. Т. 2. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 146-154, 164-181.
6. Лабораторні і медичні прилади та апарати. – Івано-Франківськ, 2006. – С. 24-26, 31-40.

### ЗАНЯТТЯ №19

#### *(лабораторне)*

#### **ВИВЧЕННЯ РОБОТИ ПОЛЯРИМЕТРА**

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які необхідні для розуміння фізичних основ поляриметрії і спектрополяриметрії.

**Мета. Вивчити** основні закономірності поляризації світла й оптичної активності речовин. **Вміти** користуватись поляриметром для визначення концентрації розчинів.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Хвильова природа світла.
2. Основні характеристики електромагнітних хвиль.

#### *Основні питання теми заняття*

1. Світло природне і поляризоване.
2. Поляризація світла при відбиванні. Закон Брюстера.
3. Поляризація світла при подвійному променезаломленні.
4. Поляризаційні прилади. Закон Малюса.
5. Оптично активні речовини.
6. Дисперсія оптичної активності. Закон Біо.
7. Поляриметрія і спектрополяриметрія.
8. Призначення, будова і принцип дії поляриметра.

#### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 523-531.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 431-437, 589-594.
4. Трофимова Т.И. Курс физики. – М.: Высшая школа, 1990. – С. 302-303, 306-316.
5. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 439-447.
6. Ливенцев Н.М. Курс физики. Т. 2. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 231-249.
7. Лабораторні і медичні прилади та апарати. – Івано-Франківськ, 2006. – С. 45-47.

## ІНСТРУКЦІЯ для проведення лабораторної роботи

### Завдання

1. Оволодіти навичками роботи з поляриметром СУ-3.
2. Визначити концентрацію водного розчину глюкози.

### Методика проведення роботи

Кут повороту  $\varphi$  площини поляризації розчином оптично активної речовини залежить від концентрації  $C$  оптично активної речовини в розчині і довжини шляху  $l$ , який проходить світло в розчині (довжини кювети з розчином):

$$\varphi = \varphi_0 \cdot l \cdot C. \quad (1)$$

Коефіцієнт пропорційності  $\varphi_0$ , який носить назву питомого кута обертання, залежить від хімічної природи оптично активної речовини. На використанні співвідношення (1) базується метод поляриметрії.

З (1) випливає, що

$$C = \frac{\varphi}{\varphi_0 \cdot l}. \quad (2)$$

У даній роботі для визначення кута повороту площини поляризації розчином глюкози, що досліджується, використовується універсальний поляриметр СУ-3. Поляриметр проградуований у градусах міжнародної шкали  $^{\circ}S$ , які пов'язані зі звичайними кутовими градусами співвідношенням  $1^{\circ}S = 0,346^{\circ}$ .

Тоді

$$C = \frac{0,346 \cdot \varphi}{\varphi_0 \cdot l}. \quad (3)$$

Враховуючи, що питомий кут повороту глюкози

$$\varphi_0 = 52,8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{кут. град.}}{\text{г}/(100 \text{ см}^3) \cdot \text{дм}}, \quad (4)$$

отримаємо, що

$$C = \frac{0,346 \cdot \varphi (\text{кут. град.} \cdot \text{г}/100 \text{ см}^3) \cdot \text{дм}}{52,8 \cdot 10^{-2} \text{кут. град.} \cdot 1} = 0,655 \cdot \frac{\varphi}{1} \cdot \frac{\text{г} \cdot \text{дм}}{100 \text{ см}^3}. \quad (5)$$

Згідно з інструкцією до приладу, кут повороту площини поляризації розчином оптично активної речовини, який знаходиться в кюветі, в градусах міжнародної шкали визначають за формулою

$$\varphi = \alpha - \alpha_0, \quad (6)$$

де  $\alpha_0$  – покази приладу при відсутності кювети,  $\alpha$  – покази приладу з кюветою, в якій знаходиться досліджуваний розчин.

Після підстановки (6) у (5) остаточно одержуємо:

$$C = 0,655 \cdot \frac{\alpha - \alpha_0}{1} \cdot \frac{\text{г} \cdot \text{дм}}{100 \text{ см}^3}. \quad (7)$$

### Порядок виконання роботи

1. Взяти кювету визначеного розміру і записати вказану на ній довжину  $l$ .
2. Заповнити кювету розчином глюкози, що досліджується.
3. Користуючись інструкцією до поляриметра, визначити покази приладу  $\alpha_0$  при відсутності в ньому кювети з досліджуваним розчином, а також покази приладу  $\alpha$  при її наявності.
4. Результати вимірювань занести в таблицю 4:

Таблиця 4

№ з/п	l, дм	$\alpha_0$	$\Delta\alpha_0$	$\alpha$	$\Delta\alpha$
1					
2					
3					
Середнє значення					

5. Вимірювання провести три рази.
6. Обчислити концентрацію розчину глюкози за формулою (7).
7. Обчислити похибки вимірювань.
8. Зробити висновок.

## ЗАНЯТТЯ №20

*(лабораторне)*

### ВИВЧЕННЯ РОБОТИ ФОТОЕЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРА

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які необхідні для розуміння фізичних основ фотоелектроколориметрії.

**Мета.** Вивчити закономірності явищ поглинання і розсіювання світла речовиною, а також фізичні основи фотоелектроколориметрії. **Вміти** користуватись фотоелектроколориметром для визначення концентрації розчинів.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Природа світла. Зв'язок між довжиною і частотою світлової хвилі.
2. Інтенсивність світлового потоку.
3. Явище дифракції світла.
4. Фотоефект. Фотоелементи.
5. Графічні методи обробки результатів вимірювань.

#### *Основні питання теми заняття*

1. Поглинання світла речовиною.
2. Закон Бугера.
3. Закон Бера.
4. Закон Бугера-Ламберта-Бера.
5. Коефіцієнт пропускання. Оптична густина розчину.
6. Спектри поглинання.
7. Концентраційна колориметрія.
8. Призначення, будова і принцип дії фотоелектроколориметра.
9. Розсіювання світла речовиною. Закон Релея. Нефелометрія.

#### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 534-537.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 427-430.
4. Трофимова Т.И. Курс физики. – М.: Высшая школа, 1990. – С. 302-303, 306-316.
5. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 439-447.
6. Ливенцев Н.М. Курс физики. Т. 2. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 231-249.
7. Лабораторні і медичні прилади та апарати. – Івано-Франківськ, 2006. – С. 44-45.

## ІНСТРУКЦІЯ

### *для проведення лабораторної роботи*

#### **Завдання**

1. За допомогою фотоелектроколориметра встановити залежність оптичної густини розчину від його концентрації.
2. Визначити за допомогою проградуйованого фотоелектроколориметра невідому концентрацію розчину.

#### *Методика проведення роботи*

У роботі визначають за допомогою фотоелектроколориметра оптичну густина однотипних розчинів різної концентрації. Оптична густина розчину прямо пропорційна його концентрації. Дана закономірність дає можливість визначити невідому концентрацію розчину за графіком залежності оптичної густини від концентрації розчину.

#### *Порядок виконання роботи*

1. Підготувати фотоелектроколориметр до роботи.
2. Провести вимірювання оптичної густини для розчинів відомих і невідомої концентрацій.
3. Результати вимірювань занести в таблицю 5:

Концентрація розчину, $C$ , %	5	10	15	20	$x$
Оптична густина, $D$					

4. Побудувати графік залежності оптичної густини від концентрації розчину.
5. Користуючись графіком, визначити невідому концентрацію розчину.
6. Обчислити похибки, використовуючи методи графічної обробки результатів вимірювань.
7. Зробити висновок.

### ЗАНЯТТЯ №21

*(лабораторне)*

#### ВИВЧЕННЯ РОБОТИ РЕФРАКТОМЕТРА

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які необхідні для розуміння фізичних основ рефрактометрії.

**Мета.** Вивчити явища рефракції і повного внутрішнього відбивання світла та їх застосування в медичній апаратурі. **Вміти** визначати концентрації розчинів за допомогою рефрактометра.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Закони заломлення світла.
2. Повне внутрішнє відбивання.
3. Хід променів у призмі.
4. Дисперсія світла.
5. Графічні методи обробки результатів вимірювань.

#### *Основні питання теми заняття*

1. Граничний кут заломлення.
2. Призначення, будова і принцип дії рефрактометра.
3. Визначення концентрації розчину за допомогою рефрактометра.
4. Волоконна оптика.
5. Використання волоконної оптики в медичних приладах.

#### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 531-534.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 401-408, 600-604.
4. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 474-476.
5. Ливенцев Н.М. Курс физики. Т. 1. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 232–235.
6. Лабораторні і медичні прилади та апарати. – Івано-Франківськ, 2006. – С. 41-44.

### ІНСТРУКЦІЯ

#### *для проведення лабораторної роботи*

#### **Завдання**

1. За допомогою рефрактометра встановити залежність показника заломлення водного розчину гліцерину від його концентрації.
2. Визначити за допомогою проградуйованого рефрактометра невідому концентрацію водного розчину гліцерину.

#### *Методика проведення роботи*

Для визначення концентрації гліцерину у водному розчині використовується рефрактометр УРЛ чи ИРФ-22, флакони з дистильованою водою і водними розчинами гліцерину, піпетки.

#### *Порядок виконання роботи*

1. Користуючись інструкцією до рефрактометра УРЛ чи ИРФ-22, провести вимірювання показника заломлення дистильованої води.
2. Виміряти показники заломлення для 2 %, 3 %, 5 %, 10 % і  $x$  % водних розчинів гліцерину.
3. Результати вимірювань занести в таблицю 9:

Концентрація $C$ , %	0	2	3	5	10	x
Величина показника заломлення, $n$						

4. Побудувати графік залежності показника заломлення від концентрації розчину.
5. Користуючись побудованим графіком, визначити невідому концентрацію водного розчину гліцерину.
6. Обчислити похибки, використовуючи методи графічної обробки результатів вимірювань.
7. Зробити висновок.

## ЗАНЯТТЯ № 22

(лабораторне)

### ВИВЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ОПТИЧНОГО МІКРОСКОПА

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які необхідні для розуміння фізичних основ оптичної мікроскопії і спеціальних методів мікроскопії.

**Мета.** Вивчити будову і принцип дії мікроскопа, основні методи мікроскопії. **Вміти** користуватись біологічним мікроскопом.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Закони заломлення світла.
2. Лінзи. Основні характеристики лінз. Побудова зображень у лінзах.
3. Збільшення лінзи. Лупа.

#### *Основні питання теми заняття*

1. Центрована ідеальна оптична система.
2. Аберації лінз.
3. Мікроскоп, хід променів у ньому. Збільшення мікроскопа.
4. Межа роздільності і роздільна здатність оптичної системи.
5. Основні методи мікроскопії.

#### *Література*

1. Трофимова Т.И. Курс фізики. – М.: Высшая школа, 1990. – С. 261-271.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 513-523.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 402-408.
4. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 449- 474.
5. Ливенцев Н.М. Курс фізики. Т. 1. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 249-261, 266-279.
6. Эссаулова И.А. и др. Руководство к лабораторным работам по физике. – М.: Высшая школа, 1983. – С. 84-88.
7. Лабораторні і медичні прилади та апарати. – Івано-Франківськ, 2006. – С. 40-41.

## ІНСТРУКЦІЯ

### *для проведення лабораторної роботи*

#### **Завдання**

Визначити числову апертуру об'єктива, межу роздільності, роздільну здатність і корисне збільшення мікроскопа.

#### *Методика проведення роботи*

У даній роботі апертурний кут мікроскопа визначають безпосередньо геометричним вимірюванням поля зору мікроскопа при знятому окулярі.

Числова апертура об'єктива  $A$ , межа роздільності  $Z$ , роздільна здатність  $R$  і корисне збільшення мікроскопа  $\Gamma$  розраховуються за формулами

$$A = n \cdot \sin U, \quad (1)$$

$$Z = \frac{\lambda}{2 \cdot A} = \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \sin U}, \quad (2)$$

$$R = \frac{1}{Z}, \quad (3)$$

$$\Gamma = \frac{3 \cdot Z_0}{Z}, \quad (4)$$

де  $\lambda = 555$  нм – середня довжина світлової хвилі, до якої око найбільш чутливе,  $n$  – показник заломлення середовища між об'єктивом і об'єктом (для повітря  $n = 1,0003$ ),  $U$  – апертурний кут,  $Z_0 = 70$  мкм – межа роздільності неозброєного ока на відстані найкращого зору.

**Порядок виконання роботи**

1. Помістити на столі під мікроскопом картон з міліметровим папером.
2. Помістити на предметному столику мікроскопа металеву пластинку з отвором.
3. Отримати чітке зображення країв отвору в центрі поля зору мікроскопа.
4. Зняти конденсор і освітлювальне дзеркало, вийняти окуляр.
5. Помістити на міліметровий папір дві стрілки таким чином, щоб їх вістря сходились у центрі поля зору. Дивлячись у тубус мікроскопа неозброєним оком, добитись, щоб при зміщенні ока ліворуч вістря лівої стрілки було видно з правого боку поля зору, а при зміщенні ока праворуч вістря правої стрілки було видно з лівого боку поля зору.
6. Виміряти відстань  $d$  між вістрями стрілок.
7. Виміряти відстань  $h$  від поверхні предметного столика до площини картону.
8. Результати вимірювань занести в таблицю 7:

Таблиця 7

№ з/п	$d$ , мм	$\Delta d$ , мм	$h$ , мм	$\Delta h$ , мм
1.				
2.				
3.				
Середнє значення				

9. Використовуючи мал. 3 визначити величину  $\sin U$ .

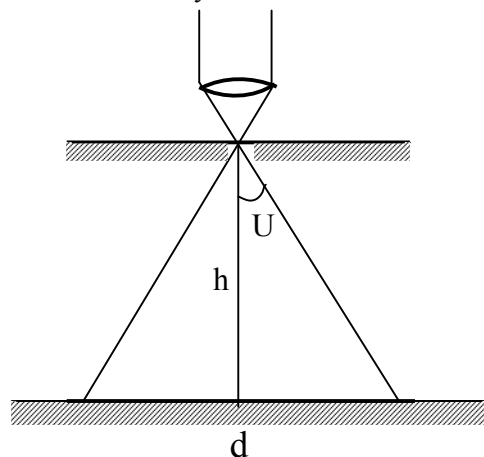


Рис. 3

10. За одержаними даними і формулами (1)-(4) обчислити величини  $A$ ,  $Z$ ,  $R$ ,  $\Gamma$ .
11. Обчислити похибки вимірювань для величини  $Z$ .
12. Зробити висновок.

**ЗАНЯТТЯ №23**

*(практичне)*

**ОПТИЧНА СИСТЕМА ОКА**

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд фізичних термінів і понять, які використовуються в офтальмології і лежать в основі біофізики зору.



**Мета.** Вивчити фізичні характеристики зорового аналізатора людини, молекулярний механізм зору. **Вміти** відтворювати хід променів при побудові зображень на сітківці ока, а також визначати кутову і лінійну роздільні здатності ока.

***Питання, рекомендовані для повторення***

1. Закони заломлення світла.
2. Закони поглинання світла.
3. Лінзи. Побудова зображень у лінзах. Характеристики зображень.
4. Лінійне і кутове збільшення лінз.

***Основні питання теми заняття***

1. Будова ока людини.
2. Хід променів у оці.
3. Кутова і лінійна роздільні здатності ока.
4. Механізм акомодатії ока.
5. Недоліки оптичної системи ока.
6. Абсолютний поріг, різницевий і диференціальний поріг чутливості. Закон Вебера-Фехнера.
7. Молекулярний механізм зору.

***Література***

1. Трофимова Т.И. Курс фізики. – М.: Высшая школа, 1990. – С. 261-271.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 550-558.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофізика. – К.: ИД “Професіонал”, 2004. – С. 448-459.
4. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 456- 461.
5. Ливенцев Н.М. Курс фізики. Т. 1. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 249-261, 266-279.

**ЗАНЯТТЯ №24**

***(практичне)***

**ТЕПЛОВЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ ТІЛ**

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які необхідні для розуміння процесів теплового випромінювання, що є необхідним для формування наукового світогляду.

**Мета.** Вивчити основні характеристики і закони теплового випромінювання, біофізичні основи термографії, дію інфрачервоного й ультрафіолетового випромінювань на організм людини. **Вміти** застосовувати одержані з даної теми знання для розв’язування задач.

***Питання, рекомендовані для повторення***

1. Шкала електромагнітних хвиль.
2. Частота, довжина хвилі та зв’язок між ними.
3. Енергія, потужність, потік випромінювання, густина потоку (інтенсивність) та їх одиниці вимірювання.
4. Температура як фізична величина. Температурні шкали.

***Основні питання теми заняття***

1. Природа теплового випромінювання.
2. Спектральна густина енергетичної світимості.
3. Енергетична світимість.
4. Спектральна поглинаюча здатність.
5. Поняття абсолютно чорного і сірого тіл.
6. Закон Кірхгофа.
7. Закон Стефана-Больцмана.
8. Закон Віна.
9. Формула Релея-Джинса.
10. Гіпотеза Планка. Формула Планка.
11. Випромінювання Сонця. Інфрачервоне, ультрафіолетове випромінювання та їх використання в медицині і фармації.

***Література***

1. Конспект лекцій.

2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 539-550.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 542-543.
4. Трофимова Т.И. Курс физики. – М.: Высшая школа, 1990. – С. 317-324.
5. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 476-486.

## ЗАНЯТТЯ №25

*(практичне)*

### ЕЛЕМЕНТИ КВАНТОВОЇ МЕХАНІКИ

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які необхідні для розуміння квантової механіки, що є необхідним для формування сучасного наукового світогляду.

**Мета. Вивчити** основні поняття, постулати і гіпотези квантової механіки, рівняння Шредінгера і його розв’язки. **Вміти** застосовувати одержані з даної теми знання для вирішення задач.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Електромагнітні хвилі та їх шкала.
2. Дуалізм електромагнітних хвиль.
3. Явища, які підтверджують хвильові і корпускулярні властивості світла.
4. Модель будови атома за Резерфордом.
5. Недоліки ядерної моделі атома за Резерфордом.
6. Лінійчастий спектр атома водню.
7. Постулати Бора.
8. Спектр атома водню за Бором.

#### *Основні питання теми заняття*

1. Гіпотеза де-Бройля. Досліди Девісона і Джермера.
2. Співвідношення невизначеностей Гейзенберга.
3. Хвильова функція та її фізичний зміст.
4. Рівняння Шредінгера і його розв’язок для атома водню.
5. Квантові числа. Спін електрона.
6. Принцип Паулі. Послідовність заповнення електронних оболонок атома
7. Молекулярні спектри.
8. Електронна мікроскопія та її використання в медико-біологічних дослідженнях.

#### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 575-589.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 479-488.
4. Трофимова Т.И. Курс физики. – М.: Высшая школа, 1990. – С. 334-362.
5. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 495-516, 521-529, 538-546.
6. Ливенцев Н.М. Курс физики. Т. 2. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 20-30, 32-36, 62-69.

## ЗАНЯТТЯ №26

*(лабораторне)*

### ВИВЧЕННЯ РОБОТИ ЛАЗЕРА

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які необхідні для розуміння властивостей лазерного випромінювання, що широко використовується в сучасній медицині, зокрема в хірургії, офтальмології, стоматології, голографії тощо.

**Мета. Вивчити** принцип роботи оптичного квантового генератора й основні властивості лазерного випромінювання. **Вміти** користуватись гелій-неоновим лазером і досліджувати його випромінювання.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Електромагнітні хвилі та їх властивості.
2. Поглинання і випромінювання енергії атомами.
3. Дифракція. Дифракційна решітка.

### Основні питання теми заняття

1. Метастабільні рівні. Індуковане випромінювання.
2. Оптичні квантові генератори (лазери).
3. Будова і принцип дії гелій-неонового лазера.
4. Основні властивості лазерного випромінювання.
5. Застосування лазерів у біологічних дослідженнях і в медицині.
6. Поняття про голографію і перспективи її використання в медицині.
7. Дослідження електромагнітного випромінювання за допомогою дифракційної решітки.

### Література

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 602-606.
3. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 534-538.
4. Ливенцев Н.М. Курс физики. Т. 2. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 39-43.
5. Трофимова Т.И. Курс физики. – М.: Высшая школа, 1990. – С. 372-376.
6. Лабораторні і медичні прилади та апарати. – Івано-Франківськ, 2006. – С. 47-49.

### ІНСТРУКЦІЯ

#### для проведення лабораторної роботи

#### Завдання

1. Визначити довжину хвилі лазерного випромінювання за допомогою дифракційної решітки.
2. Визначити величину енергії кванта лазерного випромінювання.

#### Методика проведення роботи

Схема досліду зображена на рис. 4:

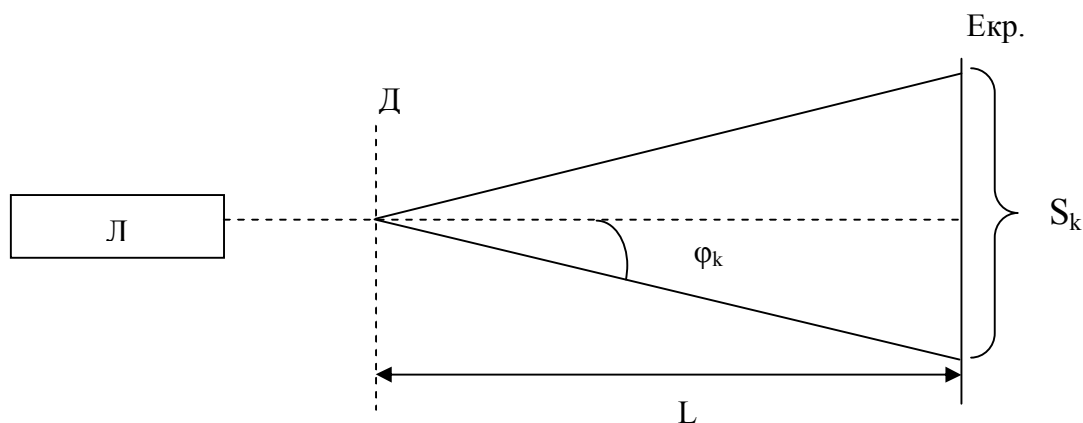


Рис. 4

де Л – лазер; Д – дифракційна решітка; Е – екран.

Розташували на шляху лазерного променя дифракційну решітку, на екрані можна спостерігати дифракційний спектр.

Умовою головних максимумів у дифракційному спектрі є співвідношення

$$d \cdot \sin \varphi_{k \max} = k \cdot \lambda, \quad (1)$$

де  $d$  – стала дифракційної решітки;  $\varphi_{k \max}$  – кут між перпендикуляром до екрана і напрямом на  $k$ -й дифракційний максимум;  $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  – порядковий номер максимуму;  $\lambda$  – довжина світлової хвилі.

Оскільки в межах даного досліду кут  $\varphi$  невеликий, то

$$\sin \varphi_{k \max} \approx \operatorname{tg} \varphi_{k \max} = \frac{S_k}{2 \cdot L}, \quad (2)$$

де  $S_k$  – відстань між максимумами  $k$ -го порядку;  $L$  – відстань від дифракційної решітки до екрана.

З урахуванням співвідношень (1) і (2) можна одержати формулу для визначення довжини світлової хвилі:

$$\lambda = \frac{d \cdot S_k}{2 \cdot k \cdot L} \quad (3)$$

Енергія кванта випромінювання визначається за формулою

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (4)$$

де  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – стала Планка;  $c = 3 \cdot 10^8$  м/с – швидкість світла у вакуумі.

**Порядок виконання роботи**

1. Включити лазер.
2. Направити лазерний промінь на екран.
3. Помістити дифракційну решітку на виході променя із лазера.
4. Виміряти відстань L між дифракційною решіткою й екраном.
5. Виміряти відстань  $S_k$  між k-ми максимумами в дифракційному спектрі.
6. Результати вимірювань занести в таблицю 8:

Таблиця 8

№ з/п	L, см	$\Delta L$ , см	$S_k$ , см	$\Delta S_k$ , см
1				
2				
3				
Середнє значення				

7. Визначити довжину хвилі лазерного випромінювання за формулою (3).
8. Визначити енергію кванта випромінювання за формулою (4).
9. Обчислити похибки вимірювань.
10. Зробити висновок.

**ЗАНЯТТЯ №27**  
**(семінарське)**  
**ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ**

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів, понять, закономірностей і законів, які необхідні для розуміння явища люмінесценції та його застосування у фармації.

**Мета. Вивчити** основні види і механізми люмінесценції, її застосування для досліджень біологічних об'єктів. **Вміти** застосовувати одержані з даної теми знання для вирішення задач.

**Питання, рекомендовані для повторення**

1. Поглинання і випромінювання світла атомами. Гіпотеза Планка.
2. Фотон. Енергія фотона.

**Основні питання теми заняття**

1. Види люмінесценції.
2. Фотолюмінесценція та її види.
3. Резонансна флуоресценція.
4. Фосфоресценція.
5. Закон Стокса.
6. Застосування флуоресценції в медико-біологічних дослідженнях.
7. Хемілюмінесценція.

**Теми рефератів**

1. Іонолюмінесценція та її застосування у фармації.
2. Катодолюмінесценція та її застосування у фармації.
3. Радіолюмінесценція та її застосування у фармації.
4. Рентгенолюмінесценція та її застосування у фармації.
5. Фотобіологічні процеси та їх роль у живих організмах.

**Література**

1. Конспект лекцій.

2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 595-602.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 543-548.
4. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 525-534.
5. Трофимова Т.И. Курс физики. – М.: Высшая школа, 1990. – С. 394-396.

## ЗАНЯТТЯ №28

*(практичне)*

### РЕНТГЕНІВСЬКЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів, понять закономірностей і законів, які необхідні для розуміння процесу отримання і властивостей рентгенівського випромінювання, що знаходить широке застосування як у фізичних методах аналізу лікарських речовин, так і в діагностиці та терапії.

**Мета.** Вивчити механізми одержання гальмівного і характеристичного рентгенівського випромінювання, його основні властивості і закономірності взаємодії з речовиною, фізичні основи рентгеноструктурного аналізу. **Вміти** застосовувати одержані з даної теми знання для вирішення задач.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Явище термоелектронної емісії.
2. Зв'язок роботи поля по переміщенню електричного заряду з різницею потенціалів.
3. Енергія фотона. Стала Планка.
4. Випромінювання енергії атомами.
5. Фотоефект. Рівняння Ейнштейна для фотоефекту.
6. Поглинання світла речовиною. Закон Бугера.
7. Шкала електромагнітних хвиль.

#### *Основні питання теми заняття*

1. Рентгенівське випромінювання як вид електромагнітного випромінювання.
2. Рентгенівська трубка. Механізми генерування гальмівного і характеристичного рентгенівського випромінювання.
3. Енергетичний спектр і характеристики гальмівного, а також характеристичного рентгенівського випромінювання.
4. Рентгенівські апарати.
5. Взаємодія рентгенівського випромінювання з речовиною.
6. Закон поглинання рентгенівського випромінювання.
7. Використання рентгенівського випромінювання в медицині.
8. Метод рентгеноструктурного аналізу.

#### *Література*

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 637-645.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Биофизика. – К.: ИД “Профессионал”, 2004. – С. 488- 491.
4. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 432-434, 548-557.
5. Ливенцев Н.М. Курс физики. Т. 2. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 226-228.

## ЗАНЯТТЯ №29

*(лабораторне)*

### РАДІОАКТИВНІСТЬ. ОСНОВИ ДОЗИМЕТРІЇ

**Актуальність теми.** У результаті вивчення теми студенти засвоюють ряд термінів, понять закономірностей і законів, які необхідні для розуміння процесу радіоактивного розпаду елементів, що знаходить широке застосування як у фізичних методах аналізу лікарських речовин, так і в терапії.

**Мета.** Вивчити закономірності явища радіоактивності, характеристики взаємодії іонізуючо-го випромінювання з речовиною, основи дозиметрії іонізуючого випромінювання. **Вміти** визначати потужність експозиційної дози за допомогою дозиметра ДП-5В.

#### *Питання, рекомендовані для повторення*

1. Будова ядра атома. Протони і нейтрони.

2. Дефект маси. Енергія зв'язку атомних ядер.
3. Радіоактивність.
4. Альфа-, бета-, і гама-випромінювання.

#### **Основні питання теми заняття**

1. Види радіоактивного розпаду.
2. Основний закон радіоактивного розпаду. Період піврозпаду. Середній час життя радіоактивного ядра.
3. Активність радіоактивної речовини.
4. Природний радіоактивний фон.
5. Використання радіонуклідів у медицині.
6. Іонізуюче випромінювання і характеристики його взаємодії з речовиною.
7. Захист від дії іонізуючого випромінювання.
8. Дозиметрія іонізуючого випромінювання:
  - поглинута доза;
  - експозиційна доза;
  - потужність дози;
  - коефіцієнт якості випромінювання;
  - еквівалентна доза.
9. Призначення, будова і принцип дії дозиметра.

#### **Література**

1. Конспект лекцій.
2. Чалий О.В., Агапов Б.Т., Цехмістер Я.В. та ін. Медична і біологічна фізика. – К.: Книга плюс, 2005. – С. 659-669.
3. Тиманюк В.А., Животова Е.Н. Біофізика. – К.: ИД “Професіонал”, 2004. – С. 469-474, 524-532.
4. Трофимова Т.И. Курс фізики. – М.: Высшая школа, 1990. – С. 407-436.
5. Ремизов А.Н. Медицинская и биологическая физика. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 558-573, 577-583.
6. Ливенцев Н.М. Курс фізики. Т. 2. – М.: Высшая школа, 1978. – С. 70-82, 89-92, 95-112.
7. Лабораторні і медичні прилади та апарати. – Івано-Франківськ, 2006. – С. 50-53.

### **ІНСТРУКЦІЯ**

#### **для проведення лабораторної роботи**

##### **Завдання**

1. Визначити лінійний коефіцієнт послаблення радіоактивного випромінювання в металі за допомогою дозиметра.

##### **Методика проведення роботи**

Потужність  $\gamma$ - і  $\beta$ -випромінювання після проходження його через металевий екран товщиною  $l$  визначається за формулою

$$P = P_0 \cdot e^{-\mu \cdot l}, \quad (1)$$

де  $P_0, P$  – потужності випромінювання відповідно до і після його поглинання металевим екраном;  $\mu$  – лінійний коефіцієнт послаблення.

Отже,

$$\mu = \frac{1}{l} \cdot \ln \frac{P_0}{P}. \quad (2)$$

Для більш точного визначення лінійного коефіцієнта послаблення необхідно величини натуральних логарифмів, що відповідають різним товщинам  $l$  одного і того ж металу, нанести на графік (товщину  $l$  відкладають по осі абсцис, а  $\ln \frac{P_0}{P}$  — по осі ординат) і за одержаними точками провести найбільш близьку до них пряму лінію, що проходить через початок координат. Тоді коефіцієнт  $\mu$  можна визначити як відношення ординати довільної точки отриманої прямої лінії до відповідної абсциси  $l$ .

### Порядок виконання роботи

1. Користуючись інструкцією до дозиметра ДП-5В, виміряти величину природного радіоактивного фону  $P_{\phi}$ .
2. Виміряти потужність випромінювання відкритого радіоактивного препарату  $P_0$ .
3. Для визначення захисних властивостей металевго екрана провести вимірювання потужності радіоактивного випромінювання після проходження через  $i = 1, 2, 3, \dots$  шари металевої фольги. Кожного разу вимірювати загальну товщину утвореного екрана.
4. Результати вимірювань занести в таблицю 9:

Таблиця 9

№ з/п	Товщина металевго екрана $l$ , мм	Потужність випромінювання $P$ , мР/год
1		
.		
.		
10		

5. Побудувати графік залежності  $\ln \frac{P_0 - P_{\phi}}{P - P_{\phi}}$  від товщини екрана  $l$ .
6. Для довільної точки отриманої прямої за формулою (2) з врахуванням впливу природного фону визначити лінійний коефіцієнт послаблення металевго екрана:

$$\mu = \frac{1}{l} \cdot \ln \frac{P_0 - P_{\phi}}{P - P_{\phi}}.$$

7. Зробити висновок.

### ЗАНЯТТЯ №30

(підсумкове)

#### КОНТРОЛЬ ЗАСВОЄННЯ МОДУЛЯ 2 "БІОФІЗИЧНІ ОСНОВИ ДІЇ ЗОВНІШНІХ ФІЗИЧНИХ ФАКТОРІВ НА ТКАНИНИ ОРГАНІЗМУ"

**Актуальність теми.** У результаті підготовки до заняття студенти повторюють і закріплюють знання базових термінів, понять, закономірностей і законів у розділі "Біофізичні основи дії зовнішніх фізичних факторів на тканини організму".

**Мета:** Контроль знань, набутих студентами в результаті вивчення біофізичних основ дії струмів і полів на тканини організму, елементів фізики зору, квантово-механічних методів дослідження, дії іонізуючого випромінювання і основ дозиметрії.

#### Питання, рекомендовані для повторення

1. Електропровідність тканин організму для постійного струму. Фізичні та біофізичні процеси, які відбуваються у тканинах організму під дією постійного електричного поля. Методи гальванізації й електрофорезу.
2. Електропровідність тканин організму для змінного струму. Ємнісні властивості й імпеданс тканин організму. Дисперсія імпедансу. Еквівалентні електричні схеми біологічних тканин. Фізичні основи реографії.
3. Фізичні та біофізичні процеси, які відбуваються в тканинах організму під дією змінного електричного поля.
4. Магнітні моменти електрона й атома. Парамагнетизм. Діамагнетизм. Феромагнетизм.
5. Фізичні основи магнітобіології. Дія постійного і змінного магнітних полів на тканини організму.
6. Електромагнітні коливання. Енергія магнітного поля. Густина енергії.
7. Електромагнітні хвилі. Швидкість поширення електромагнітних хвиль і показник заломлення. Енергія електромагнітних хвиль. Вектор Пойтінга та інтенсивність.
8. Електромагнітні коливання і хвилі в біологічних середовищах. Дія електромагнітного поля на тканини організму (первинні механізми, теплові ефекти).

9. Шкала електромагнітних хвиль. Світло як електромагнітна хвиля. Заломлення і відбивання світлових хвиль. Повне внутрішнє відбивання.
10. Лінзи. Аберації лінз. Фокусна відстань і оптична сила лінзи. Формула тонкої лінзи. Оптичні прилади, їх збільшення і роздільна здатність. Центрована оптична система. Оптична мікроскопія. Основні характеристики мікроскопа.
11. Оптична система зорового аналізатора. Будова ока людини. Хід променів в оці. Кутова і лінійна роздільні здатності.
12. Механізм акомодатії ока. Абсолютний, різницевий і диференціальний поріг чутливості. Закон Вебера-Фехнера. Молекулярний механізм зору.
13. Інтерференція світла. Умови мінімумів і максимумів.
14. Дифракція світла. Дифракційна решітка та її роздільна здатність.
15. Поляризація світла. Способи поляризації світла. Подвійне променезаломлення. Призма Ніколя. Закон Малюса.
16. Оптично активні речовини. Закон Біо. Концентраційна поляриметрія.
17. Поглинання світла. Закон Бугера. Поглинання світла розчинами. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Концентраційна колориметрія.
18. Розсіювання світла дисперсним середовищем. Молекулярне розсіювання світла. Закон Релея.
19. Рефрактометрія і волоконна оптика, їх використання у фармації. Дисперсія світла.
20. Класична теорія теплового випромінювання тіл. Енергетична світимість. Спектральна густина енергетичної світимості.
21. Закон Кірхгофа. Закон Стефана-Больцмана. Закон Віна. Гіпотеза Планка.
22. Біофізичні основи дії на тканини організму інфрачервоного й ультрафіолетового випромінювань.
23. Будова атома за Бором-Резерфордом. Правило квантування Бора-Зоммерфельда. Енергетичні рівні атома водню. Енергія іонізації.
24. Корпускулярні властивості електромагнітних хвиль. Фотоефект. Формула Ейнштейна для фотоефекту. Червона межа фотоефекту.
25. Хвильові властивості частинок. Дифракція електронів. Досліди Девідсона і Джермера. Хвильова гіпотеза де-Бройля. Поняття про електронну мікроскопію.
26. Стационарне рівняння Шредінгера. Співвідношення невизначеностей Гейзенберга.
27. Розв'язок рівняння Шредінгера для воднеподібного атома. Квантові числа. Спін електрона. Принцип Паулі. Послідовність заповнення електронних оболонок атома.
28. Поглинання і випромінювання енергії атомами і молекулами. Спектри поглинання і випромінювання атомів. Атомні рентгенівські спектри. Коливальні й обертальні спектри молекул.
29. Рентгенівське випромінювання, спектр та характеристики. Первинні механізми взаємодії рентгенівського випромінювання з речовиною.
30. Закон послаблення і захист від рентгенівського випромінювання. Застосування рентгенівського випромінювання в медицині.
31. Радіоактивність, основні види і властивості. Закон радіоактивного розпаду. Період піврозпаду. Активність, одиниці активності. Використання радіонуклідів у медицині.
32. Іонізуюче випромінювання, властивості й основні механізми взаємодії з біологічними об'єктами. Захист від дії іонізуючого випромінювання.
33. Дозиметрія іонізуючого випромінювання. Експозиційна і поглинута дози. Коефіцієнт якості випромінювання. Еквівалентна біологічна доза. Потужність доз. Одиниці доз і потужностей доз.

**Мойсеєнко Микола Іванович** – доктор біологічних наук, професор, завідувач кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики ДВНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет»;

**Гамарник Олександр Тимофійович** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики ДВНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет»;

**Останович Наталія Володимирівна** – асистент кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики ДВНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет»;

**Сегін Михайло Ярославович** – кандидат фізико-математичних наук, старший викладач кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики ДВНЗ «Івано-Франківський національний медичний університет».



## ЗМІСТ

### ФІЗИКА ТВЕРДОГО ТІЛА

*Б.К.Остафійчук, О.З.Гарпуль, В.В.Куровець*

Особливості процесу радіаційного дефектоутворення у приповерхневому шарі імплантованих іонами  $\text{Si}^+$  плівок залізо-ітрієвого гранату 3

### ФІЗИКА І ХІМІЯ ПОВЕРХНІ

*І.М.Будзуляк, Н.Я.Іванічок, Р.І.Мерена, Р.П.Лісовський, Б.І.Рачій, І.П.Яремій*

Дослідження електрохімічних властивостей гібридної системи  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4/\text{LiBF}_4/\text{C}$  10

### НАНОСИСТЕМИ, НАНОСТРУКТУРИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

*В.О.Коцюбинський, І.Ф.Миронюк, В.Л.Челядин, В.В.Мокляк, А.Б.Груб'як*

Синтез, структура, морфологія та електрохімічні властивості нанодисперсного рутилу (Огляд) 15

*Б.К.Остафійчук, І.Ф.Миронюк, В.О.Коцюбинський, В.Л.Челядин, П.І.Колковський*

Нанокompозити на основі ультрадисперсного діоксиду титану та оксидів перехідних металів: синтез, структура та електрохімічні властивості (Огляд) 41

*І.М.Будзуляк, Б.К.Остафійчук, М.Я.Сегін, Р.В.Ільницький, Л.С.Яблонь, О.В.Морушко*

Лазерно-стимульована модифікація та  $\text{Li}^+$ -інтеркаляція в діоксид титану 81

### МЕТОДИ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

*Б.К.Остафійчук, І.П.Яремій, С.І.Яремій, У.О.Томин*

Можливості атомної спектроскопії при аналізі рідких проб та нанопористих вуглецевих матеріалів 89

### ІСТОРІЯ І МЕТОДИКА ВИКЛАДАННЯ ФІЗИКИ

*М.І. Мойсеєнко, О.Т. Гамарник, Н.В.Остапович, М.Я.Сегін*

Біофізика. Методичні рекомендації для студентів спеціальності «Фармація» 101

## CONTENTS

### SOLID STATE PHYSICS

- B.K.Ostafiychuk, O.Z.Garpul, V.V.Kurovets*  
Peculiarities of radiation defects formation in Si<sup>+</sup> implanted surface layers of yttrium-iron garnet films 3

### PHYSICS AND CHEMISTRY OF SURFACES

- I.M.Budzulyak, N.Ya.Ivanichok, R.I.Merena, R.P.Lisovsky, B.I.Rachiy, I.P.Yaremiy*  
The investigation of electrochemical properties of Li<sub>1,2</sub>Mn<sub>1,8</sub>O<sub>4</sub>/LiBF<sub>4</sub>/C hybrid system 10

### NANOSYSTEMS, NANOSTRUCTURES, NANOTECHNOLOGY

- V.O.Kotsyubynsky, I.F.Mironyuk, V.L.Chelyadyn, V.V.Moklyak, A.B.Hrubyak*  
Synthesis, structure, morphology and electrochemical properties of nanodispersed rutile (Review) 15

- B.K.Ostafiychuk, I.F.Mironyuk, V.O.Kotsyubynsky, V.L.Chelyadyn, P.I.Kolkovskyy*  
Nanocomposites based on ultradispersed titanium dioxide and oxides of transition metals: synthesis, structure and electrochemical properties (Review) 41

- I.M. Budzulyak, B.K.Ostafiychuk, M.Ya. Sehin, R.V.Ilnytsky, L.S. Yablon, O.V. Morushko*  
Laser-stimulated modification and Li<sup>+</sup>-intercalation in titanium dioxide 81

### METHODS OF PHYSICAL RESEARCH

- B.K.Ostafiychuk, I.P.Yaremiy, S.I.Yaremiy, U.O.Tomyn*  
Opportunities nuclear spectroscopy to the analysis liquid samples and nanoporous carbon materials 89

### HISTORY AND METHODS OF STUDY PHYSICS

- M. Moyseyenko, O. Gamarnyk, N. Ostapovych, M. Sehin*  
Biophysics. Methodical instructions for students of the pharmaceutical department majoring in "Pharmacy" 101

Наукове видання

**ВІСНИК  
Прикарпатського університету**

**ФІЗИКА. ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ  
Випуск 2  
2012**

Видається з 2011 р.

Головний редактор *Василь ГОЛОВЧАК*  
Літературний редактор *Руслана БОДНАР*  
Комп'ютерна правка і верстка *Віра ЯРЕМКО*  
Коректор *Надія ВЕБЕР*

Друкується українською мовою

Підп. до друку 27.03.2012. Формат 60x84/8. Папір офсет.  
Гарнітура "Times New Roman". Ум. друк. арк..  
Тираж 100 пр. Зам. № .

Видавець і виготовлювач  
Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника  
76000, м. Івано-Франківськ, вул. С. Бандери, 1, тел. 71-56-22  
E-mail: [vdvcit@pu.if.ua](mailto:vdvcit@pu.if.ua)  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №2718 від 12.12.2006.

