

**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 лежучого компонента. Доведено, що в процесі синтезу відбувається ізоморфне заміщення іонів титану на іони перехідних металів у вузлах катіонних підґраток анатазу та рутилу. Ступінь допущання 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, Mossbauer 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 фотокаталізатори, 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 допущанні, 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 з 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.

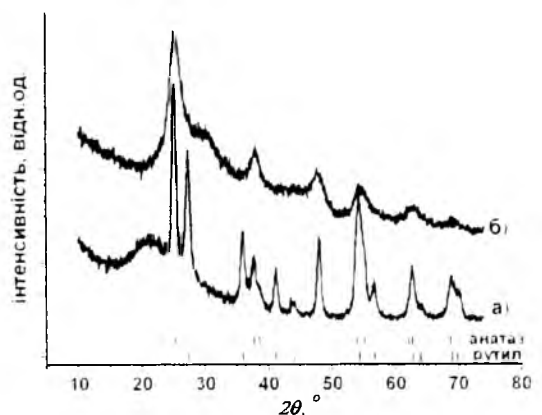


Рис. 1. Рентгенограми недопованих зразків, отриманих без (а) та із (б) застосуванням розчину  $Na_2SO_4$  як додаткового прекурсора

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

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

Наявність аморфної складової зумовлює ряд проблем при ртвєлдівському аналізі дифракційного профілю для зразка, одержаного із застосуванням  $Na_2SO_4$ . тому в цьому випадку було зроблено тільки якісний фазовий аналіз. Присутність розчину  $Na_2SO_4$  в реакційній суміші, окрім змін фазового складу зразка, веде до збільшення величини питомої поверхні отриманих матеріалів з  $152 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $328 \text{ м}^2/\text{г}$ . Таким чином, присутність  $Na_2SO_4$  сприяє кристалізації анатазу й блокує фазовий перехід анатазу/рутил. Подібний результат було отримано авторами робіт [3] та [4], де вивчався вплив йонного складу реакційного розчину під час гідротермального синтезу нанодисперсного  $TiO_2$  на фазовий склад і морфологію матеріалу. Опираючись на висвітлений в розділі 3 механізм перебігу гідролізу  $TiCl_4$ , можна запропонувати таку модель, що пояснюватиме отримані експериментальні результати. При гідролізі для застосованих температур та концентрацій  $TiCl_4$  стабільною формою є мономери  $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$  з можливістю утворення димерів типу  $[Ti_2O(OH)_{10-p}(OH_2)_p]^{2+}$  ( $p = 6-10$ ). Початок реакції конденсації визначається значеннями  $pH$  реакційного середовища та концентрацією додаткових (домішкових) йонів. Значення  $pH$ , при якому розпочинає зародкоутворення у цьому випадку регулювалося введенням 30-процентного водного розчину  $NaOH$ . У процесі формування зародка мономери утворюють гідрокомплекси різного типу шляхом об'єднання через екваторіальні чи вершинні йони кисню. Нуклеація певного поліморфа діоксиду титану визначатиметься на цьому етапі просторовою локалізацією гідроксилів у взаємодіючих гідрокомплексах. Присутність у реакційному розчині кислот збільшує ймовірність протонізації поверхневих  $Ti-OH$ -груп та утворення  $Ti-OH_2$ . Протонована поверхня легко взаємодіє з  $-OH$ -групами інших октаєдрів  $TiO_6$  з утворенням зв'язків  $Ti-O-Ti$  та формуванням молекули  $H_2O$ . Процес протонізації відбувається на площинах граней координаційних октаєдрів і, як результат, термодинамічно вигідним стає формування анатазної фази  $TiO_2$ .

Наявні в реакційному середовищі сульфогрупи  $SO_4^{2-}$  формуватимуть місткові бідентатні комплекси з йонами кисню саме екваторіальної площини октаєдрів  $TiO_6$  (рис. 2), зменшуючи ймовірність оляційного об'єднання координаційних октаєдрів із спільним екваторіальним ребром, що збільшуватиме вірогідність утворення зародка фази анатазу.

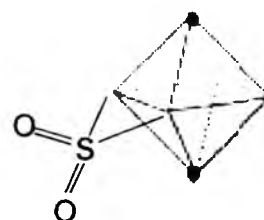


Рис. 2. Схема формування місткового бідентатного комплексу сульфогрупа  $SO_4^{2-}$ /мономер  $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$

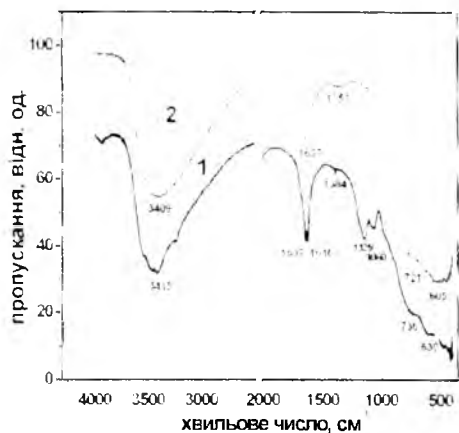


Рис. 3. ІЧ-спектри зразків  $TiO_2$ , отриманих без (1) та з (2) застосуванням  $Na_2SO_4$  як додаткового прекурсора

Згідно з даними роботи [6], смугу з максимумом при  $1139\text{ см}^{-1}$  також можна поставити у відповідність із сорбованими на поверхні матеріалу бідентатними сульфатними йонами, координуваними з  $Ti^{IV}$ . Вузкий адсорбційний пік при  $1384\text{ см}^{-1}$  відповідає коливанням зв'язків  $S=O$ , причому координація  $S=O-H$  малоімовірна, оскільки за цієї умови максимум смуги поглинання зміщується в довгохвильову область до  $1325\text{ см}^{-1}$ . 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  $1620\text{ см}^{-1}$ , 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  $646\text{ см}^{-1}$ , однак низька роздільна здатність приладу в області  $400-700\text{ см}^{-1}$ , 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  $1000-1400\text{ см}^{-1}$  (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  $C_{2v}$ ).

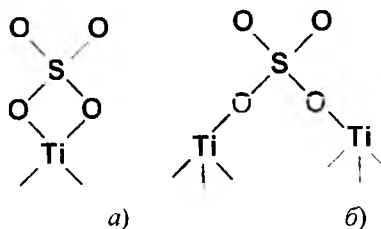


Рис. 4. Варіанти іммобілізації сульфатних груп на поверхні частинок  $TiO_2$ : хелатний (а) та містковий бідентатний (б) комплекси

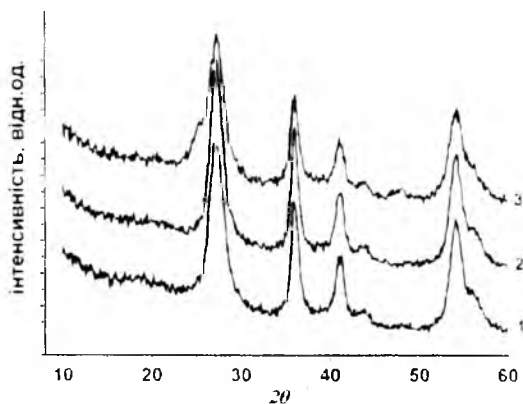


Рис. 5. Рентгенограми отриманих без  $Na_2SO_4$  матеріалів  $TiO_2/3\text{ мас.}\% V_2O_5$  (1),  $TiO_2/3\text{ мас.}\% MnO_2$  (2),  $TiO_2/3\text{ мас.}\% Cr_2O_3$  (3)

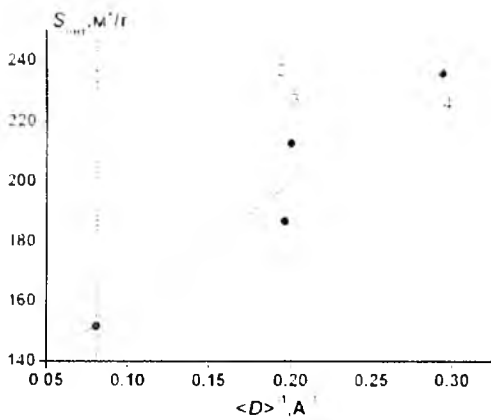


Рис. 6. Взаємозв'язок між питомою поверхню та середнім розміром ОКР рентгенокристалічних фаз недопованого  $TiO_2$  (1) та  $TiO_2/MnO_2$  (2),  $TiO_2/Cr_2O_3$  (3),  $TiO_2/V_2O_5$  (4) з вмістом домішки 3 мас.%, отриманих без  $Na_2SO_4$

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 багатопорової 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  $R \sim 2,5$  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.

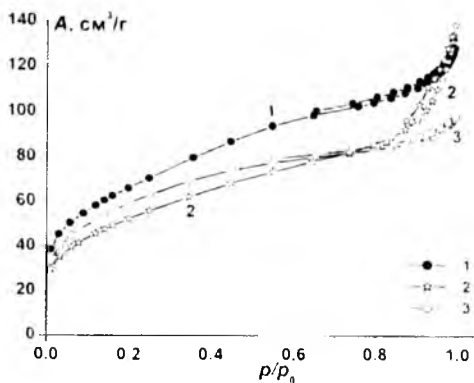


Рис. 7. Ізотерми адсорбції азоту матеріалів  $TiO_2/3$  мас.%  $V_2O_5$  (1),  $TiO_2/3$  мас.%  $MnO_2$  (2) та  $TiO_2/3$  мас.%  $Cr_2O_3$  (3), отриманих без  $Na_2SO_4$

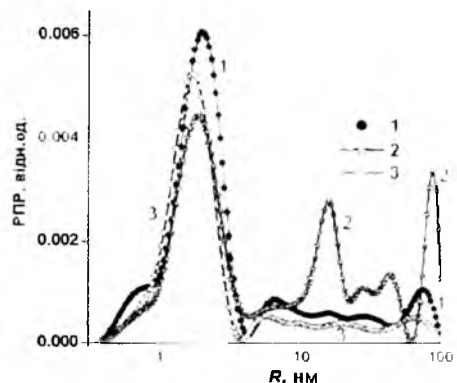


Рис. 8. Розподіл пор за розмірами для матеріалів  $TiO_2/3$  мас.%  $V_2O_5$  (1),  $TiO_2/3$  мас.%  $MnO_2$  (2),  $TiO_2/3$  мас.%  $Cr_2O_3$  (3)

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 дисоційованих молекул  $H_2O$ .

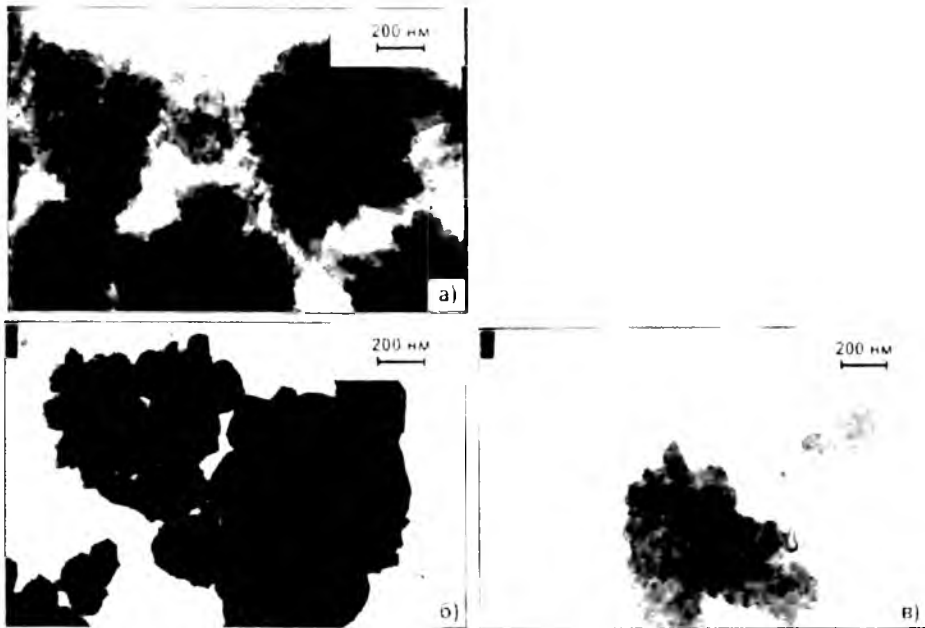


Рис. 9. Електронно-мікроскопічні зображення частинок матеріалів  $TiO_2/3$  мас.% $V_2O_5$  (а),  $TiO_2/3$  мас.% $MnO_2$  (б),  $TiO_2/3$  мас.% $Cr_2O_3$  (в)

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

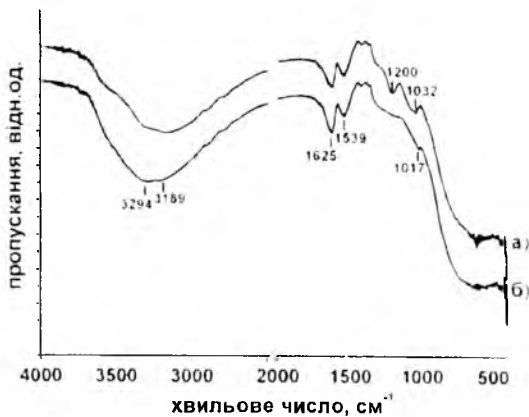


Рис. 10. ІЧ-спектри комбінованих наноматеріалів  $TiO_2/3$  мас.% $V_2O_5$  (а),  $TiO_2/3$  мас.% $Cr_2O_3$  (б)

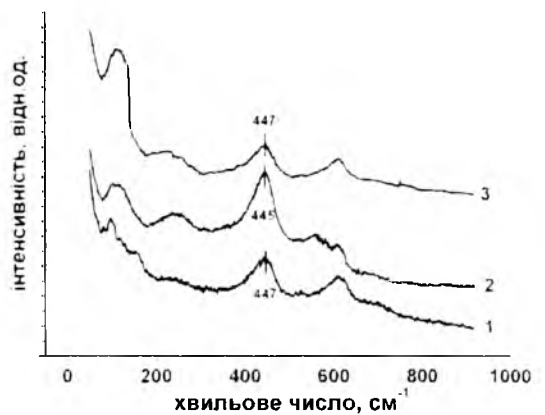


Рис. 11. Раман-спектри матеріалів  $TiO_2/3$  мас.% $V_2O_5$  (1),  $TiO_2/3$  мас.% $MnO_2$  (2),  $TiO_2/3$  мас.% $Cr_2O_3$  (3)

$E_g(2)$ , 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

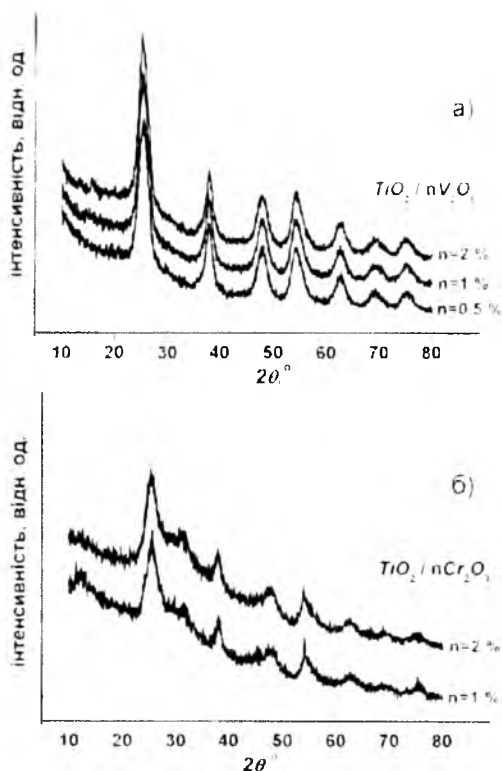


Рис. 12. Рентгенограми наноматеріалів  $TiO_2/nV_2O_5$  (а) та  $TiO_2/nCr_2O_3$  (б), отриманих за умови наявності  $Na_2SO_4$  в реакційній суміші

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 компакфікацією 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

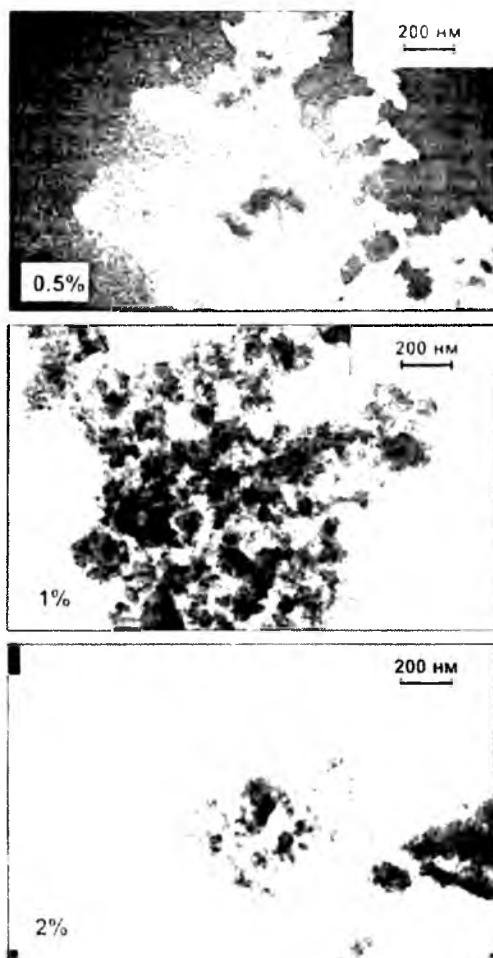


Рис. 13. Електронно-мікроскопічні зображення частинок матеріалів  $TiO_2/nV_2O_5$  ( $n = 0,5; 1; 2$  мас.%), отриманих при наявності  $Na_2SO_4$  в реакційній суміші

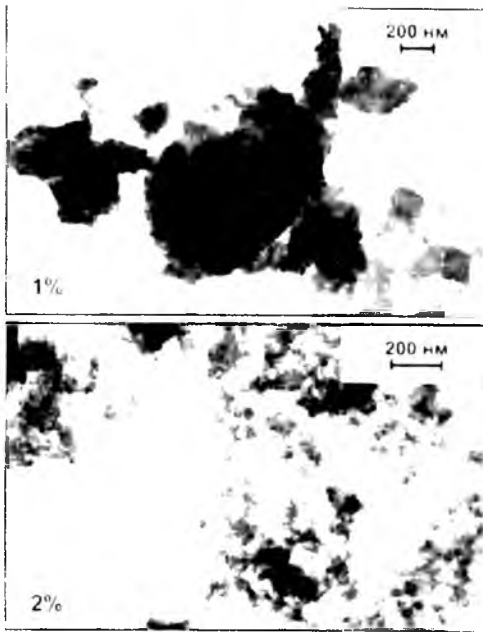


Рис. 14. Електронно-мікроскопічні зображення частинок матеріалів  $TiO_2/nCr_2O_3$  ( $n = 1; 2$  мас.%), отриманих при наявності  $V_2O_5$  в реакційній суміші

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

Іншою типом особливістю є наявність смуги на  $1384$   $cm^{-1}$ , 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 наноккомпозити  $V_2O_5/nTiO_2$  ( $n = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ ), показано, що характерні смуги поглинання для фази  $V_2O_5$  знаходяться на  $985-1015$   $cm^{-1}$  (коливні моди зв'язку  $V=O$ ) та  $800$   $cm^{-1}$  (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.

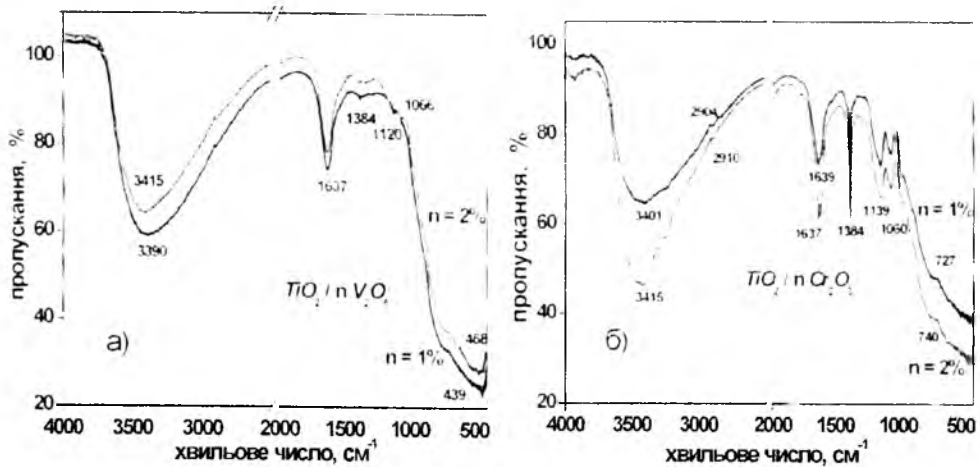


Рис. 15. ІЧ спектри пропускання комбінованих матеріалів  $TiO_2/nV_2O_5$  (а) та  $TiO_2/nCr_2O_3$  (б),  $n = 1$  та 2 мас.%

## 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  $20$   $\mu A$ . 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).

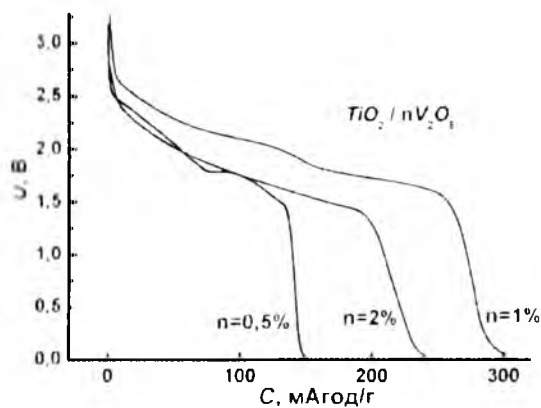


Рис. 16. Розрядні криві ЛДС з катодами на основі матеріалів  $TiO_2/nV_2O_5$  ( $n = 0,5; 1; 2$  мас.%), отриманих за присутності  $Na_2SO_4$

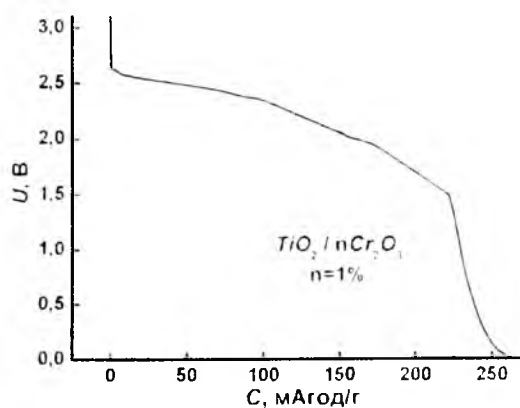


Рис. 17. Розрядна крива ЛДС з катодом на основі  $TiO_2/nCr_2O_3$  ( $n = 1$  мас.%), отриманого за умови наявності  $Na_2SO_4$  в реакційній суміші

## 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 (16 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 ( $pH \sim 0$ ), 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 підвищеній 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	$TiOCl_2$	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	$Na_2SO_4$	$NaOH$	40	7,0	40	100
K2					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.

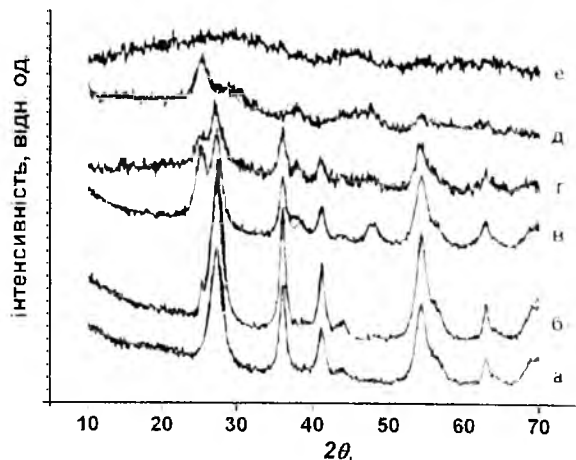


Рис. 18. Рентгенодифрактограми матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  отриманих без присутності  $Na_2SO_4$  в реакційному середовищі (серія 1): вихідного (а) та допованого при  $n$ , що дорівнює 0,5 (б); 2 (в); 5 (г); 10 (д) та 20 (е) мас.%

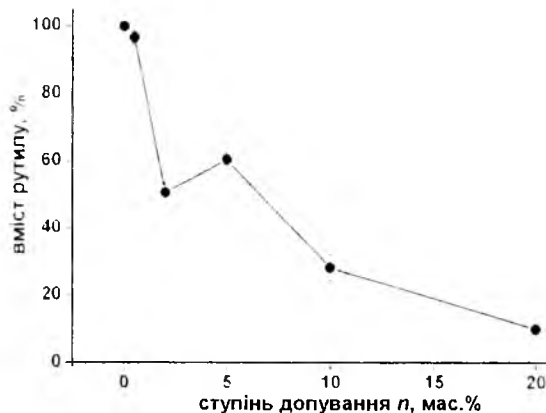


Рис. 19. Вміст рутилу в матеріалі  $TiO_2/nFe_2O_3$  (система К1) як функція ступеня допування  $n$

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 спостерігалось в роботі [16] в присутності  $CuO$  (вміст 1 мол.%) у воднево-азотній атмосфері. Припускалося, що водень допомагає перебігу реакції відновлення  $Ti^{3+} + e \rightarrow Ti^{4+}$ , 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

Поширюються сповільнює її. Заміщення йонів титану дво- ( $Si^{2+}$ ) чи тривалентними ( $Fe^{3+}$ ) йонами, сприяючи утворенню кисневих вакансій, знижує енергію активації переходу. Обірвані зв'язки  $Ti-O$  призводять до появи спотворених координаційних октаєдрів у тетрагональній структурі анатазу, що проявляється в збільшенні густини матеріалу, зменшенні об'єму елементарної комірки, появи механічних напружень 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 речовини  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4/Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) за умови монофазного складу (анатаз) системи зафіксовано в роботі [23]. На протипагу 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

$$D = \frac{0,92}{\beta \cos \theta} \quad (\lambda = 0,15405 \text{ нм} - \text{довжина хвилі } Cu_{K\alpha} \text{ рентгенівського випромінювання, } \beta \text{ (рад)} -$$

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 3,2–4,8 нм для анатазу.

Ймовірність утворення зародків рутилу при даній температурі залежить від ряду впливових факторів. У першу чергу, важливою є величина енергії фазового переходу, яка розраховується як різниця значень  $\Delta G_{a \rightarrow r}(r_a, r_p)$  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 напружень, що виникають у системі при формуванні ядер нової фази, а також енергія  $G_{пер}(r_p)$ , 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  $0,41 \pm 0,1$  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 напружень 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 напружень. Отже, енергія пружних

деформацій у матеріалі  $\Delta G_{\text{напр}}(r_p) \sim \frac{1}{r_p}$  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 [м<sup>-1</sup>] за умови фіксованих значень інших умов експерименту.

Лінійний характер залежності величини питомої поверхні матеріалів системи К1 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 К1 від  $r_p^{-1}$ , де  $r_p$  – радіус частинки, розрахований у припущенні їх сферичної форми (рис. 21). Для малих ступенів допування

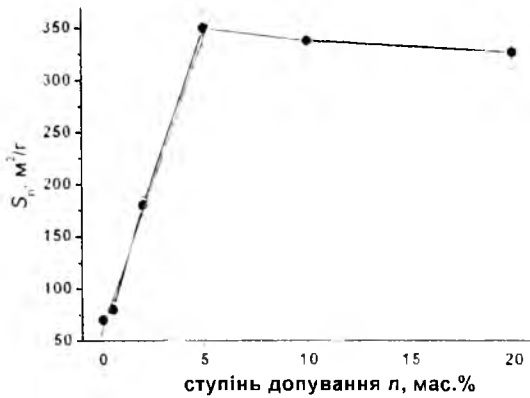


Рис. 20. Залежність питомої поверхні матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  (система К1) від ступеня допування  $n$

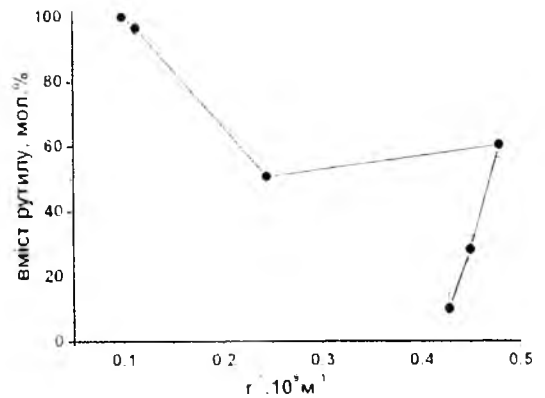


Рис. 21. Залежність вмісту фази рутилу в матеріалах системи К1 від  $r_p^{-1}$  ( $r_p$  – радіус частинок рутилу)

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 К1 (рис. 23) залишаються смуги поглинання в околі 1630 та 3200 см<sup>-1</sup>, які відповідають резонансному поглиннанню коливними модами зв'язків  $O-H$  для адсорбованих недисоційованих молекул  $H_2O$  ( $\delta-H_2O$ ) та хемосорбованих структур

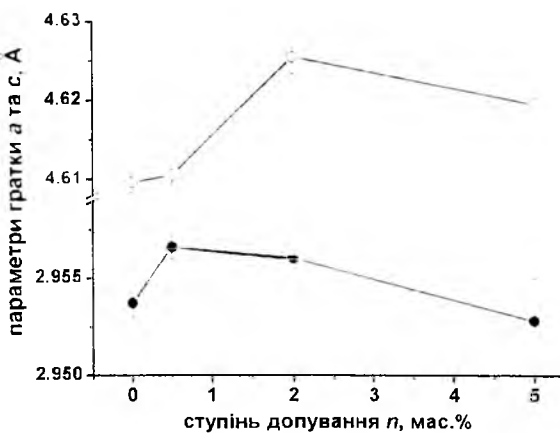


Рис. 22. Параметри ґратки рутильної фази матеріалів системи К1

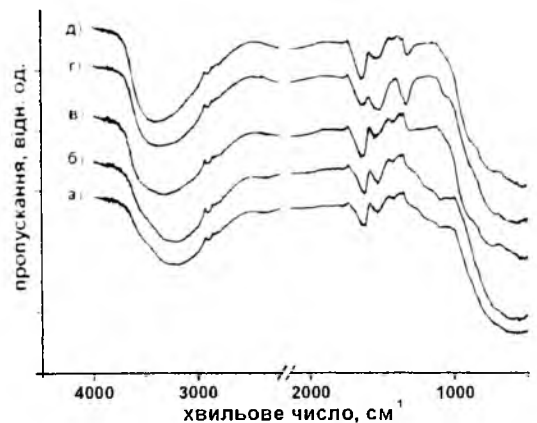


Рис. 23. ІЧ-спектри матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  системи К1 при  $n$ , що дорівнює 0,5(а); 2(б); 5(в); 10(г) та 20 (д) мас.%

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 іонів 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.% іона рееструється 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 шлешності в інтервалі температур  $400-900^\circ\text{C}$  пояснюється сегрегацією залізистих фаз (ймовірно, псевдобрукіту) та фазовими переходами в цій частині системи. Менш вираженим є вплив цих

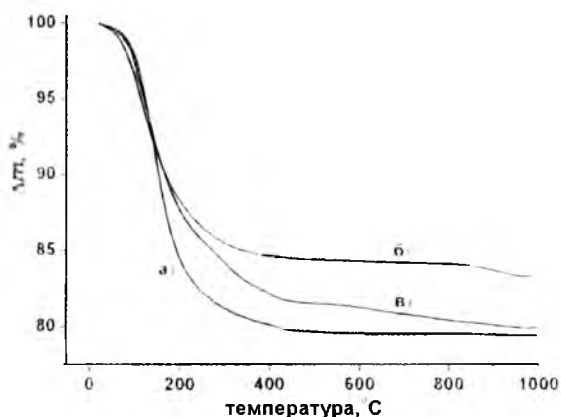


Рис. 24. Термогравіметричні криві матеріалів  $TiO_2/n Fe_2O_3$  системи К1:  $n$  дорівнює 5 (а); 10 (б) та 20 (в) мас.%

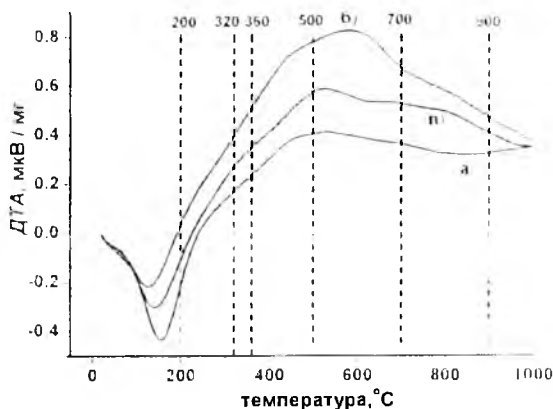


Рис. 25. Криві диференціально-термічного аналізу, отримані для матеріалів  $TiO_2/n Fe_2O_3$  системи К1:  $n$  дорівнює 5 (а); 10 (б) та 20 (в) мас.%

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 іонів 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.

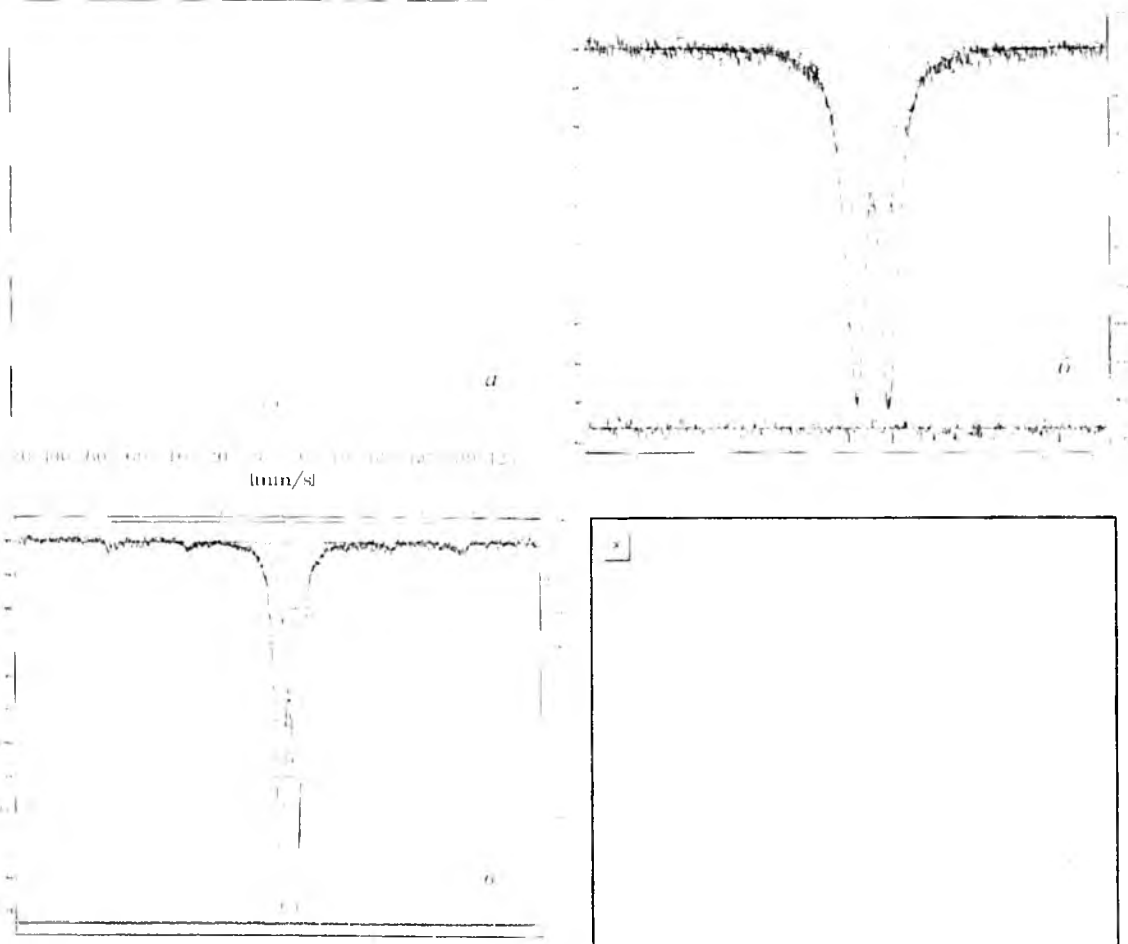


Рис. 26. Месбауерівські спектри матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  системи К1:  $n$  дорівнює 5 (а), 10 (б, в) та 20 (г) мас.%

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  $\alpha-Fe_2O_3$ .

## IX. Трансформація кристалічної та магнітної мікроструктур комбінованих наноматеріалів $TiO_2/Fe_2O_3$ системи K1 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.

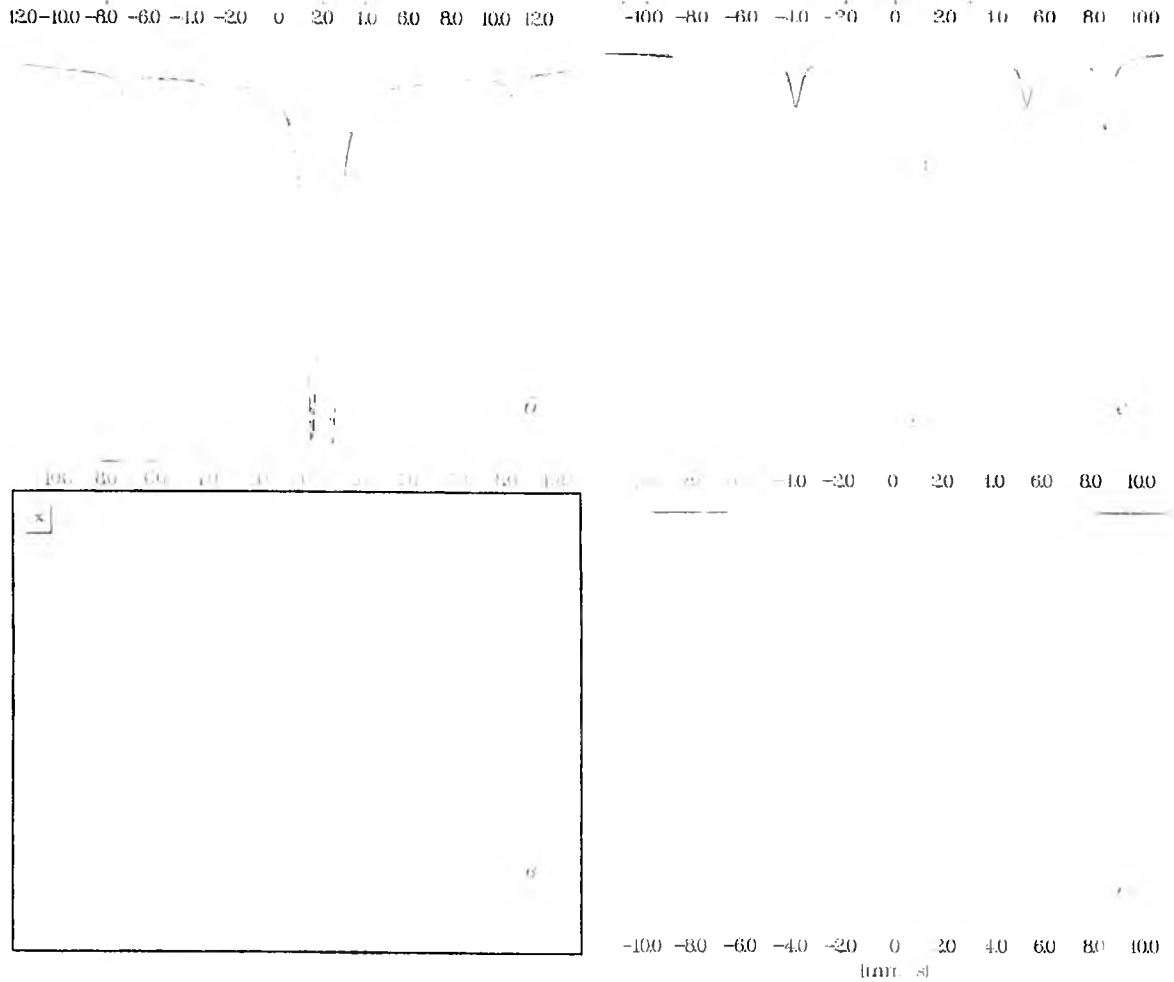


Рис. 27. Мессбауерівські спектри системи  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$ : вихідний (а) та після ізотермічного відпалу при температурах 200 (б), 320 (в), 360 (г), 500 (д), 700 (е) та 900 (є)°C

-100 -80 -60 -40 -20 0 20 40 60 80 100  
mm/s



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

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  $360^\circ\text{C}$  не змінює магнітної мікроструктури досліджуваних систем. Вміст іонів заліза, яким відповідає зеєманівська складова, залишається незмінним і становить 10–11%. До температури відпалу  $700^\circ\text{C}$  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  $900^\circ\text{C}$ , відсутня зеєманівська складова, що відповідає зникненню обмінної взаємодії між йонами  $Fe^{3+}$ .

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

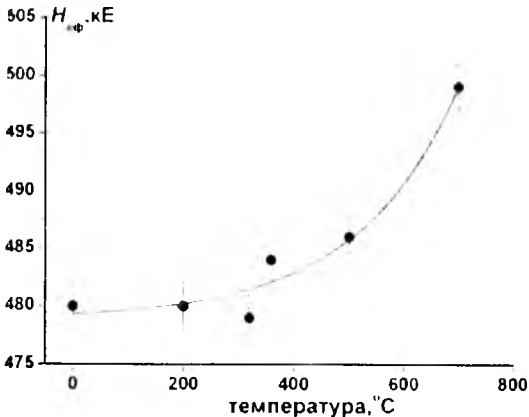


Рис. 28. Залежність величин ефективного магнітного поля на ядрах  $Fe^{57}$  для зеєманівської складової спектрів системи  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  від температури ізотермічного відпалу

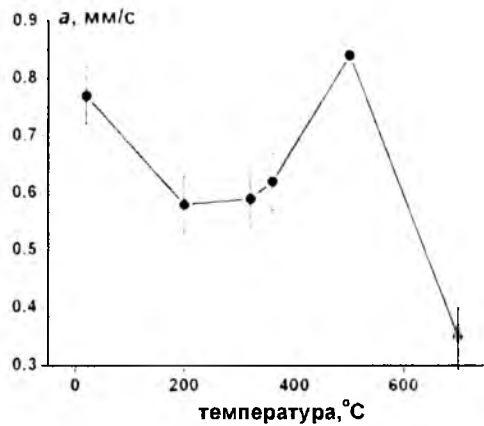


Рис. 29. Залежність ширини лінії зеєманівської складової спектрів системи  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  від температури ізотермічного відпалу

ченнями магнітних полів на ядрах при фазових змінах матеріалу в процесі відпалу (рис. 27). Із збільшенням температури відпалу (до  $700^\circ\text{C}$  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 іонів заліза, які перебувають в складі парамагнітної фази.

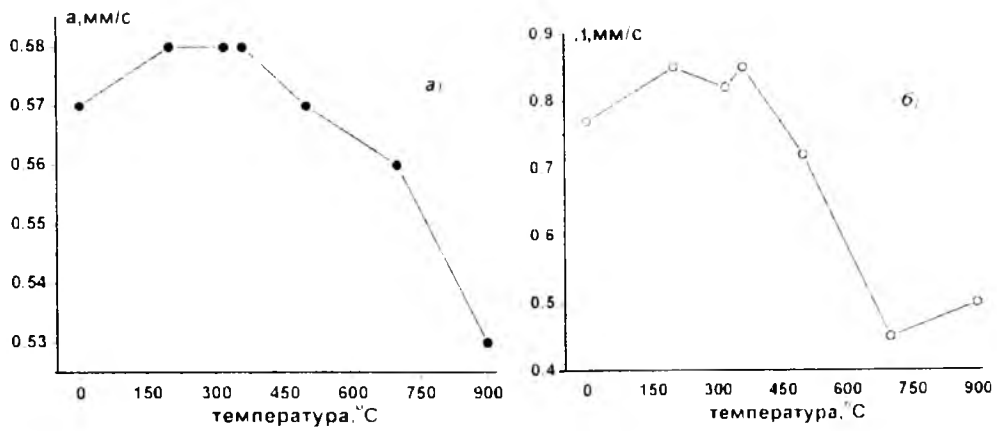


Рис. 30. Зміна ширини лінії  $a$  (а) та величини квадрупольного розщеплення  $\Delta$  парамагнітної складової мессбауерівських спектрів (б) системи  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  від температури ізотермічного відпалу

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].

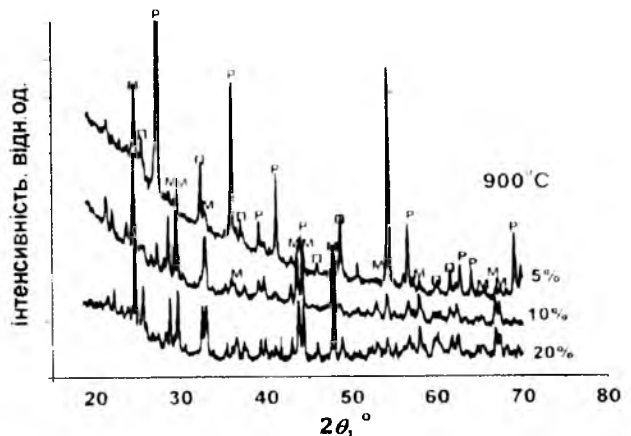


Рис. 31. Рентгєнодифрактограми матеріалів  $TiO_2/n Fe_2O_3$  після ізотермічного відпалу при температурі  $900^\circ C$  впродовж 2 год

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 отдержані 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 рефіксоване 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, нижчих від  $670^\circ C$ .

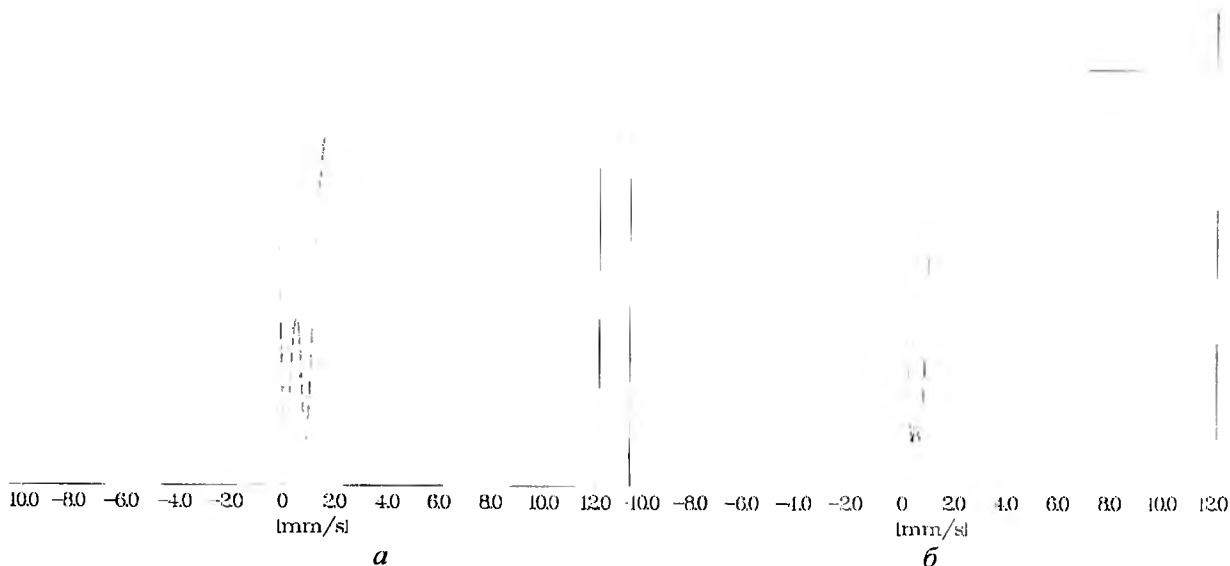


Рис. 32. Месбауерівські спектри матеріалів  $TiO_2/5 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  (а) та  $TiO_2/10 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  (б) після відпалу при температурі  $900^\circ C$

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 допування $n$ , 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 йонів 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).

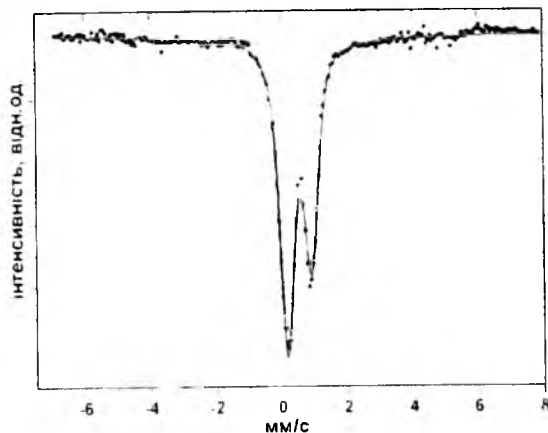


Рис. 33. Месбауерівський спектр матеріалу  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  в контактi з електролітом (1М  $LiBF_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні)

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 йонів  $Fe^{3+}$ , що можливе тільки за умови їх перебування в складі наночастинок матеріалу, які безпосередньо контактують та хімічно взаємодіють (при контактi 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 ймовірності коливань йонів  $Fe^{3+}$  вздовж певного кристалографічного напрямку, очевидно, зумовлюється впливом молекул розчинника, які, володіючи власним дипольним моментом, індують формування на межi розділу тверде тіло/електроліт ПЕШ. Зафіксовані зміни ізомерного зсуву, ймовірно, викликані хемосорбцією на поверхні частинок матеріалу йонів літію.

Відносний вміст зеєманівської 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

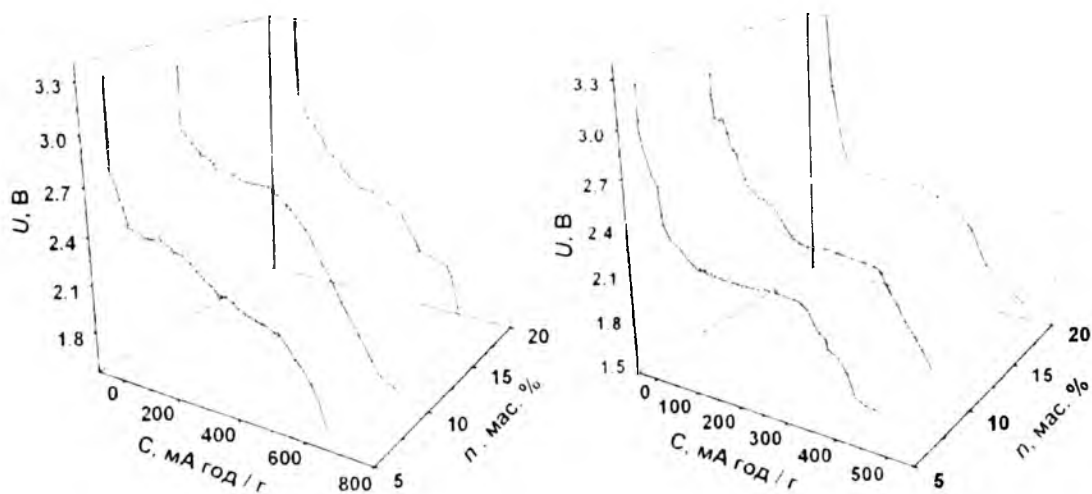


Рис. 34. Розрядні криві ЛДС із катодами на основі матеріалів  $TiO_2/n Fe_2O_3$ ; розрядний струм 10 мкА (а) та 40 мкА (б)

$U(C)$  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 йонів 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.

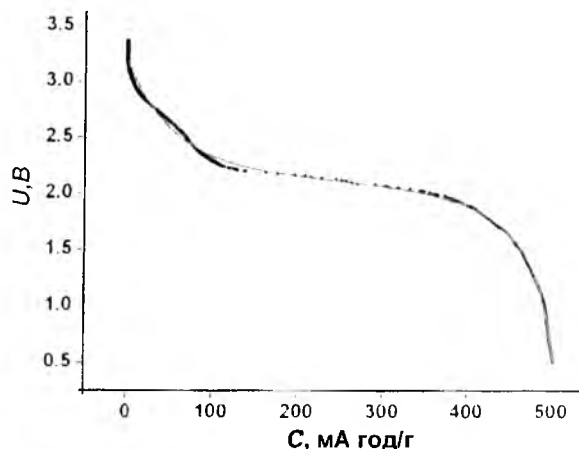


Рис. 35. Розрядна крива ЛДС із катодом на основі матеріалу  $TiO_2/10 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$ ; густина струму 1,3 мА/г

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	<i>M</i>	0,70	-0,10	0,77	480	10
	<i>D</i>	0,55	0,77	0,57	—	90
0,17	<i>M</i>	0,71	-0,10	0,77	480	5
	<i>D</i> <sub>1</sub>	1,31	2,71	0,35	—	6
	<i>D</i> <sub>2</sub>	0,58	0,70	0,49	—	89
0,50	<i>M</i>	0,70	-0,09	0,77	479	3
	<i>D</i> <sub>1</sub>	1,31	2,50	0,54	—	17
	<i>D</i> <sub>2</sub>	0,55	0,72	0,49	—	80
0,80	<i>M</i>	0,71	-0,08	0,77	480	4
	<i>D</i> <sub>1</sub>	1,41	2,25	0,57	—	36
	<i>D</i> <sub>2</sub>	0,52	0,76	0,49	—	60
1,10	<i>M</i>	0,70	-0,10	0,77	478	5
	<i>D</i> <sub>1</sub>	1,29	2,33	0,58	—	56
	<i>D</i> <sub>2</sub>	0,47	0,67	0,54	—	39
1,75	<i>M</i>	0,18	0,18	0,42	326	9
	<i>D</i> <sub>1</sub>	1,28	2,27	0,67	—	75
	<i>D</i> <sub>2</sub>	0,16	0,40	0,38	—	16
Похибка		± 0,01	± 0,01	± 0,01	± 4	± 3

Вплив електрохімічної інтеркаляції йонів літію на стан йонів заліза в структурі нанокомпозиту  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  комплексно вивчався методом месбауерівської спектроскопії (рис. 36, табл. 7). Виявлено, що для катодного матеріалу на основі  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  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.

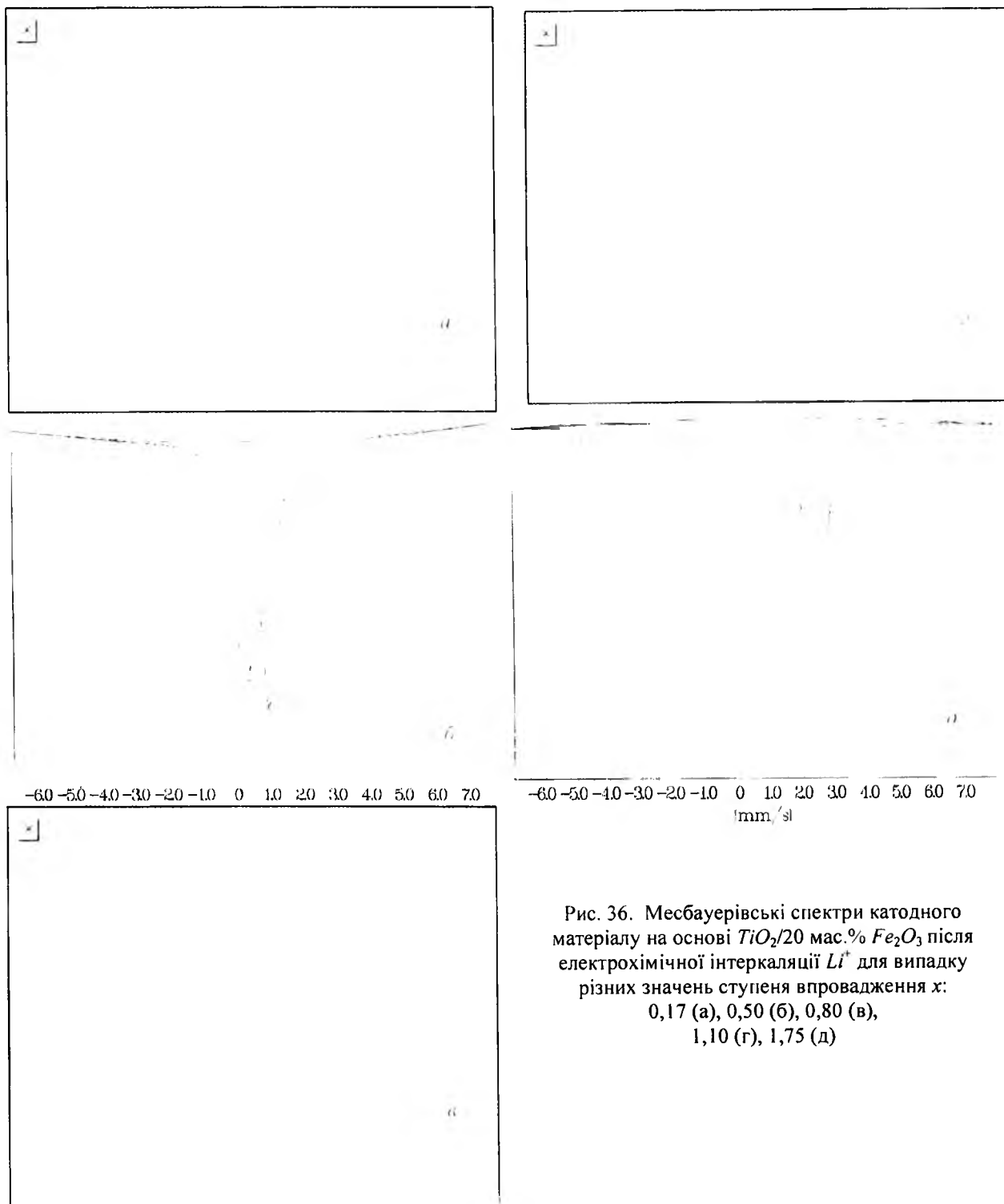


Рис. 36. Месбауерівські спектри катодного матеріалу на основі  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  після електрохімічної інтеркаляції  $Li^+$  для випадку різних значень ступеня впровадження  $x$ :  
0,17 (а), 0,50 (б), 0,80 (в),  
1,10 (г), 1,75 (д)

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  $x < 1,10$ , 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).

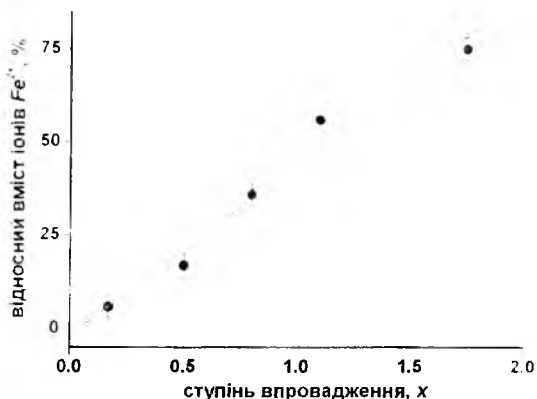


Рис. 37. Залежність концентрації  $Fe^{2+}$  в катодному матеріалі на основі  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  від ступеня впровадження  $x$  йонів  $Li^+$

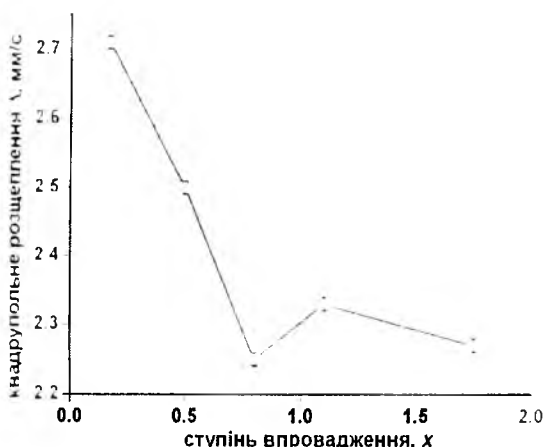
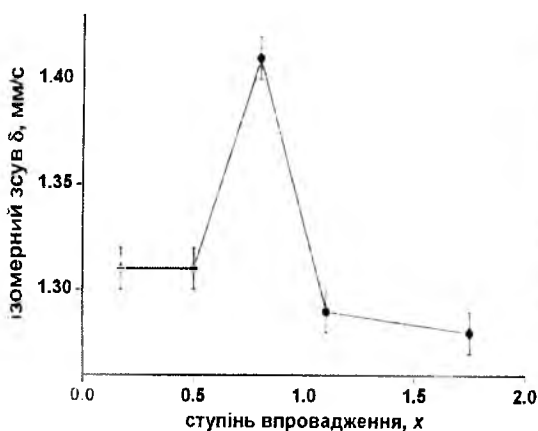


Рис. 38. Зміни величин ізомерного зсуву (а) та квадрупольного розщеплення (б) компоненти  $D_1$  месбауерівського спектра системи  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  при збільшенні ступеня впровадження йонів  $Li^+$

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  $x < 0,8$  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-

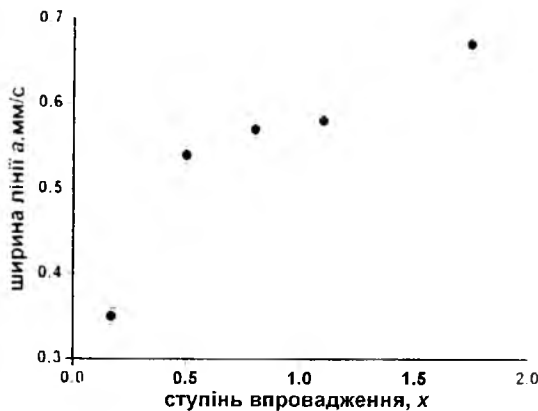


Рис. 39. Зміна ширини лінії компоненти  $D_1$  месбауерівського спектра катодного матеріалу на основі  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  від ступеня інтеркаляційного впровадження  $Li^+$

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).

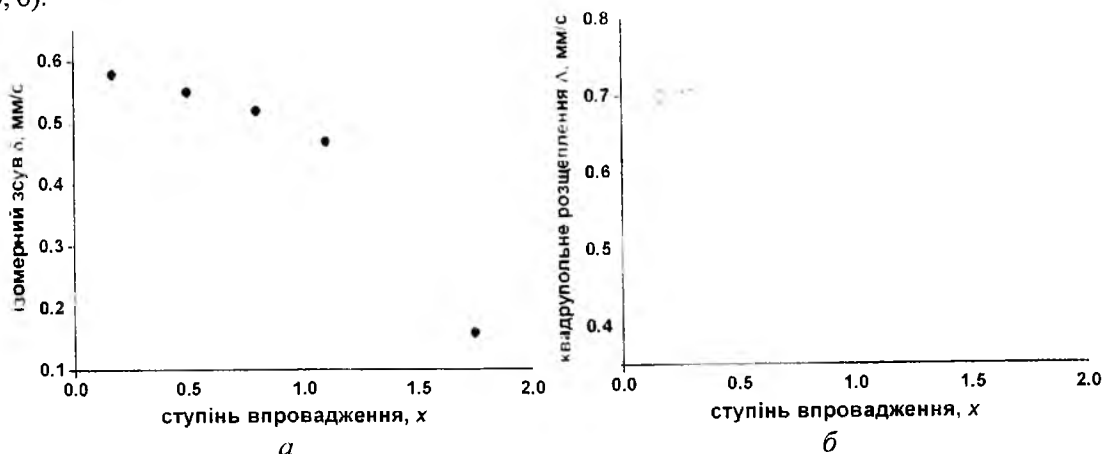


Рис. 40. Зміни величин ізомерного зсуву (а) та квадрупольного розщеплення (б) компоненти  $D_2$  месбауерівського спектра катодного матеріалу на основі  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  від ступеня впровадження йонів  $Li$

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	$H_{ef}$ , 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

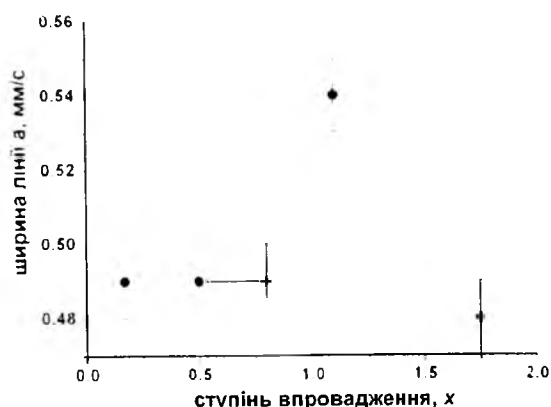


Рис. 5.41 Зміни ширини лінії компоненти  $D_2$  месбауерівського спектра катодного матеріалу на основі системи  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  від ступеня інтеркаляційного впровадження йонів  $Li^+$



містом 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 лінійній інтеркаляційній фазі, слабо залежать від ступеня допудування, 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 виготовлених 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 фази. Ця форма  $TiO_2$  володіє електронною провідністю завдяки донорним властивостям кисневих вакансій, наявність яких є типовою в приповерхневих шарах частинок матеріалу.



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

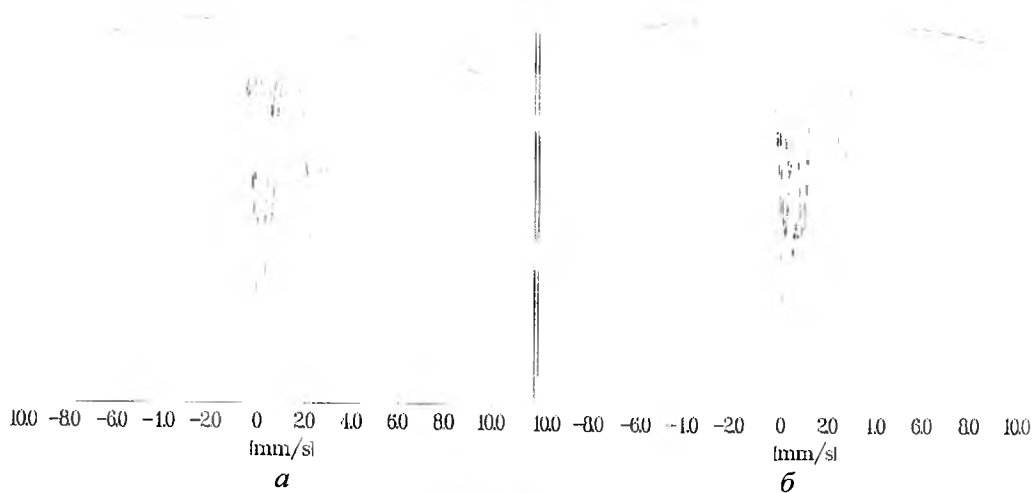


Рис. 43. Мессбауерівські спектри катодних матеріалів на основі  $TiO_2/5$  мас.%  $Fe_2O_3$  (а) та  $TiO_2/10$  мас.%  $Fe_2O_3$  (б) після інтеркаляційного впровадження йонів  $Li^+$  при величині  $x = 1,75$

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.

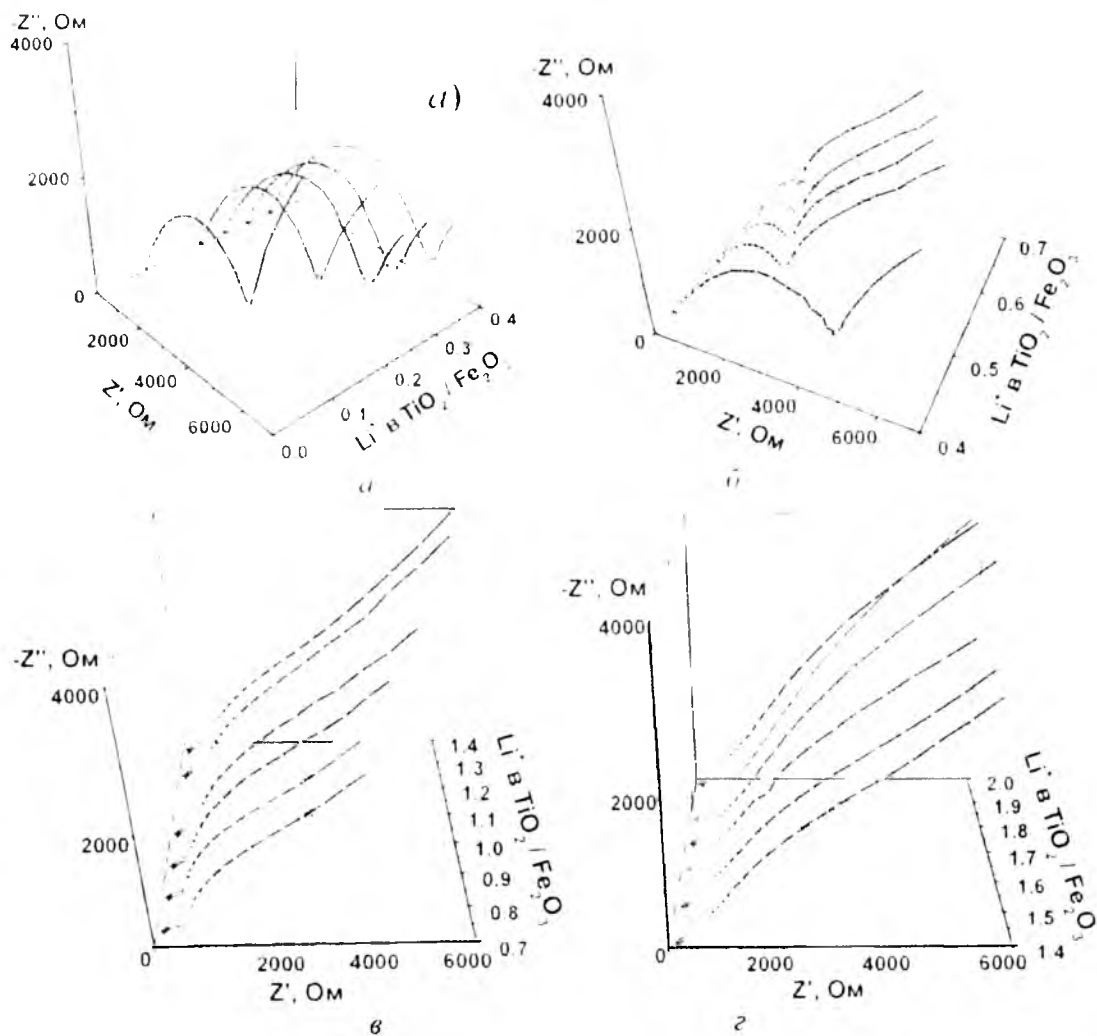


Рис. 44. Діграми Найквіста, отримані для ЛДС із катодною композицією на основі наноматеріалу  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$

Перша стадія ( $0 < x < 0,43$ ) 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).

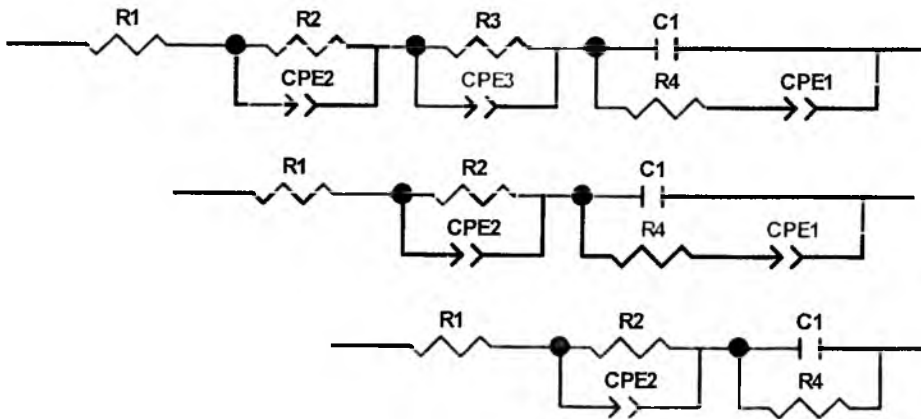


Рис. 45. ЕЕС, що моделюють процес упровадження йонів  $\text{Li}^+$  в катод на основі матеріалу  $\text{TiO}_2/20 \text{ мас.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$  для значень параметра  $x$ :  $0 < x < 0,43$  (а),  $0,52 < x < 0,98$  (б) та  $x > 1,04$  (в)

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  $R_2$ - $CPE_2$  і  $R_3$ - $CPE_3$ , які моделюють два типи просторово послідовних компонентів електрохімічної системи) та ланку  $C_1$ -( $CPE_1$ - $R_4$ ), що описує дифузійне перенесення літію в електродному матеріалі. Друга стадія ( $0,52 \leq x < 0,98$ ) характеризується зменшенням півкола у височастотній 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 ( $x > 1,04$ ) відбувається поступове припинення інтеркаляційного впровадження йонів  $\text{Li}^+$  в катодний матеріал. На цьому етапі формальний ріст питомої ємності визначається виходженням 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  $SAI$ -шаром відображається на залежності  $R_1(x)$  локальним спадом в області  $x \approx 0,5$ , після чого опір знову починає зростати до припинення інтеркаляційного впровадження йонів  $\text{Li}^+$ , які продифундували через  $SEI$ -шар у катодний матеріал (область  $x > 1$ ), причому спостерігається деяка інертність 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).

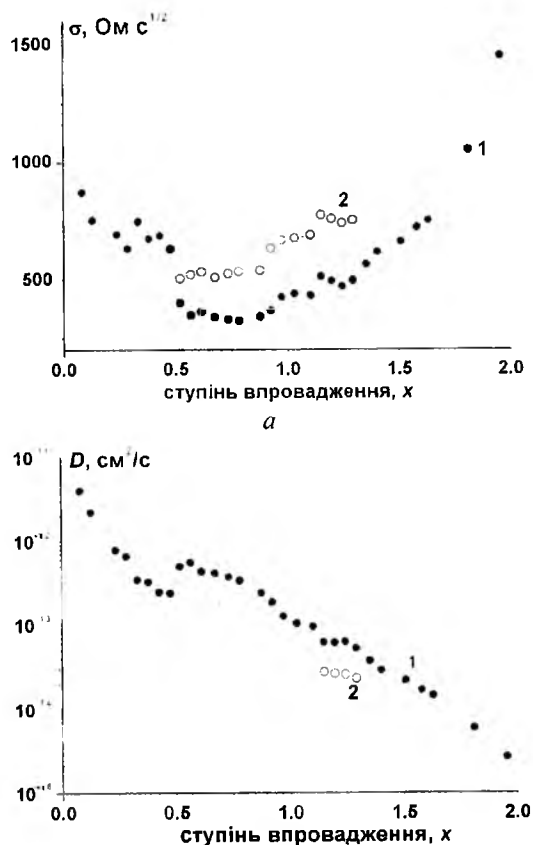


Рис. 47. Коефіцієнти Варбурга (а) та дифузії іонів  $Li^+$  (б), що характеризують процес розряду джерела з катодом на основі  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$  як функції ступеня впровадження  $x$

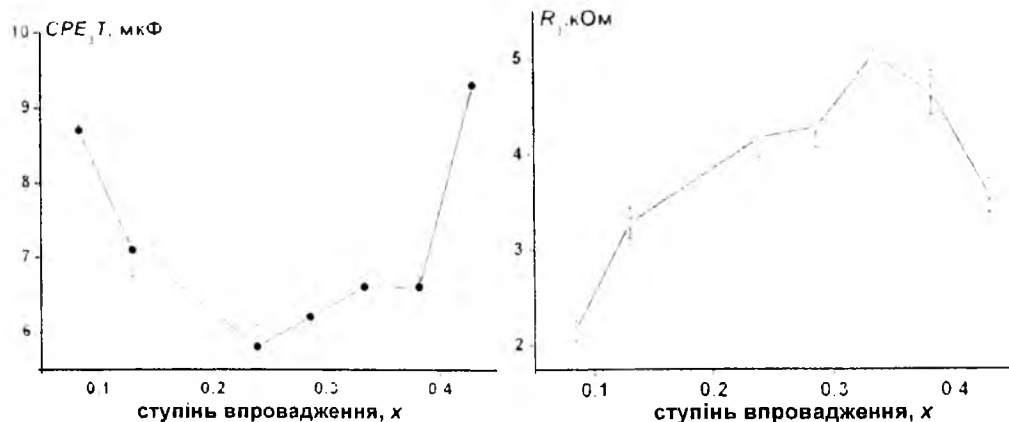


Рис. 48. Залежність ємності ПЕШ на межі розділу  $TiO_2/20$  мас.%  $Fe_2O_3$ /електроліт (а) та опору стадії переносу через межу розділу (б)

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 дифузійного, так і дрейфового) власних носіїв (електронів) в об'ємі електрода (рис. 49, б).

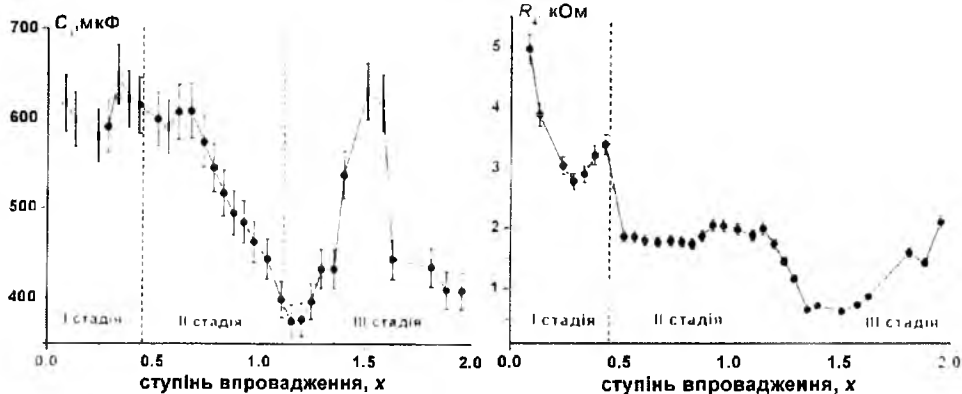


Рис. 49. Залежність ємності області просторового заряду приповерхневого шару частинок матеріалу  $TiO_2/20 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  (а) та опору стадії переносу через цю межу розділу (б)

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 указаної 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 монопористу 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  $LiF$ . Різне збільшення  $C_1$  в діапазоні  $1,2 < x < 1,5$  відповідає зменшенню  $R_4$ .

### III. Структурні та фазові особливості комбінованих наноматеріалів $TiO_2/nFe_2O_3$ системи K2

Система K2 складалася зі зразків  $TiO_2/nFe_2O_3$  з  $n$  рівним 0,5; 2; 5 та 10 мас.%. Гідроліз суміші компонентів у соляній кислоті відбувся при наявності 5 мас.% солі сульфату натрію  $Na_2SO_4$ , яка блокувала фазовий перехід титану в рутил. Температура реакційного середовища при синтезі становила  $20^\circ C$ , золь витримувався при цій же температурі впродовж 24 год. Отримані осадженням матеріали серії K2 досліджувалися після їх витримки при температурі  $150^\circ C$  впродовж 1 год.

Зразки матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  ( $n = 0,5; 2; 5; 10 \text{ мас.}\%$ ) цієї системи, згідно з рентгеноструктурними дослідженнями (дифрактометр ДРОН-4-07 з фокусуванням за Бреггом-

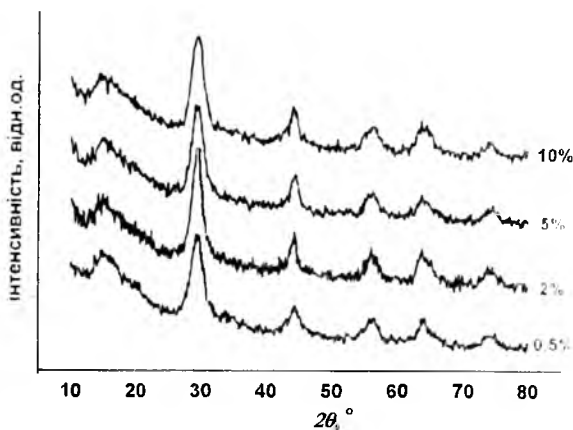


Рис. 50. Рентгенодифрактограми матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  отриманих в присутності  $Na_2SO_4$  (система K2):  $n = 0,5; 2; 5$  та  $10 \text{ мас.}\%$

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 ретгенодифрактометричних 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  $TiO_2/nFe_2O_3$ , отриманих при включенні  $Na_2SO_4$  в склад реакційної суміші (система K2)**

Ступінь допування $n$ , мас. %	Анаказ			
	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  $TiO_2/nFe_2O_3$  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.

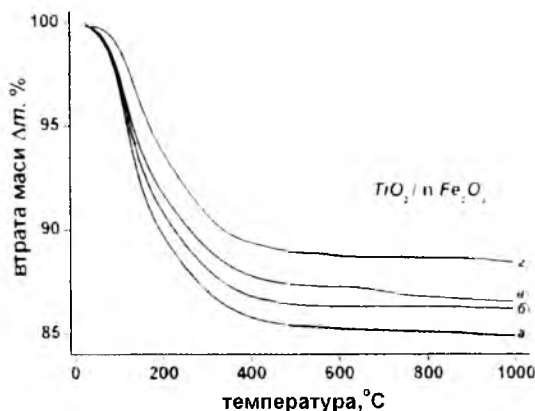


Рис. 51. Термогравіметричні криві для  $TiO_2/nFe_2O_3$  (система K2);  $n$  рівне 0,5 (а); 2 (б); 5 (в) та 10 (г) мас. %



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

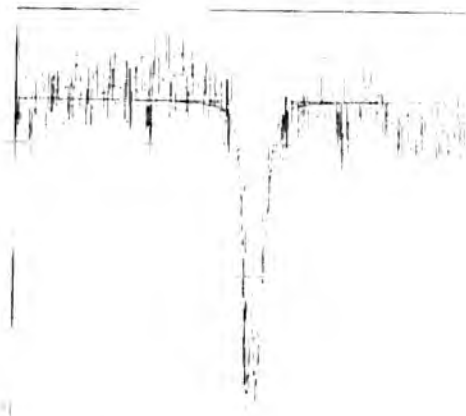


Рис. 53 Месбауерівський спектр матеріалу  $TiO_2/2$  мас.%  $Fe_2O_3$  системи K2, температура зйомки 293 К

Аналіз гамма-резонансних спектрів (ширина лінії  $\alpha-Fe$  рівна  $0,19$  мм/с), отриманих для мінералів  $TiO_2/nFe_2O_3$  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 парні дублети, проте, виходячи з однаковості значень ізомерного зсуву, імовірно є неперервний розподіл значень квадрупольного розщеплення з двома локальними максимумами ймовірності знаходження іонів у стані з певним типом ближнього оточення. Величини квадрупольного розщеплення відповідають октакоординованому  $Fe^{+3}$  [30].

Таблиця 5.10

Приклади парціальних компонент месбауерівських 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  $\gamma-FeOOH$  [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.

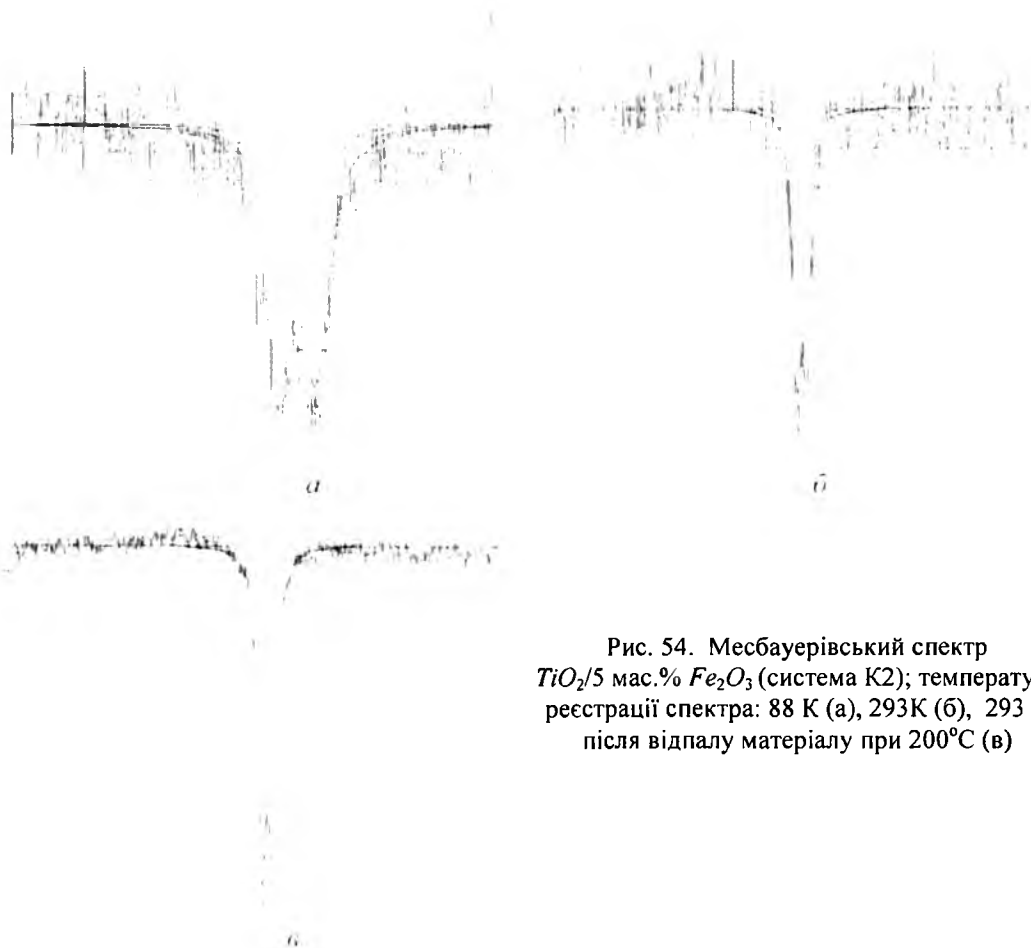


Рис. 54. Месбауерівський спектр  $TiO_2/5 \text{ мас.}\% Fe_2O_3$  (система K2); температура реєстрації спектра: 88 К (а), 293 К (б), 293 К після відпалу матеріалу при 200°C (в)

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  $Fe-O$ . Характер хімічного зв'язку визначається в першу чергу внеском йонної складової, зумовленої перерозподілом електронів між атомами заліза і



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

Відно 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 ( $\sim 75\%$ ) 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 К2); 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 К2 як основи катодної композиції ЛДС

Розрядні криві, отримані для ЛДС із катодами на основі матеріалів системи К2 (рис. 56) володіють рядом характерних особливостей, порівняно з аналогічними залежностями для системи К1. 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

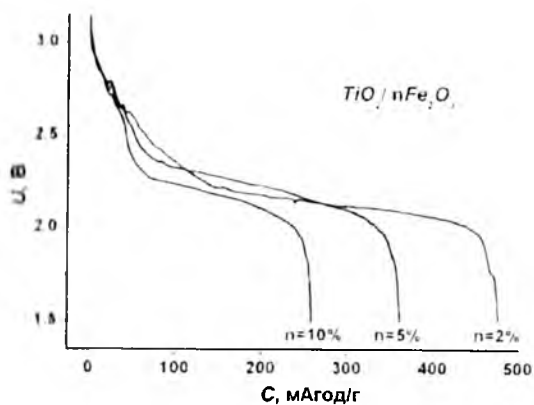


Рис. 56. Розрядні криві ЛДС з катодами на основі матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  системи К2



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 звуужується, 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  $Ti^{4+}$ .

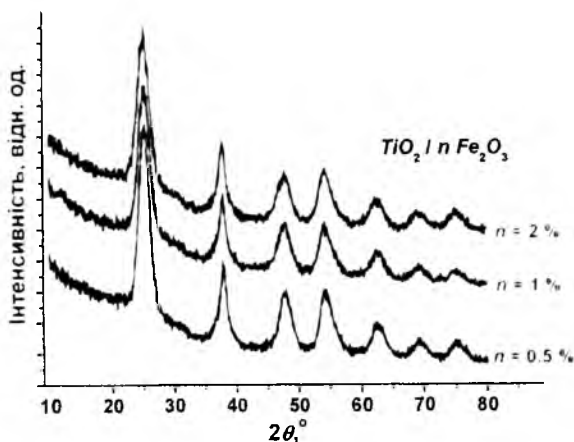


Рис. 58. Рентгенограми матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  системи К3

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 магнітвпорядкованих залізовмісних фаз у синтезованих матеріалах. Наявність виключно йонів  $Fe^{3+}$  в легованому 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 піриціальні дублети, які відповідають ядрам йонів  $Fe^{3+}$  з різним ближнім оточенням, що, відповідно,

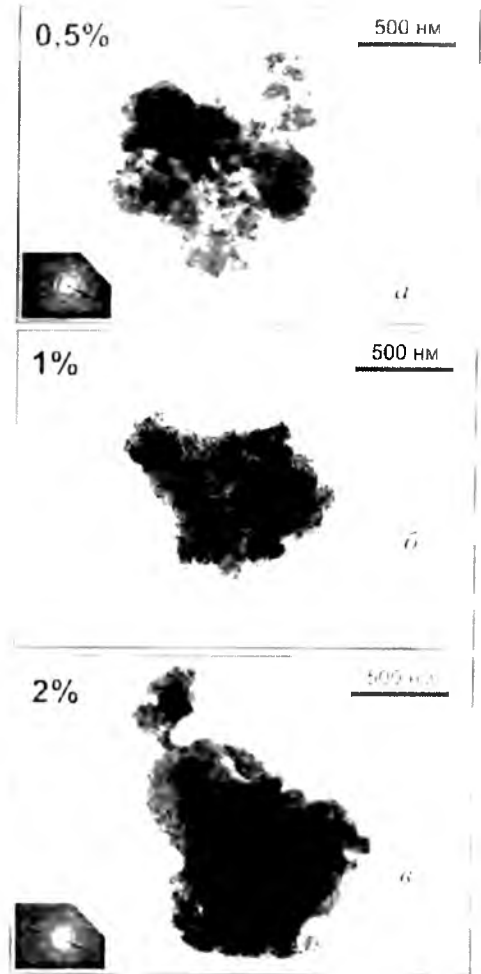


Рис. 59. Зображення частинок матеріалів  $TiO_2/n Fe_2O_3$  системи К3 :  $n = 0,5$  (а); 1 (б) та 2 (в) мас. %

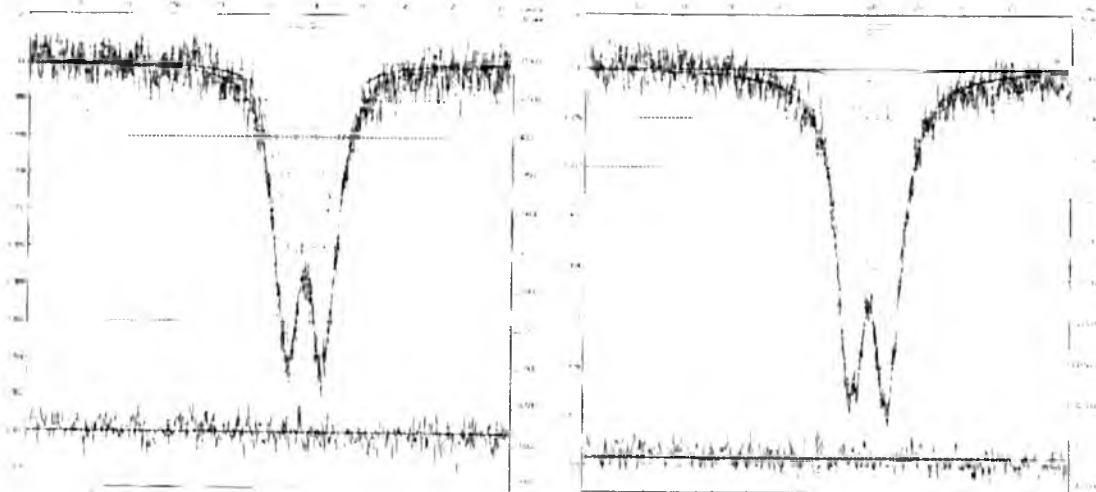


Рис. 60. Месбауерівські спектри матеріалу  $TiO_2/2$  мас.%  $Fe_2O_3$ ; температура реєстрації 293К (а) та 88 К (б)

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 пропускання (рис. 61). Традиційно для всіх спектрів гідратованих оксидних систем характерною є

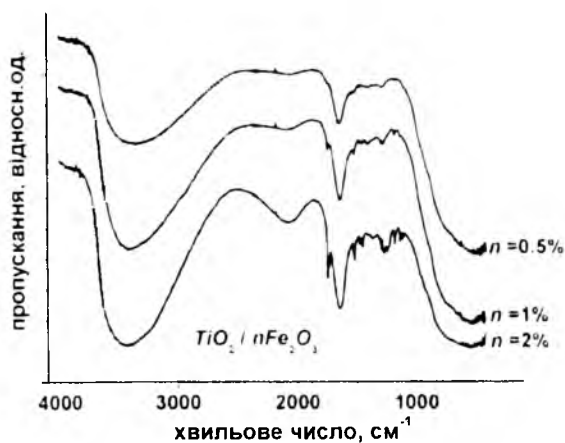


Рис. 61. ІЧ-спектри матеріалів  $TiO_2/nFe_2O_3$  системи КЗ

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  $0,64\text{ \AA}$  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 екваторіальній площині 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  $TiO$ .

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, індують 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. Yoganasimhan R. Mechanism of Crystal Structure Transformation / R. Yoganasimhan, 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>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> particle synthesized by hydrothermal method / Misook Kang, Suk-Jin Chounga, 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-*α*-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. – New York : Kluwer Academic, Plenum Publishers, 2002. – 514 p.
37. Koudriachova M. V. Diffusion of Li-ions in rutile Anabinitio study / Koudriachova M. V., MHarrison N., deLeeuw S. W. // *Solid State Ionics*. – 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»;

*Миролюк 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».