Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МОХНАЦЬКА ЛІЛІЯ ВАСИЛІВНА

УДК 542.87:621.317.738[661.872’022’023]-022.532

ДИСЕРТАЦІЯ

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ ТА ОКСИД-ГІДРОКСИДІВ ЗАЛІЗА

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело _____ Мохнацька Л. В.

Науковий керівник:
доктор фізико-математичних наук,
професор Коцюбинський Володимир Олегович

Івано-Франківськ – 2021

АНОТАЦІЯ

Мохнацька Л. В. Синтез, структура та електрохімічні властивості нанодисперсних оксидів та оксид-гідроксидів заліза. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні. – ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 2021.

– ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 2021.

Робота присвячена встановленню загальних закономірностей впливу параметрів синтезу на структурні, магнітні, морфологічні, електричні та фотокаталітичні властивості оксидів та оксид-гідроксидів заліза і композитів на основі цих матеріалів та вуглецевих нанотрубок з апробацією отриманих систем в якості основи електродної композиції для електрохімічних конденсаторів з застосуванням протонного електроліту.

Використання теорії часткового заряду дозволило теоретично передбачити умови отримання фаз Fe_3O_4 та β-FeOOH, причому було здійснено експериментальну перевірку отриманих результатів з використанням методу осадження. Показано що при гідролізі солі Fe(III) при pH реакційного середовища рівному 6,0-6,5 відбувається утворення комплексів $[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+}$, подальша оляційно-оксоляційна взаємодія яких веде до формування зародку $Fe^{(III)}OOH$ і осадження фази β-FeOOH. Сумісний гідроліз солей Fe(III) та Fe(II) при pH=10,0-11,0 дозволяє отримання комплексів $[Fe^{(III)}(OH)_2(OH_2)_4]^+$ та $[Fe^{(II)}(OH)(OH_2)_5]^+$ при pH=10-11 в результаті чого формуватиметься зародок $Fe^{(III)}{}_2Fe^{(II)}O$ та осаджуватиметься фаза Fe_3O_4. Розраховані з даних рентгеноструктурного аналізу за методом Шерера середні величини областей когерентного розсіювання рівні 4,2±0,3 та 3,0±0,2 нм для Fe_3O_4 та β-FeOOH, відповідно. При застосуванні низькотемпературної месбауерівської спектроскопії встановлено, що перехід з суперпарамагнітного в магнітовпорядкований стан для частинок β-FeOOH відбувається при 100-120 К, тоді як для Fe_3O_4 частина матеріалу при кімнатній температурі перебуває у

магнітовпорядкованому стані. Розраховані методом БЕТ з даних адсорбційної порометрії величини питомої площі поверхні ($S_{пит}$) складають 101 та 135 м^2/г для матеріалів β-FeOOH та Fe_3O_4. Встановлено механізм перколяційної провідності при постійному струмі для β-FeOOH та Fe_3O_4, що вказує на перескокову міграцію електронів. Проаналізовано суперлінійну поведінку частотно залежної питомої електропровідності ультрадисперсних фаз Fe_3O_4 і β-FeOOH та виявлено, що енергії активації провідності постійного струму (E_{dc}), частоти переходу для частотно-залежної електропровідності, описаної степеневим законом Джоншера (E_{p1}), і частоти переходу для частотно-залежної електропровідності, що проявляє суперлінійну поведінку (E_{p2}), для матеріалів β-FeOOH та Fe_3O_4, відповідно становлять: 0,55; 0,51 і 0,16 еВ та 0,22; 0,21 і 0,1еВ.

Електроди на основі Fe_3O_4 та β-FeOOH при застосуванні 1 М Li_2SO_4 в якості електроліту демонструють максимальні значення питомої ємності 32 та 80 Ф/г, відповідно. Використання електродів на основі композиту Fe_3O_4 / вуглецеві нанотрубки, отриманого методом ультразвукової гомогенізації, не продемонструвало помітного підвищення електроємності, яка не перевищувала 40 Ф/г. Встановлено, що для електродів на основі β-FeOOH вклад ємності подвійного електричного шару в загальну ємність матеріалу становить 44 %, а для електродів на основі Fe_3O_4 – 14 %. Використання композиту Fe_3O_4 / вуглецеві нанотрубки збільшило вклад ємності подвійного електричного шару до 25 % в загальну ємність.

Продемонстровано ефективність використання методу іонного обміну для отримання складних оксидів заліза та літію зі структурою шпінелі при температурі <120^{o}C з використанням ультрадисперсного β-FeOOH в якості вихідного прекурсору, за умови тривалості процесу 12, 24, 36 та 72 год. Встановлено основні закономірності залежності структурно-морфологічних, а також мікромагнітних характеристик $LiFe_5O_8$ від умов синтезу, зокрема обґрунтовано незастосовність моделі Джилео-Ісікави при інтерпретації їх месбауерівських спектрів. Середній розмір областей когерентного розсіювання не залежить від тривалості реакції і для всіх матеріалів складає 22-23 нм, проте значення $S_{пит}$ лінійно спадають з 52 до 30 м^2/г при збільшенні тривалості реакції іонного обміну. Температура синтезу та постобробки до 120^{o}C

дозволяє говорити про близькість значень розмірів областей когерентного розсіювання та розмірів частинок фериту. Вміст фракції частинок, що перебувають в суперпарамагнітному стані зменшується зі збільшенням часу реакції і для часу взаємодії 72 год повністю зникає, що зумовлено коалесцентним ростом частинок фериту.

Підвищення молярної концентрації залізовмісного прекурсору при отриманні β-FeOOH методом осадження веде до зменшення середніх розмірів кристалітів отримуваних матеріалів та росту вмісту мезопор малих розмірів (діаметр < 7нм), причому при концентрації прекурсору 0,1 М розміри областей когенрентного розсіювання становлять 15-20 нм, при 0,37 М – 5-6 нм, а при 0,55 М матеріал стає рентгеноаморфним. Зміна молярної концентрації прекурсору призводить до утворення частинок різної морфології. За даними низькотемпературної (77 К) адсорбції азоту, матеріал, отриманий при концентрації прекурсору 0,1 М, характеризується присутністю щілинноподібних пор та сорбцією азоту всередині мікропор, процесами капілярної конденсації всередині мезопор та адсорбцією на зовнішній поверхні наночастинок. Ізотерма адсорбції / десорбції азоту для матеріалу, отриманого при концентрації прекурсору 0,37 М, є розімкнутою, що спричинено наявністю циліндричних чи щілиноподібних мезопор зі звуженим виходом на поверхню. Найвища молярна концентрація прекурсору (0,55 М) забезпечує утворення матеріалу з наявністю вузьких щілиноподібних мезопор за умови наявності мікропор. Ріст молярної концентрації прекурсору викликає збільшення величини площі питомої поверхні матеріалів в діапазоні 138-190 $м^2$/г. Відповідно до ТЕМ зображень, матеріал, синтезований при молярній концентрації прекурсору 0,1 М, формується еліпсоїдальними агломератами з розмірами близько 20 х 60 нм. Агломерування спостерігається також для матеріалу, отриманого при найбільшій концентрації прекурсору (0,55 М), при цьому розміри окремих частинок є значно меншими і відрізняються між собою. Середнє значення концентрації прекурсору (0,37 М) зумовлює формування матеріалу окремими частинками з середніми розмірами 10-30 нм.

Отримані матеріали характеризуються частотно-активованою поляронною провідністю, причому зменшення розмірів частинок веде до збільшення впливу

розсіювання носіїв заряду на дефектах в приповерхневому шарі на противагу росту провідності внаслідок збільшення нестехіометрії β-FeOOH та росту концентрації йонів Fe^{2+}. Тестування β-FeOOH різного ступеня кристалічності в якості основи електродної композиції виявило, що збільшення величини питомої ємності спостерігається за умови зменшення агломерованості частинок β-FeOOH, які володіють структурою «ядро-оболонка», причому ріст концентрації прекурсору веде до збільшення товщини приповерхневого дефектного шару. Для композитів β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки товщина приповерхневого шару не залежить від морфології залізовмісної компоненти. Величина питомої площі поверхні для утворених композитів β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки лежить в діапазоні 186 - 304 $м^2/г$. Максимальна величина питомої ємності електродів на основі β-FeOOH становить 84 Ф/г (електроліт – 1 М водний розчин Li_2SO_4). Формування композитів з нанотрубками веде до спаду значень питомої ємності внаслідок зменшення ефективності транспорту носіїв заряду. З'ясовано, що для електродів на основі матеріалів β-FeOOH різної морфології вклад ємності подвійного електричного шару в загальну ємність матеріалу становить 8, 19 та 11 %. Тобто накопичення заряду відбувається в основному за рахунок фарадеївських окисно-відновіних реакцій, про що свідчать слабкі окисно відновні піки на циклічних вольтамперограмах в області напруг (-0,85 –-0,1). Реакція заряд-розряду для β-FeOOH запишеться:β-FeOOH+Li^++e^- ↔ LiFeOOH, де Fe(III) переходить в Fe(II) під час розряду, а Fe(II) переокислюється до Fe(III) під час заряду. Величина коефіцієнтів дифузії редокс-активних частинок для електродів на основі β-FeOOH різної морфології знаходиться в діапазоні $(1,0\text{-}3,0)\cdot10^{-13}$ $см^2\cdot с^{-1}$.

Встановлено, що композити β-FeOOH / TiO_2, отримані методом механічної гомогенізації матеріалів β-FeOOH різної морфології та ультадисперсного TiO_2 (Degussa P25), демонструють підвищену порівняно з недопованим діоксидом титану фотокаталітичну активність в реакції фотодеградації метиленового блакитного барвника, що поснюється ростом часу життя фотогенерованих носіїв струму внаслідок розділення електронів та дірок полем гетеропереходу на межі розділу фаз TiO_2 та β-FeOOH. Запропоновано модель деградації метиленового блакитного за участі композитів β-FeOOH/TiO_2. Адсорбація молекули метиленового блакитного по-

верхнею фотакаталізатора викликає формування катіонних радикалів $МВ^{\bullet+}$. Можливими є реакції утворення гідроксил-радикалів через захоплення дірки з валентної зони TiO_2: TiO_2 $(h^+)+H_2O\rightarrow TiO_2+H^+ + OH^\bullet$, а також утворення пероксид-аніонів при захопленні електронів з зони провідності β-FeOOH: $\beta\text{-FeOOH}(e^-)+O_2\rightarrow\beta\text{-FeOOH}+O_2^\bullet$. Утворені радикали ефективно взаємодіють з молекулами метиленового блакитного, ініціюючи їх деструкцію.

Проаналізовано еволюцію структури при термообробці (100-350 ^oC) та фазову стабільність ультрадисперсного β-FeOOH отриманого методом гідротермального синтезу. За даними рентгеноструктурного аналізу, матеріали отримані при термообробці 100-300 ^oC, перебувають в ренгеноаморфному стані. Матеріал, отриманий відпалом при температурі 350^oC, є монофазним гематитом $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ з середніми розмірами областей когерентного розсіювання 15,0 ± 1,5 нм. Аналіз таких параметрів спектрів месбауера як квадрупольне розщеплення Δ та ізомерний зсув δ, вказує на те, що матеріали отримані при 250 та 300 ^oC є монофазним β-FeOOH. Показано, що використання сумісного гідротермального методу при отриманні композиту β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки дозволяє отримати ефективний електродний матеріал для гібридних конденсаторів з водним електролітом, за умови збільшення величини питомої ємності до 87 Ф/г порівняно з 49 Ф/г для β-FeOOH без вуглецевої компоненти.

Результати роботи можуть бути використані при виборі стратегії отримання поліфункціональних композитних наноматеріалів на основі оксид-гідроксидних фаз заліза, в першу чергу β-FeOOH, з властивостями, адаптованими для конкретної галузі практичного використання.

Ключові слова: оксид заліза, оксид-гідроксид заліза, вуглецеві нанотрубки, питома ємність, фотокаталізатор, електрохімічний конденсатор.

ABSTRACT

Mokhnatska L.V. Synthesis, structure and electrochemical properties of nanodispersed oxides and oxidhydroxides of iron – Manuscript.

The dissertation for the Candidate degree in Physics and Mathematics. Specialty 01.04.18 - Physics and Chemistry of a surface. – Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2021.

– Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2021.

The study is dedicated to determine the patterns of synthesis influence on structural, magnetic, morphological, electric and photocatalytic properties of iron oxides and oxide-hydroxides and composite based on these materials, and carbon nanotubes with using these obtained systems as a base of electric composition for electrochemical capacitors with proton electrolyte.

The usage of partial charge theory allowed to predict conditions for obtaining Fe_3O_4 and β-FeOOH phases by deposition method, moreover the experimental verification of obtained data was done using the precipitation method. It is shown that during the hydrolysis of Fe(III) salt at the pH of the reaction medium equal to 6.0-6.5, the formation of $[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+}$ complexes takes place, the subsequent olation-oxolization interaction of which leads to the formation of the $Fe^{(III)}OOH$ nucleus and β-FeOOH phase deposition. Co-hydrolysis of Fe(III) and Fe(II) salts at pH equals 10,0-11,0 allows obtaining complexes $[Fe^{(III)}(OH)_2(OH_2)_4]^{+}$ and $[Fe^{(II)}(OH)(OH_2)_5]^{+}$ at pH value of about 10,0-11,0. As a result the $Fe^{(III)}{}_2Fe^{(II)}O$ nucleus will be formed and the Fe_3O_4 phase will be deposited. The average values of the coherent scattering domains of 4.2–0.3 and 3.0–0.2 nm for Fe_3O_4 and β-FeOOH, respectively, were calculated from the X-ray analysis data by the Scherer method. When using low-temperature Mesbauer spectroscopy, it was found that the transition from the superparamagnetic to the magnetically ordered state for β-FeOOH particles occurs at 100-120 K, whereas for Fe_3O_4 part of the material at room temperature is in magnetically ordered state.The values of the specific surface area (SSA) calculated by the BET method from the data of adsorption porometry are 101 and 135 m^2/g for β-FeOOH and Fe_3O_4 materials. The mechanism of percolation conductivity at a direct current for β-FeOOH and Fe_3O_4 is established that indicates hopping migration of

electrons. The superlinear behavior of the frequency-dependent specific electrical conductivity of the ultradisperse phases Fe_3O_4 and β-FeOOH was analyzed and it was found that the activation energies for direct current conductivity (E_{dc}), the cross-over frequency for the frequency dependent electrical conductivity described by Jonscher power law (E_{p1}) and the cross-over frequency for superlinear behavior (E_{p2}) are 0,55, 0,51 and 0,16 eV and 0,22, 0,21 and 0,1 eV for samples of β-FeOOH and Fe_3O_4, respectively.

Electrodes based on Fe_3O_4 and β-FeOOH (1 M Li_2SO_4 was used as electrolyte) show the maximum values of specific capacitance 32 and 80 F/g, respectively. The use of obtained by the method of ultrasonic homogenization electrodes based on composite Fe_3O_4 / carbon nanotubes didn't demonstrate prominent increase of specific capacitance, which didn't exceed 40 F/g. It is established that for electrodes based on β-FeOOH the contribution of the capacitance of the electric double layer to the total capacitance of the material is 44%, and for electrodes based on Fe_3O_4 is 14%. The use of Fe_3O_4/carbon nanotubes composite increased the contribution of electric double layer capacitance to 25% in the total capacitance.

The efficiency of using the ion exchange method to obtain complex iron and lithium oxides with spinel structure at temperature <120°C with usage of ultrafine β-FeOOH as precursor (under the condition of process duration of 12, 24, 36 and 72 hours). Main patterns of structural-morphological dependence and dependence of micro magnetic properties of $LiFe_5O_8$ on synthesis conditions were defined, as well as there was explained that Gileo-Isikawa model can't be used for interpretation of Mosbauer spectra of these materials. The average size of the coherent scattering domains does not depend on the reaction duration and for all materials it is 22–23 nm, but the S_{spec} values decrease linearly from 52 to 30 m^2/g with increasing ion exchange reaction duration. The temperature of synthesis and post-treatment up to 120°C allows to speak about the closeness of the values of the sizes of coherent scattering domains and the sizes of the ferrite particles. The content of the fraction of particles in the superparamagnetic state decreases with increasing reaction time and completely disappears for the interaction time of 72 h, which is due to the coalescent growth of ferrite particles.

The increase in the molar concentration of iron-containing precursor during β-FeOOH synthesis by deposition method leads to the decrease in the average size of crystallites of the obtained material and growth of mesopores of small size (diameter <7nm), and at a precursor concentration of 0,1 M the size of the coherent scattering domains is 15-20 nm, and at 0,37 M is 5-6 nm, and at 0,55 M the material becomes X-ray amorphous. Changing the molar concentration of the precursor leads to the formation of particles of different morphology. According to low-temperature (77 K) nitrogen adsorption, the material obtained at a precursor concentration of 0,1 M is characterized by the presence of slit-like pores and nitrogen sorption inside micropores, capillary condensation processes inside mesopores and adsorption on the outer surface of nanoparticles. The nitrogen adsorption / desorption isotherm for the material obtained at a precursor concentration of 0,37 M is open, which is caused by the presence of cylindrical or slit-like mesopores with a narrowed surface yield. The highest molar concentration of the precursor (0,55 M) provides the formation of material with the presence of narrow slit-like mesopores in the presence of micropores. The increase in the molar concentration of the precursor causes an increase in the specific surface area of the samples in the range of 138-190 m^2/g. According to the TEM images, the material synthesized at a molar precursor concentration of 0,1 M is formed by ellipsoidal agglomerates with sizes of about 20x60 nm. Agglomeration is also observed for the material obtained at the highest concentration of precursor (0,55 M), while the size of the individual particles are much smaller and differ from each other. The average value of the precursor concentration (0,37 M) determines the formation of the material into individual particles with average sizes of 10-30 nm.

The obtained materials are characterized by frequency-activated polaron conductivity moreover the particles size decreasing leads to the increase in charge carriers scattering influence on defects in near-surface layer in contrast to electrical conductivity increasing as a result of the increase of β-FeOOH nonstoichiometry and Fe^{2+} ions concentration. The application of β-FeOOH with different crystallinity degrees a base for electrode composition demonstrated the increase in specific capacitance under the condition of agglomeration decreasing of β-FeOOH particles, which have the “core-shell”

structure. Moreover, the precursor concentration increasing leads to the increase in near-surface defective layer thickness. The thickness of near-surface layer doesn't depend on iron-containing component morphology for β-FeOOH/carbon nanotubes composite materials. The maximum value of specific capacitance for an electrode based on β-FeOOH is 84 F/g (1 M Li_2SO_4 water solution as electrolyte). Formation of composites with nanotubes leads to decreasing the value of specific capacitance due to decrease in transport efficiency of charge carriers. It was found that for electrodes based on β-FeOOH materials of different morphology, the contribution of the electric double layer capacitance to the total capacitance of the material is 8, 19 and 11%. That is, the accumulation of charge occurs mainly due to Faraday redox reactions, as evidenced by weak redox peaks on cyclic voltammograms in the voltage range (-0,85 – -0,1) B. The charge-discharge reaction for β-FeOOH is written: $FeOOH+Li^{+}+e^{-}\leftrightarrow LiFeOOH$, where Fe (III) is converted to Fe (II) during discharge, and Fe (II) is reoxidized to Fe (III) during charge process. The value of diffusion coefficients of redox-active particles for electrodes based on β-FeOOH of different morphology is in the range $(1,0\text{-}3,0)\cdot 10^{-13}$ $cm^2\cdot s^{-1}$.

It was established that β-FeOOH / TiO_2, that obtained by the method of materials homogenization of β-FeOOH with different morphology and ultrafine TiO_2 (Degussa P25), composite materials demonstrate increased photocatalytic activity in photodegradation reaction of methylene blue dye compared to undoped titanium dioxide that can be explained by increase in the photogenerated current carriers lifetime as a result of electrons and holes separation by heterojunction field on the TiO_2 and β-FeOOH phase boundary. A model of methylene blue degradation with the participation of β-FeOOH / TiO_2 composites is proposed. Adsorption of the methylene blue molecule by the surface of the photocatalyst causes the formation of $MB^{\bullet+}$ cationic radicals. Reactions of formation of hydroxyl radicals through capture of a hole from the valence band TiO_2 are possible: $TiO_2\ (h^{+})+H_2O\rightarrow TiO_2+H^{+}+OH^{\bullet}$, and also formation of peroxide anions at capture of electrons from a conduction band β-FeOOH: $\beta\text{-}FeOOH(e^{-})+O_2\rightarrow\beta\text{-}FeOOH+O_2^{\bullet}$. The formed radicals effectively interact with methylene blue molecules, initiating their destruction.

The structural evolution during heat treatment (100-350 °C) and phase stability of the obtained by the method of hydrothermal synthesis ultrafine β-FeOOH was analyzed. According to X-ray diffraction analysis, the materials obtained by heat treatment of 100-300 °C are in the X-ray amorphous state. The material obtained by annealing at a temperature of 350 °C is a single-phase hematite α-Fe_2O_3 with an average size of the coherent scattering domains of 15,0 ± 1,5 nm. Analysis of such parameters of the Mesbauer spectra as quadrupole splitting Δ and isomeric shift δ indicates that the materials obtained at 250 and 300 °C are single-phase β-FeOOH. There was shown, that the usage of compatible hydrothermal method to obtain β-FeOOH / carbon nanotubes composite materials allows obtaining effective electrode material for hybrid capacitors with water electrolyte with increasing of the value of specific capacitance up to 87 F/g compared to 49 F/g for β-FeOOH without carbon component.

The results can be used in the selection of strategies for obtaining multifunctional composite nanomaterials based on oxide-hydroxide phases, primarily β-FeOOH, with power structures, adaptations for a particular field of practical use.

Keywords: iron oxide, iron oxide-hydroxide, carbon nanotubes, specific capacitance, photocatalyst, electrochemical capacitor.

Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Коцюбинський В.О., **Регуш Л.В**., Мокляк В.В. та ін. Структурні, магнітні та електричні властивості ультрадисперсної літій-залізної шпінелі синтезованої методом іонного обміну. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2014. V. 15, №1. P. 74-80.

2. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В., **Мохнацька Л.В.** Електрохімічні властивості нанодисперсного оксиду заліза у водних електролітах. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2016. V. 17, № 4. P. 493-497.

3. Груб'як А.Б., Коцюбинський В.О., **Мохнацька Л.В.** та ін. Синтез, структура та електрохімічні властивості ультрадисперсного аморфного β-FeOOH. *Хімія, фізика та технологія поверхні.* 2016. V. 7, № 3. P. 300-308.

4. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В., **Мохнацька Л.В.** Електрохімічні властивості мезопористого γ-Fe_2O_3, синтезованого цитратним золь-гель методом. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2016. V. 8, № 1. P. 01004-1-01004-5.

5. Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V., Hrubiak A.B., **Mohnatska L.V.**, Gasyuk M.I. The effect of precursors concentration on the structure and micromagnetic properties of ultrafine iron oxides obtained by sol-gel route. *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University.* 2016. V. 3, № 1. P. 38-45.

6. **Mokhnatska L.V.**, Kotsyubynsky V.O., Hrubiak A.B. et al. β - FeOOH: the influence of synthesis conditions on the morphological, magnetic and electrochemical properties. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2018. V. 10, № 3. P. 03029.

7. Kotsyubynsky V.O., Hrubiak A.B., Moklyak V.V., **Mohnatska L.V.**, Fedorchenko S.V. Synthesis and Properties of Mesoporous Maghemite. *Acta Physica Polonica A.* 2018. V. 133. P. 1035–1037.

Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

1. **Regush L.V.**, Kotsyubynsky V.O. Perspective cathode materials of lithium power source based on the lithium orthoferrite. *International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN- XIV)*: material of conf. (Yaremche, 10-25 May 2013). Yaremche, 2013 P. 576.

2. Kotsyubynsky V.O., A. Hrubiak A.B., Moklyak V.V., **Mokhnatska L.V.**, Fedorchenko S.V. Nanostructured γ-Fe_2O_3: Correlation between Physical Characteristic and Synthesis Conditions. International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2017*)*: material of conf. (Lviv, 19 May – 2 June 2017). Lviv, 2017 P. 204.

3. **Mokhnatska L.V.**, Kotsyubynsky V.O., Hrubiak A.B. Promising Electrode Material Based on Iron Oxide Hydroxide β-FeOOH. *International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI)*: material of conf. (Yaremche, 15-20 May 2017). Yaremche, 2017. P. 82.

4. **Mohnatska L.V.**, Hrubiak A.B., Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V. Ultrafine β-FeOOH: Synthesis, Optical and Magnetic Properties. *The 7th conference on functional and nanostructured materials (FNMA'17), The 7th international conference of physics of disordered systems (PDS'17)*: material of conf. (Lviv & Yaremche, 25-29 September 2017). Lviv & Yaremche, 2017. P. 105.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ……..... 17
ВСТУП…….....…….....……..... 18
РОЗДІЛ І. ОКСИД-ГІДРОКСИДИ ЗАЛІЗА: КРИСТАЛІЧНІ, МАГНІТНІ, ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ.…….…… 23
Вступ……...……...……..……. 23
1.1.Кристалічна структура β-FeOOH……...…… 19
1.2.Фазові переходи в системі Fe-O–H–Cl……..…….. 29
1.3.Зонна структура β-FeOOH…….…….…….. 31
1.4.Методи отримання β-FeOOH…….…….. 35
1.5.Контроль морфології β-FeOOH зміною параметрів синтезу…..……..... 43
1.6.Магнітні властивості β-FeOOH…….....……. 49
1.7.Електрохімічні дослідження β-FeOOH…….....……. 57
РОЗДІЛ ІІ. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ОТРИМАНИХ МАТЕРІАЛІВ……..... 63
2.1.Дослідження кристалічної мікроструктури матеріалів методом рентгеноструктурного аналізу…….…….... 63
2.2.Месбауерівська спектроскопія, як метод дослідженння магнітної мікроструктури оксидів та гідроксидів заліза…….……... 65
2.3.Особливості застосування методу адсорбційної порометрії при дослідженні морфологііїї ультрадисперсних матеріалів.……..... 68
2.4.Дослідження електрофізичних властивостей ультрадисперсних матеріалів методом імпедансної спектроскопії ……... 70
2.5.Аналіз фотокаталітичної активності з застосуванням оптичної спектроскопії у видимому діапазоні ……..……..…….. 71
2.6. Особливості дослідження електрохімічних властивостей оксидів та гідроксидів заліза.…….…….... 73
РОЗДІЛ ІІІ. СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ, МАГНІТНІ ТА ЕЛЕКТРО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДІВ І ГІДРОКСИДІВ ЗАЛІЗА, ОТ-РИМАНИХ МЕТОДАМИ ОСАДЖЕННЯ ТА ІОННОГО ОБМІНУ..... 75
Вступ…….…... 75

3.1.Ультрадисперсні оксиди та оксид-гідроксиди заліза, отримані методом осадження (S-серія) ……..……. 75

3.1.1. Аналіз впливу pH реакційного середовища на структуроутворення оксидів та оксид-гідроксидів заліза ……..... 75

3.1.2. Синтез ультрадисперсних β-FeOOH та Fe_3O_4 методом осадження.... 79

3.1.3. Структурні та морфологічні характеристики матеріалів S- серії..... 80

3.1.4. Магнітна мікроструктура матеріалів S-серії (месбауерівські дослідження) ……..... 82

3.1.5. Електрофізичні властивості матеріалів S-серії ……..... 86

3.1.6. Дослідження матеріалів S-серії методом оптичної спектроскопії..... 99

3.1.7. Електрохімічні властивості β-FeOOH та Fe_3O_4, отриманих методом осадження та композитів Fe_3O_4/ вуглецеві нанотрубки…… 102

3.2.Застосування β-FeOOH при отриманні фериту літію методом іонного обміну (M-серія) ……..…….. 110

3.2.1. Синтез $LiFe_5O_8$ методом іонного обміну……..…….. 110

3.2.2. Кристалічна структура літій-залізної шпінелі $LiFe_5O_8$…… 111

3.2.3. Залежність морфологічних характеристик літій-залізної шпінелі від умов реакції іонного обміну……..……... 112

3.2.4. Магнітна мікроструктура фериту літію, отриманого методом іонного обміну ……..……. 113

3.2.5. Влив умов синтезу на електрофізичні властивості фериту літію 117

РОЗДІЛ IV. ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА СТРУКТУРУ, МОРФОЛОГІЮ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ β-FeOOH ТА КОМПОЗИТІВ β-FeOOH / ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ……..... 120

Вступ……..……..……... 120

4.1. Структурно-морфлогічні, електрофізичні та електрохімічні властивості 120

β-FeOOH, отриманого методом осадження за умови варіації молярної концентрації прекурсорів (F-серія) …….……

4.1.1. Синтез β-FeOOH при різних значеннях молярної концентрації прекурсорів…….…… 120

4.1.2.Рентгеноструктурні дослідження матеріалів F-серії……..... 122

4.1.3. Дослідження морфології β-FeOOH та композитів β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки методом адсорбційної порометрії…….……... 122

4.1.4. Вплив умов синтезу на магнітну мікроструктуру β-FeOOH та композитів β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки…….……..... 129

4.1.5.Оптичні властивості оксид-гідроксидів заліза, отриманих методом осадження при різних значеннях молярної концентрації прекурсорів..... 133

4.1.6. Електрофізичні властивості β-FeOOH та композитів β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки…….……. 135

4.1.7.Вплив морфологічних та електрофізичних властивостей β-FeOOH та композитів β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки на ефективність їх застосування в якості електродного матеріалу гібридних суперконденсаторів 139

4.2. Отримання, магнітна мікроструктура, оптичні властивості та фотокаталітична активніть композитів β-FeOOH / TiO_2……..... 144

4.3. β-FeOOH та композити β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки, отримані гідротермальним методом (K-серія)..... 163

4.3.1. Вплив умов термообробки на кристалічну та магнітну мікроструктуру β-FeOOH, отриманого гідротермальним способом..... 165

4.3.2. Електрохімічні властивості β-FeOOH та композитів β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки, отриманих гідротермальним способом 168

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ……..... 171

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ……..... 173

ДОДАТКИ……..... 197

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ОКР – область когерентного розсіювання;

FWHM – повна ширина на половині максимуму;

ПЕШ – подвійний електричний шар;

NHE – стандартний водневий електрод;

ЦВА – циклічна вольтамперометрія;

БЕТ – метод Брунауера-Еммета-Теллера;

DFT – теорія функціоналу густини;

NLDFT – нелінійна теорія функціоналу густини;

BJH – метод Барретта Джойнера Халенда;

ADWP – модель подвійної асиметричної потенціальної ями;

TEM – трансмісійна електронна мікроскопія;

SEM – скануюча електронна спектроскопія;

EXAFS – протяжна тонка структура рентгенівського спектра поглинання;

ТГ – термогравіметричний аналіз;

УФ – ультрафіолетове випромінювання;

DOS – густина станів;

TDOS –загальна густина станів;

PDOS – часткова густина станів;

PVDF – полівініліден фторид;

MWNT – багатошарові вуглецеві нанотрубки;

МБ – метиленовий блакитний барвник;

CNTs – вуглецеві нанотрубки;

GNS – графенові нанолисти.

ВСТУП

Актуальність теми. Встановлення загальних закономірностей функціонування електрохімічних систем є перспективним завданням з точки зору науки та практики, причому на сьогодні особлива увага зосереджена на пошуку нових і модифікації існуючих електродних матеріалів, що могли б забезпечити високі ємнісні та енергетичні характеристики пристроїв накопичення енергії. Зокрема, збільшення густини потужності для сучасних суперконденсаторів ведеться в напрямку підвищення ефективності обох типів механізмів накопичення заряду – через формування подвійного електричного шару (ПЕШ) на межі розділу електрод / електроліт та використання фарадеївських процесів, зумовлених електросорбцією та поверхневими окисно-відновними реакціями. Така стратегія передбачає цілеспрямований пошук нових електродних матеріалів з передбачуваним набором функціональних характеристик, причому їх успішне використання визначатиметься вдалим поєднанням структурно-морфологічних (збільшення питомої площі поверхні межі розділу електрод / електроліт веде до збільшення густини енергії за рахунок росту ємності ПЕШ і можливості перебігу поверхневих редокс-реакцій) та електрофізичних (висока електропровідність дозволяє підвищити ефективність транспорту носіїв струму, що веде до збільшення питомої ємності) властивостей матеріалу. Важливою умовою можливості практичного застосування електродних матеріалів електрохімічних конденсаторів стає зниження технологічної вартості при одночасному застосуванні екологічно безпечних матеріалів, що робить пріоритетним використання водних електролітів. Узагальнюючи, можна стверджувати, що першочерговим на сьогодні напрямком наукового пошуку ефективних електродних матеріалів є використання ультрадисперсних оксид-гідроксидів та оксидів перехідних металів, зокрема в складі композитів з вуглецевими наноматеріалами різного типу, в тому числі з вуглецевими нанотрубками. Варто відзначити, що такі матеріали мають значні перспективи і в інших галузях, зокрема, як компоненти композитних фотокаталітичних систем.

Незважаючи на зацікавленість тематикою, в літературі відсутні цілісні дослідження можливостей застосування оксид-гідроксидів та оксидів заліза, а також

їх композитів з вуглецевими наноматеріалами, в якості основи електродів гібридних електрохімічних конденсаторів з використанням саме водних електролітів. Існуючі фрагментарні роботи не дозволяють отримати повну картину взаємозв'язків між параметрами синтезу, структурно-морфологічними, фотокаталітичними і електрохімічними властивостями, що ускладнює виконня цілеспрямованого наукового пошуку результатів, що можна практично застосувати.

Таким чином, **актуальним** стає застосування комплексного підходу, що дозволить виявити загальні закономірності впливу параметрів синтезу, структурних особливостей, морфології та стану поверхні, електрофізичних та електрохімічних властивостей композитних систем на основі ультрадисперсних оксид-гідроксидів та оксидів заліза і вуглецевих наноматеріалів на ефективність їх застосування в якості основи електродної композиції для електрохімічних суперконденсаторів, що і стало основним предметом дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною системних наукових досліджень лабораторій кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», зокрема деякі її результати отримані при виконанні завдань проекту "Електродні матеріали для суперконденсаторів на основі нанокомпозитів вуглець/сульфіди чи оксиди металів" (№ 0116U006805) в рамках діяльності центру «Наноматеріали в пристроях накопичення та генерації електричної енергії» (проект CRDF/USAID (UKX 2-9200-IF-08).

Об'єкт дослідження – механізми формування наноструктурованих оксидів та оксид-гідроксидів заліза, а також композитів на основі цих сполук і вуглецевих нанотрубок, електричні і структурно-морфологічні властивості яких, оптимізовані для застосування цих матеріалів як основи електродної композиції електрохімічних конденсаторів.

Предметом дослідження є взаємозв'язок між умовами синтезу, структурними, електрофізичними та електрохімічними властивостями нанодисперсних оксидів та оксид-гідроксидів заліза, а також композитів на основі цих сполук і вуглецевих

наносистем, та ємнісними параметрами електрохімічних накопичувачів енергії на основі цих матеріалів.

Мета і завдання дослідження: з'ясування закономірностей впливу структури, морфології, електрофізичних та фотокаталітичних властивостей оксидів та оксид-гідроксидів заліза, а також їх композитів з вуглецевиминанотрубками, на перебіг окисно-відновних реакцій в електрохімічних системах з водним електролітом на основі цих матеріалів. Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

– проаналізувати умови нуклеації оксид-гідроксидних фаз заліза з позицій теорії часткового заряду та експериментально перевірити отримані результати при синтезі методом осадження;

– з'ясувати вплив концентрації залізовмісного прекурсору на структурні, морфологічні, оптичні, магнітні властивості ультрадисперсного β-FeOOH, отриманого методом осадження та гідротермальним способом;

– дослідити вплив вмісту β-FeOOH в композитах на основі β-FeOOH / TiO_2 на їх магнітні, оптичні та фотокаталітичні властивості;

– побудувати моделі частотнозалежної електропровідності оксид-гідроксидів заліза;

– побудувати моделі деградації метиленового блакитного барвника при дії ультрафіолетового випромінювання за участі фотокаталізатора на основі композитів β-FeOOH / TiO_2;

– вивчити механізм накопиченя заряду в електрохімічних системах з електродами на основі оксид-гідроксидів заліза та визначити вклад ємності ПЕШ в загальну ємність;

– сформувати електрохімічні системи, де в якості електродної композиції робочого електроду використати отримані матеріали, та дослідити їх ємнісні харатеристики.

Методи дослідження: для розв'язання поставлених задач застосовувався ряд взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методів досліджень: рентгеноструктурний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, низькотемпературна адсорбційна

порометрія, вольтамперометрія, імпедансна спектроскопія, месбауерівська спектроскопія, методи математичної обробки експериментальних результатів.

Наукова новизна одержаних результатів

1. Обгрунтовано на основі теорії часткового заряду таекспериментально перевірено методикуотримання нанодисперснихβ-FeOOH та Fe_3O_4 з питомою площею поверхні >100 $м^2$/г з частинками в суперпарамагнітному стані.

2. Вперше виявлено та проаналізовано суперлінійну поведінку частотних залежностей електропровідності β-FeOOH та Fe_3O_4 в температурному діапазоні 20-150^oC.

3. Вперше досліджено можливість застосування композитів на основі β-FeOOH різної морфології та багатошарових вуглецевих нанотрубок як електродного матеріалу для суперконденсаторів з водним електролітом.

4. Запропоновано та експериментально реалізовано отримання нанодисперсної літій-залізної шпінелі методом іонного обмінуз використанням β-FeOOH як вихідного прекурсора, перевагою якого є можливість забезпечення перебігу реакції при температурах 80-90^oC.

5. Здійснено дослідження впливу молярної концентрації залізовмісного прекурсору на структурно-морфологічні, електрофізичні та електрохімічні властивості β-FeOOH, отриманого методом осадження.

6. Досліджено фотокаталітичні властивостінанокомпозитів β-FeOOH / TiO_2 та запропоновано механізм деградації метиленового блакитного при дії ультрафіолетового випромінювання з фотокаталізатором на основі композитів β-FeOOH / TiO_2.

7. Реалізовано гідротермальнийсинтез β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки, та показано, що такий варіант отримання композитного матеріалу має переваги над механічною гомогенізацією з точки зору підвищення ємнісних характеристик електродних систем для суперконденсаторів з водним електролітом.

Практичне значення одержаних результатів. В роботі запропонованота науково обгрунтовано нові підходи до отримання технологічно низьковартісних та екологічних електродних матеріалів на основі оксид-гідроскидів та оксидів заліза для

пристроїв накопичення електричної енергії (гібридних електролітичних конденсаторів з водним електролітом).

Особистий внесок здобувача. Внесок дисертанта полягає у плануванні методів дослідження та виборі способів для вирішення поставлених завдань [197, 207, 209, 212, 213, 229, 242, 244, 245, 250, 251]; отриманні та модифікації вихідних матеріалів [197, 207, 209, 212, 213, 229, 242, 244, 245, 250, 251]; проведенні імпедансних досліджень та інтерпретації отриманих результатів [197]; дослідженні експлуатаційних характеристик електрохімічних систем, сформованих на основі оксидів та оксид-гідроксидів заліза [197, 207, 209, 212, 213, 229, 242, 244, 245, 250, 251], написанні та оформленні публікацій [197, 207, 209, 212, 213, 229, 242, 244, 245, 250, 251].

Апробація результатів досліджень. Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на профільних конференціях: XIV International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN- XIV) (Yaremche, Ukraine, 2013); International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2017) (Lviv, Ukraine, 2017); XVI International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI): material of conf. (Yaremche, Ukraine, 2017), The 7th conference on functional and nanostructured materials (FNMA'17), The 7th international conference of physics of disordered systems (PDS'17). (Lviv & Yaremche, Ukraine, 2017).

Публікації. Основні результати дисертації викладені у 11 наукових працях, з них 7 статей опубліковано у фахових наукових журналах, 3 з яких – у наукових фахових виданнях, які включені до міжнародної наукометричної бази даних Scopus, 4 тези доповідей наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаних джерел, який містить 251 найменування. Робота викладена на 198 сторінках друкованого тексту, ілюстрована 151 рисунком і 13 таблицями.

РОЗДІЛ І. ОКСИД-ГІДРОКСИДИ ЗАЛІЗА: КРИСТАЛІЧНІ, МАГНІТНІ, ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Вступ

З розвитком нанотехнологій оксид-гідроксиди заліза знаходять нові варіанти практичного застосування для різних галузей промисловості: в якості електродних матеріалів електрохімічних джерел живлення, зокрема гібридних суперконденсаторів, для виготовлення магнітних рідин, матеріалів для газових сенсорів, фотокаталізаторів. Ефективне застосування матеріалу, в першу чергу, визначається його морфологічними особливостями і електронною структурою, кристалічною та магнітною структурою. Актуальним є питання вибору науково-обгрунтованих методів отримання матеріалів з наперед заданими властивостями.

На сьогодні багато досліджень гібридних суперконденсаторів спрямовані на збільшення потужності та густини енергії, а також на зменшення витрат на виготовлення за умови використання екологічно чистих матеріалів. Перспективним матеріалом для застосування в якості основи електродної композиції електрохімічних джерел живлення є β-FeOOH. Тунельна структура β-FeOOH робить його цікавим матеріалом для багатьох областей застосування: як електродний матеріал [1], каталізатор, іонообмінний матеріал та адсорбент [2, 3, 4].

1.1. Кристалічна структура β-FeOOH

Відмінності у структурі оксидів заліза пов’язані з різними механізмами заповнення катіонами порожнин аніонної підґратки та, меншою мірою, зі зміною аніонного упорядкування. При аналізі кристалічної структури оксид-гідроксидів заліза можна виділити два підходи. Перший базується на уявленнях про щільне розташування аніонних шарів [5], а другий передбачає використання в якості структурних одиниць октаедрів $[FeO_6]$ чи $FeO_3(OH)_3$, утворених центральним катіоном та його ближнім аніонним оточенням (рис. 1.1.1), просторово об’єднаних різними способами [6].

Величина міжатомних відстаней Fe-Fe та Fe-O залежить від способу об'єднання октаедрів, зокрема при об'єднанні октаедрів вершинами ці величини будуть найдовшими, а у випадку об'єднання гранями – найкоротшими (рис. 1.1.2).

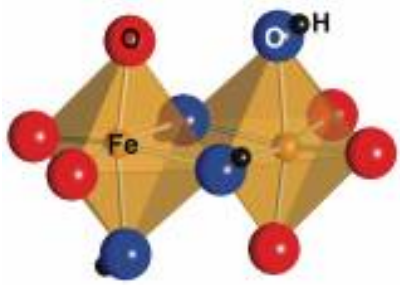


Рис. 1.1.1. Модель об'єднання октаедрів $FeO_3(OH)_3$ в структурі β-FeOOH [5].

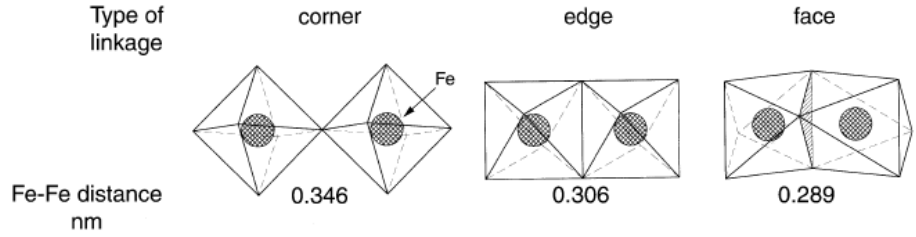


Рис. 1.1.2. Типи об'єднання октаедрів для оксидів заліза Fe(III) та Fe-Fe відстані [7].

Структуру β-FeOOH, як одного з оксид-гідроксидів, типово представляють у вигляді об'єднань октаедрів $[FeO_6]$. Для β-FeOOH (рис. 1.1.3.) у випадку об'єднання октаедрів $[FeO_6]$ гранями міжатомна відстань Fe-Fe рівна 0,303 нм, а у випадку об'єднання ребрами – 0,334 нм та вершинами – 0,366 нм. Структурні одиниці і відстані Fe-Fe для β-FeOOH і відповідні функції радіального розподілу, отримані на основі аналізу EXAFS спектрів, зображено на рис. 1.1.3. Перший пік в радіальному розподілі відповідає ближньому кисневому оточенню атома Fe, другий і третій пік – атомам Fe в першій та другій координаційних сферах [8].

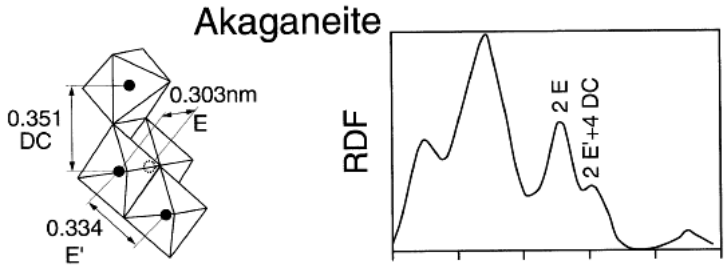


Рис. 1.1.3. Різні типи об'єднання октаедрів для акаганіту з Fe-Fe відстанями та функція радіального розподілу, отримана EXAFS спектроскопією [8].

Елементарна комірка β-FeOOH містить 8 формульних одиниць. β-FeOOH характеризується тунельним типом структури (рис. 1.1.4) [5]. Тунелі утворюються

октаедрами [FeO_6], об'єднаних спільними краями з формуванням об'ємоцентрованої кубічної гратки. Діаметр тунелів лежить в діапазоні 0,21-0,24 нм, вони орієнтуються паралельно до b-осі симетрії четвертого порядку та обмежені кристалографічною площиною (110) [9]. В центрах каналів присутні іони хлору Cl, які звязані водневими звязками з сусідніми OH групами.

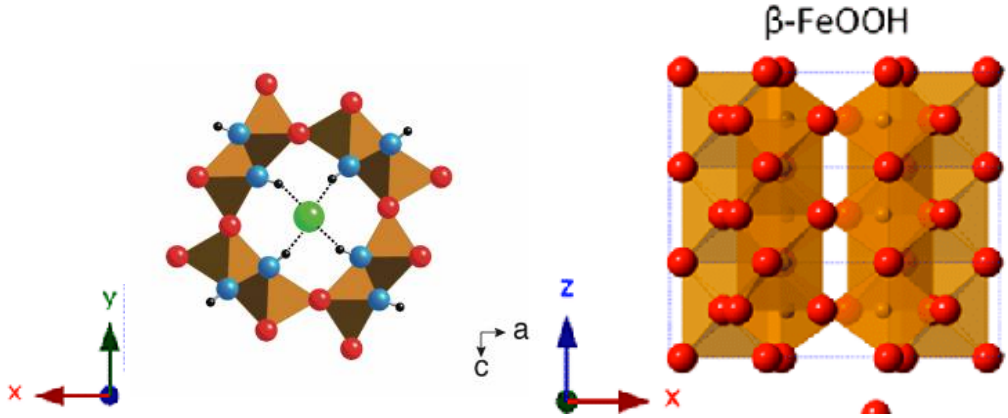


Рис. 1.1.4. Кристалічна структура β-FeOOH (Fe=коричневий; O=червоний; O(H)=синій; H=чорний; водневий зв'язок=чорна пунктирна лінія) [9].

Водневі зв'язки в структурі β-FeOOH є слабкими, мінімальна довжина водневого зв'язку становить 0,285 нм, припускаючи, що OH групи майже вільні [10]. Авторами [9] зазначається, що довжина OH зв'язку становить 0,93-1,01нм. Енергія активації для водневого обміну для β-FeOOH становить 97 Дж/моль [10].

β-FeOOH можна отримувати як в кристалічній [11, 12], так і в аморфній формах [13]. Незважаючи на значну кількість наукових досліджень, до сьогодні відсутня загальноприйнята ідентифікація кристалічної структури β-FeOOH, зокрема стосовно вибору сингонії кристалічної гратки. В загальному, виділяють два типи кристалічного впорядкування: моноклінну та тетрагональну типи структур. Основним фактором, який вливає на тип сруктури є умови синтезу. Зокрема, у роботах [14, 15] авторами пропонується ідентифікація структури β-FeOOH в тетрагональній сингонії з просторовою групою симетрії I4/m з параметрами a=1,0нм та c=0,3023 нм.

Авторами [16, 17, 18] встановлено, що об'ємні матеріали β-FeOOH характеризуються тетрагональною структурою, проте при зменшенні розміру

частинок елементарна комірка спотворюється і більше не може бути описана як тетрагональна, та може вважатися близькою до моноклінної. Найбільш ймовірною причиною такої зміни сингонії є збільшення поверхневої енергії зі зменшенням розміру частинок.

Типова рентгенограма β-FeOOH з тетрагональним типом структурного впорядкування зображена на рис. 1.1.5 [18]. Густина матеріалу становить 3,52 г/см^3 [19].

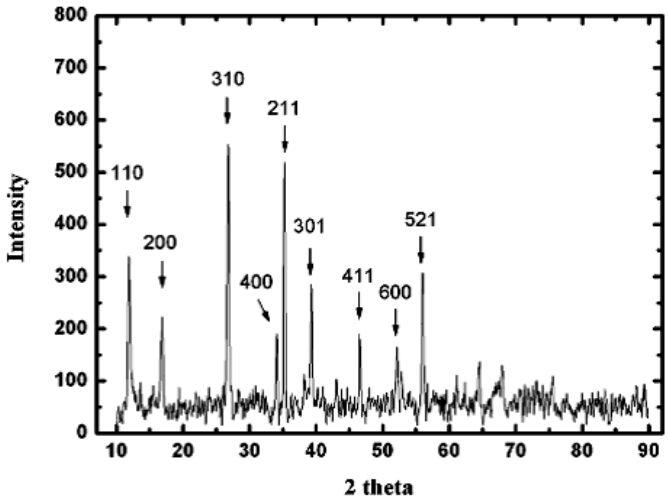


Рис. 1.1.5. Рентгенограма β-FeOOH в тетрагональній фазі [18].

У роботах [9, 20, 21] описується β-FeOOH з моноклінною сингонією з групою симетрії I2/m. Параметри елементарної комірки: a=1,056 нм; b=0,3031 нм; c=1,0483 нм; β=90,63^o з щільним пакуванням аніонів bcc [5].

Використовуючи рентгеноструктурний аналіз авторами [22], здійснювався пошук позицій атома H та уточнення кристалічної структури β-FeOOH (рис. 1.1.6). Атом H знаходиться поблизу атомів O в середині тунелю β-FeOOH. OH групи орієнтуються в напрямку до атома Cl. Між атомами O та Cl утворюються слабкі водневі зв'язки. Положення Cl ідентифікується поблизу центру призми, визначеної вісьмома атомами гідрогену H. Атоми Cl заповнюють ~ 2/3 тунельних ділянок. При застосуванні в якості прекурсору тривалентного хлориду заліза, атоми Cl виступають стабілізуючим фактором структури β-FeOOH [23]. Концентрація іонів Cl^- в межах від 2 до 7 ат. %; відповідає їх присутності в 2/3 тунелів.

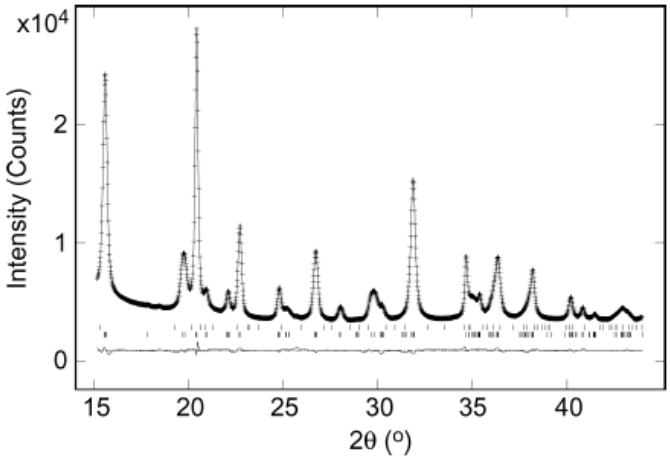


Рис. 1.1.6. Дифрактограма β-FeOOH [22].

Розподіл електронної густини, розрахований за даними дифракції нейтронів, дозволяє визначити положення атомів H, H1 і H2, O1 і O3 відповідно (рис. 1.1.7). Водень знаходиться в ОН групах, де повністю зайняті водневі ділянки (H1 і H3), розміщується в каналах, утворюючи водневі зв'язки з хлором. Частково зайняті ділянки (H2 і H4) знаходяться уздовж країв октаедрів формуючи водневі зв'язки з киснем. Структуру кристала можна записати в цьому випадку як: $FeO_{0.833}(OH)_{1.167}Cl_{0.167}$ [24]. Термічна обробка (≤175 °C) і дегідратація не змінюють кристалічну структуру. Втрати води (5%), зареєстровані нижче 230 °C в аналізі ТГ, повністю пов'язані з адсорбованою водою. Встановлено, що за цих умов середній розмір кристалітів не перевищує близько 10 елементарних комірок кристалічної гратки β-FeOOH у напрямку осей *a* та *c* [24]. Зазначається, що іони хлору можуть бути видалена зі структри β-FeOOH. Ймовірність присутності в тунелях молекулярної води незначна [9].

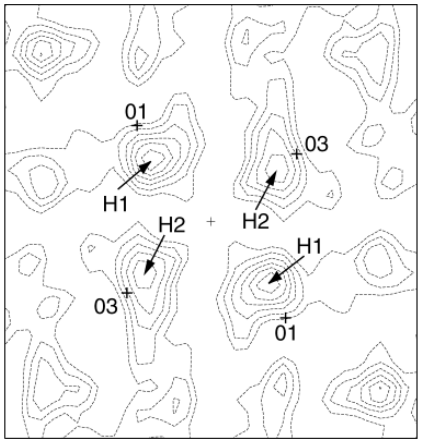


Рис. 1.1.7. Розподіл електронної густини для структури β-FeOOH (площина (100))[24].

Термообробка β-FeOOH при температурах вище 200 °C викликає часткову втрату ОН груп. Ймовірно це є причиною зменшення параметрів c і b (рис. 1.1.8) та збільшення кута β. Зменшення кількості H-атомів в структурі β-FeOOH, призводить до скорочення відстані Fe-O, через коротшу довжину зв'язку Fe-O напроти Fe-OH [22].

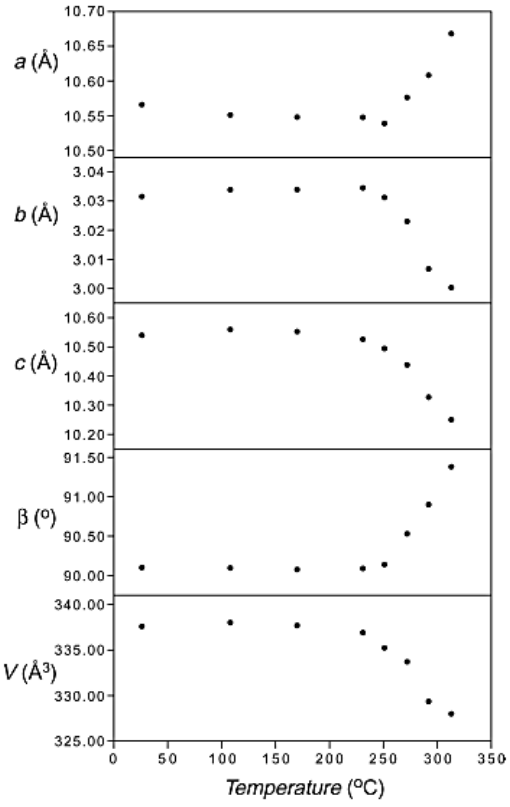


Рис. 1.1.8. Діаграми залежності параметрів елементарної комірки акаганіту від температури [22].

Структурні властивості β-FeOOH зумовлюються характеристиками водневого зв'язку, які визначатимуть фазові перетворення, зокрема дегідратацію та дегідроксилювання. Криві програмованого термічного дегідроксилювання (TPD) та криві термогравіметричного аналізу (TGA) (рис. 1.1.9) добре корелюють, що підтверджує роль дегідроксилювання/дегідратації у фазовій трансформації. β-FeOOH трансформується в гематит (α-Fe_2O_3).

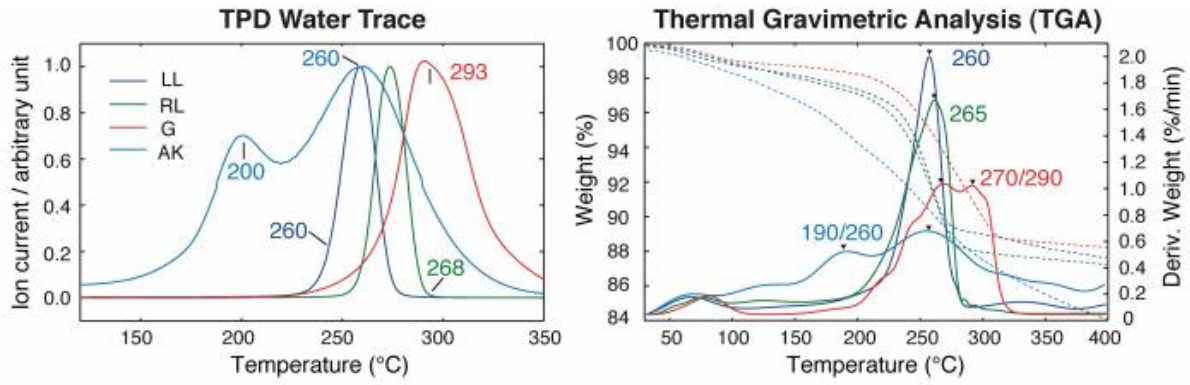


Рис. 1.1.9. TPD криві оксид-гідроксидів заліза FeOOH в температурному діапазоні від 150 до 350 °C та TGA криві втрати маси (штрихові лінії), та їх похідні (суцільні лінії внизу) (блакитним позначені криві β-FeOOH) [25].

Трансформація передбачає вивільнення чотирьох молекул H_2O на елементарну комірку і атома Cl [25]. Реакція трансформації для однієї елементарної комірки β-FeOOH запишеться [22]: 8β-FeOOH→4α-Fe_2O_3+4H_2O.

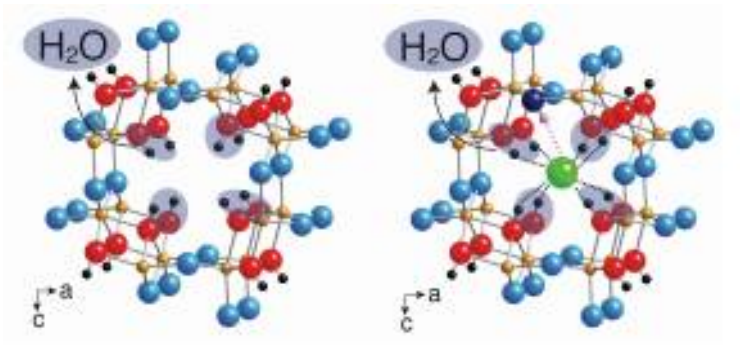


Рис. 1.1.10. Схематичні зображення процесів десорбції води з температурним впливом у частинках β-FeOOH враховуючи два типи канальних структур акаганіту. (Fe = коричневий; O = червоний; O (H) = синій; H = чорний; Cl = зелений.).

Піки на кривих програмованого термічного дегідроксилювання (рис. 1.1.9.) при температурах 200 та 260˚C свідчать про наявність двох різних типів об'ємних гідроксильних груп, що беруть участь у цьому

процесі, а саме тих, які утворюють водневі зв'язки з об'ємними хлорид-іонами та тих, що ізольовані (рис. 1.1.10) [5].

Припускається, що ці дві групи повинні бути пов'язані із значно різними енергіями стрибків протонів, тим самим сприяючи широкому діапазону температур дегідроксилювання [26].

1.2. Фазові переходи в системі Fe-O–H–Cl

В системі Fe-O–H–Cl існує кілька варіантів фазових переходів, наприклад FeOCl, α-FeOOH (гетит) і α-Fe_2O_3 (гематит). Гематит є термодинамічно найбільш стійкою з цих фаз, не містить хлору і має низький питомий об'єм [24]. Значна кількість робіт присвячена вивченню фазових перетворень β-FeOOH в гематит. Зокрема, авторами [22] зазначається, що трансформація відбулась у діапазоні температур від 290 до 310 °C, що підтверджується даними рентгенівської спектроскопії (рис. 1.2.1, а). Зниження інтенсивності піків дифрактограми при температурах вищих 200°C зумовлене руйнуванням частини β-FeOOH, що є наслідком дегідроксилювання/дегідратації ОН груп з β-FeOOH, як зазначалось вище. В роботі [24] повідомляється, що фазова трансформація β-FeOOH в α-Fe_2O_3 відбувається в температурних межах 200°C–250°C, що підтверджується ренгенограмою (рис. 1.2.1, б).

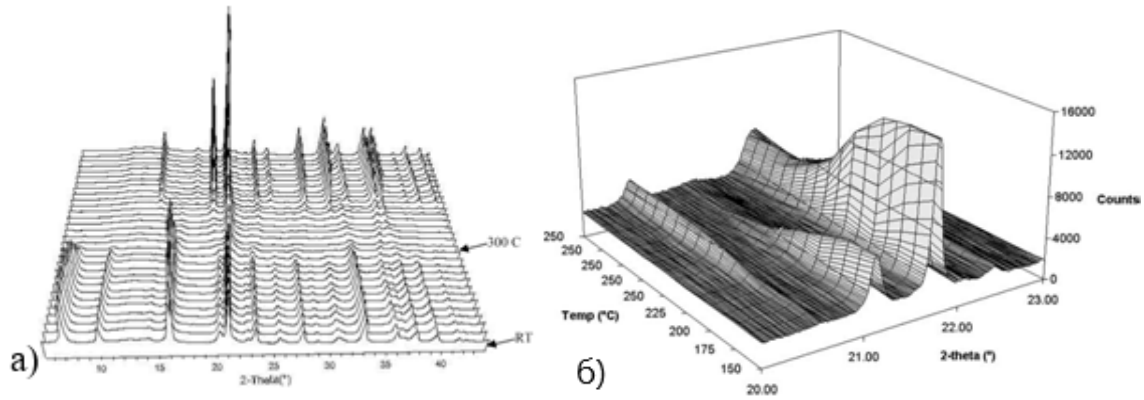


Рис. 1.2.1. Рентгенограми фазового перетворення β-FeOOH в гематит α-Fe_2O_3 при температурі від 26 до 800 °C (а) [22]; при температурі від 150 до 250 °C (б) [24].

У роботі [27] вивчали гідротермальний ріст нано-стержнів β-FeOOH та їх трансформацію в мікророзмірні частинки гематиту (α-Fe_2O_3) веретеноподібної форми. Матеріали отримувалися при постійній температурі гідролізу 100 °C. Параметром, який визначав фазовий перехід, був час гідролізу. Зазначається, що фазу гематиту стає можливо виявити вже після 56 год старіння. ТЕМ зображення матеріалів (рис. 1.2.2, а) демонструють два типи часток з різними морфологіями: стрижні β-FeOOH та більші за розміром частинки гематиту (не менше ніж 15x150 нм) веретеноподібної форми. ТЕМ зображення також виявили присутність дуже малих частинок з близькою до сферичної формою та розмірами ≤5 нм (обведені на рис. 1.2.2, б).

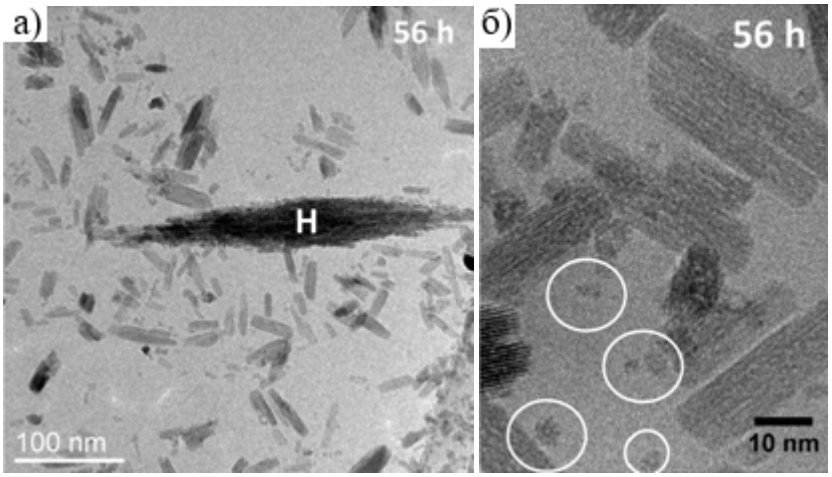


Рис. 1.2.2. ТЕМ зображення, що демонструє наявність частинок акаганіту та веретеноподібні частинки гематиту (H) (а); ТЕМ зображення високої роздільної здатності акаганітових наностержнів. Білі круги вказують на малі частинки β-FeOOH (б) [27].

Формування частинок гематиту відбувається за рахунок агрегації стержневидних частинок β-FeOOH, агрегатація яких продовжується доти, поки отримані частинки не досягнуть розміру, при якому перехід в гематит стає енергетично вигідним. Розмірно-залежні фазові перетворення часто зустрічаються в оксидних системах заліза [28]. Гематит α-Fe_2O_3 характеризується відносно вищою енергією Гібса в порівняння з β-FeOOH, тому трансформація з β-FeOOH в гематит шляхом дегідратації та перебудови структури термодинамічно сприятлива лише для великих частинок (площа поверхні <2000 $м^2$/моль і розмір частинок >4 нм) [28]. Однак спостерігаються відносно великі частинки β-FeOOH, з розмірами, що перевищують цю межу, для яких не фіксується фазової трансформації. Такі

частинки будуть метастабільними, і чітко існує великий енергетичний бар'єр щодо їх зневоднення та перекристалізації.

Пропонується наступна схема фазового перетворення β-FeOOH в гематит (рис. 1.2.3), де частинки β-FeOOH (I) агрегують, вирівнюють (II) і згодом об'днуються шляхом коалесценції для утворення кристалу (III). Веретеноподібні частинки гематиту ростуть більш швидкими темпами через агрегацію частинок β-FeOOH (IV) з подальшим фазовим перетворення β-FeOOH в Fe_2O_3 (V).

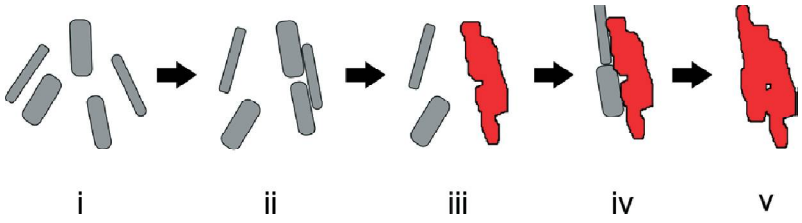


Рис. 1.2.3. Модель фазової трансформації β-FeOOH → Fe_2O_3 [28].

1.3. Зонна структура β-FeOOH

Для опису та прогнозування електричних, оптичних (зокрема, ширина забороненої зони) та магнітних властивостей β-FeOOH, потрібно володіти інформацією про його зонну структуру.

Електронна структура об'ємного β-FeOOH

Авторами [29] досліджено зонну структуру β-FeOOH. Форму першої зони Бріллюена (рис. 1.3.1, б) розраховано на основі даних структури I2/м [22].

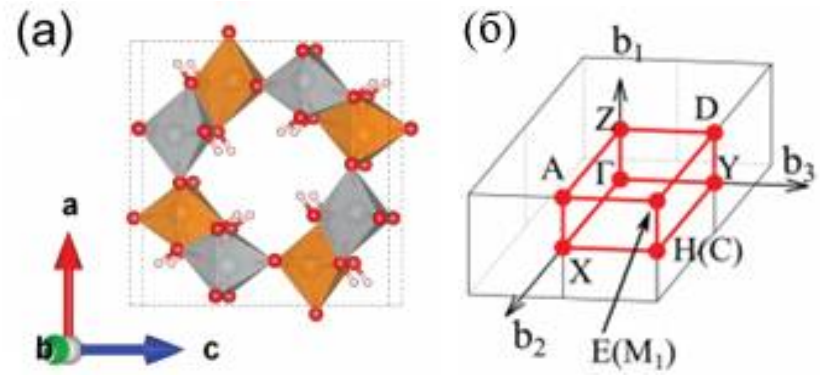


Рис. 1.3.1. Розрахована елементарна комріка (а) та відповідна їй перша зона Бріллюена для β-FeOOH (б) [22].

Відповідно до розрахунків, електронна взаємодія навколо структурних тунелів майже відсутня (площина, нормальна до осі тунелю, рис. 1.3.1, а), оскільки зона

(смуга) майже не демонструє дисперсії вздовж ліній Г–Y та Г–Z у оберненому просторі (рис. 1.3.2, б). З іншого боку, валентні зони демонструють більшу дисперсію вздовж лінії Г–X. Водночас, точка X знаходиться на відстані половини зворотного вектора $\mathbf{b_2}$ (рис. 1.3.1, б). Ці смуги вказують на те, що електронні взаємодії в основному існують уздовж тунельної структури. Об'ємний β-FeOOH володіє шириною забороненої зони боизько 1,74 еВ [29].

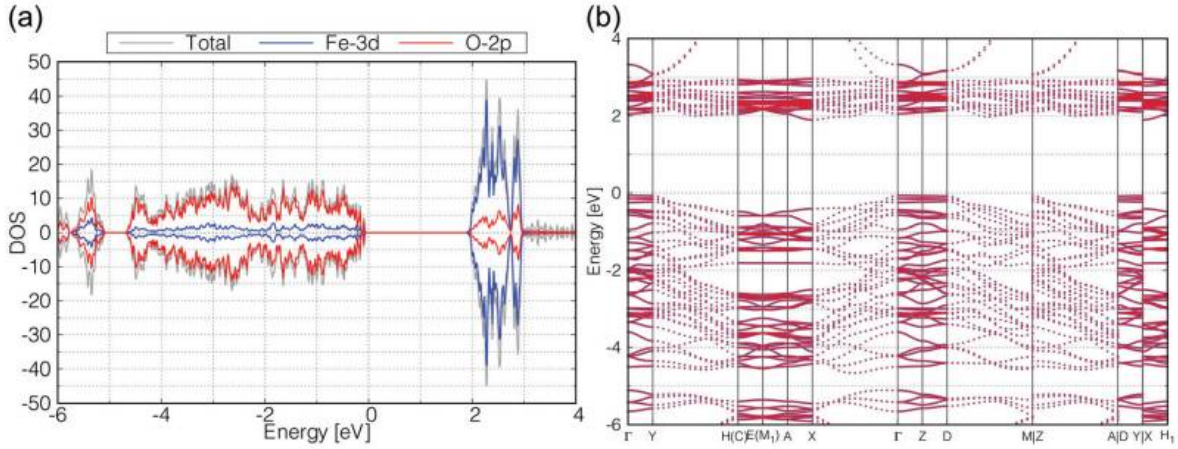


Рис. 1.3.2. Розрахована загальна густина станів DOS (сірий), та часткова DOS Fe(3d) (синій) та O(2p) (червоний) (а) та зонна структура β-FeOOH для об'ємного матеріалу (б) [29].

Зонну структуру β-FeOOH також описано авторами [30]. Крива загальної густини станів (TDOS) β-FeOOH демонструє зміни ширини забороненої зони в області навколо E_f (рівень Фермі, 0 еВ) (рис. 1.3.3, а), що свідчить про типові напівпровідникові властивості матеріалу [31]. Після введення додаткових іонів F^-, Cl^- і Br^-) в структуру β-FeOOH, краї валентної зони зміщуються ближче до E_f, що передбачає збільшення ймовірності електронних переходів до зони провідності та, як наслідок, ріст електропровідності. Вплив впровадження іонів на електропровідність було додатково проаналізовано шляхом аналізу часткової густини станів (PDOS) (рис. 1.3.3, б). Криві DOS для β-FeOOH формуються з O(2p) і Fe(3d)-станів [31], розрахункова ширина забороненої зони 2,15еВ. Вплив домішкових йонів на зонну структуру β-FeOOH зумовлюється гібридизацією 2p-

орбіталей та передбачає збільшення концентрації електронів у валентній зоні, що призводить до зменшення ширини забороненої зони.

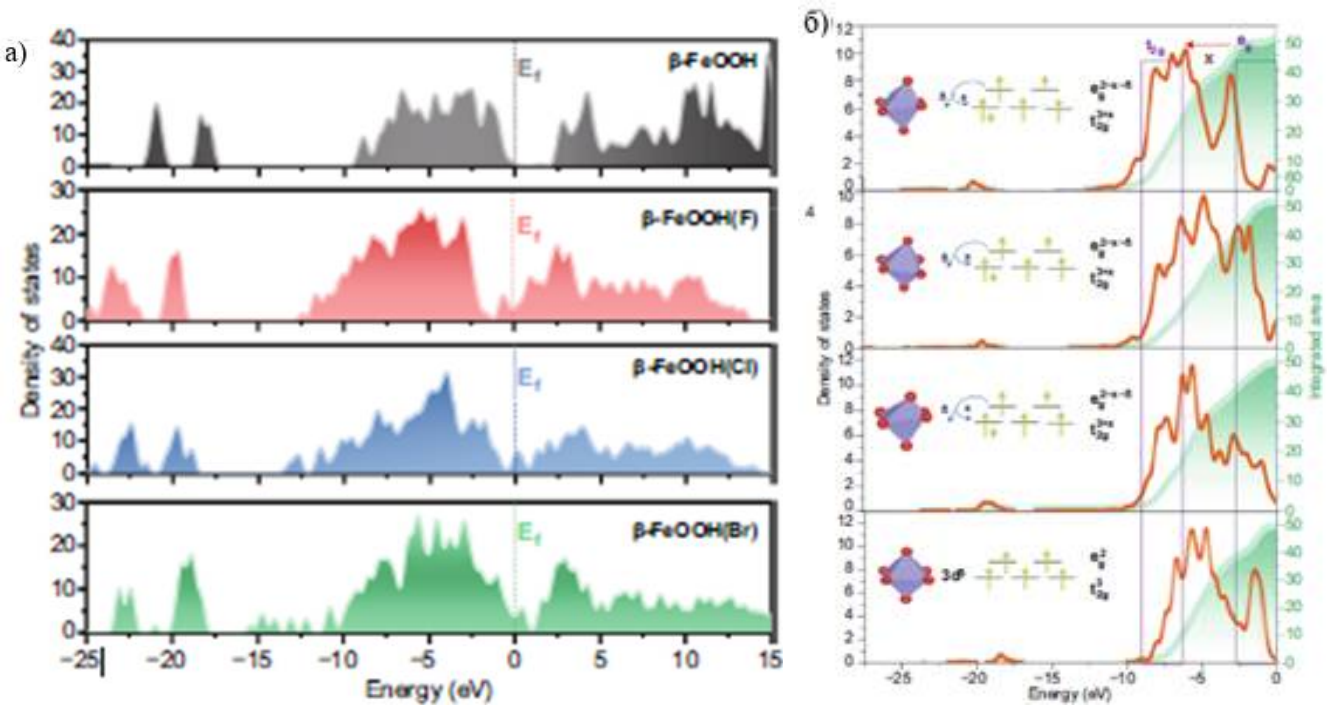


Рис. 1.3.3. DOS-криві (а)та PDOS орбіталей валентної смуги Fe *3d* β-FeOOH та β-FeOOH(X) (б) [30].

Електронна структура поверхні β-FeOOH

Авторами [32] досліджувалася зонна структура кристалографічних поверхонь (100) та (010) структури β-FeOOH (рис. 1.3.4.). Відповідно до цієї моделі, структура β-FeOOH містить 8 атомів заліза вздовж осі z. Атоми H та OH групи з'єднані з поверхневими шарами, щоб утримувати інші групи OH [32]. Атоми водню поверхневих OH груп переміщуються до поверхні, для того щоб утворити водневі зв’язки з іншими атомами кисню під час оптимізації, через відсутність електролітів у цих моделях. Як показують розрахунки, площина (010) β-FeOOH характеризується меншою

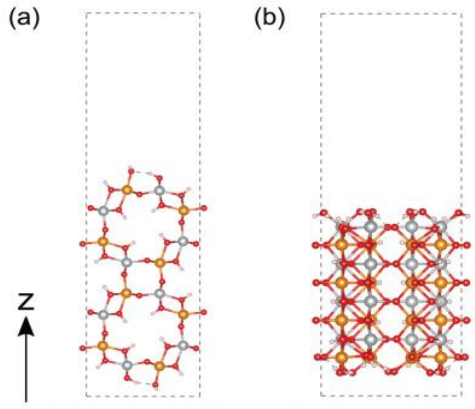


Рис. 1.3.4. Розрахункова структура β-FeOOH для поверхні (100) (a) та поверхні (010) (b) відповідно [32].

шириною забороненої зони (0,6 еВ), порівняно з об'ємним матеріалом, тоді як площина (100), володіє приблизно такою ж шириною забороненої зони (рис. 1.3.5). Менша ширина забороненої зони поверхні (010) передбачає її відносну вищу реакційну здатність порівняно з площиною (100).

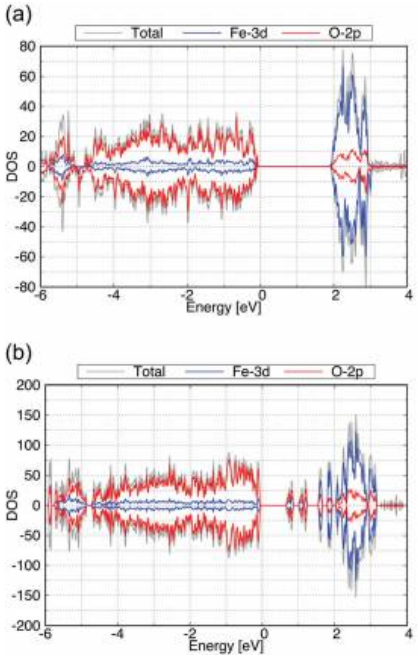


Рис. 1.3.5. Розрахована загальна DOS (сірий), Fe-3d (синій) та O-2p (червоний) часткова DOS (а) для (100) та (б) для (010) площин β-FeOOH [32].

За допомогою рівняння (1.3.1) можна оцінити поверхневу стійкість ε для β-FeOOH:

$$\varepsilon = \frac{E_{surf} - (n \cdot E_{bulk} + n_1 \cdot \mu_{OH} + n_2 \cdot \mu_H)}{2A} \quad (1.3.1)$$

де E_{bulk} і E_{surf} – це сумарні об'ємна та поверхнева енергії на одну структурну одиницю, μ_{OH} і μ_H – хімічні потенціали OH і H, а A – площа поверхні. Коефіцієнти n, n_1 і n_2 можуть бути встановлені відповідно до складу кожної поверхневої структури. Наприклад, для площини (100) структури β-FeOOH ($Fe_{16}O_{34}H_{20}$), рівні n=2, n_1=2 та n_2=2. Величини поверхневої стійкості для площини (100) та площини (010) β-FeOOH становлять +0,018 та +0,197 еВ/Å^2, відповідно. Отже, площина (100) є більш стабільною ніж площина (010).

Для дослідження електронної будови поверхонь (001), (010), (210) β-FeOOH авторами [33] було отримано стехіометричні моделі кожної з поверхонь.

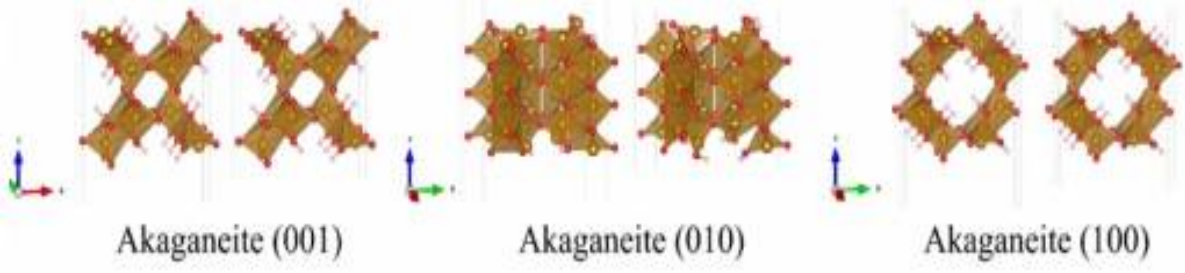


Рис. 1.3.6. Геометричні структури моделей поверхонь β-FeOOH [33].

Розрахована електронна структура моделей поверхонь (рис. 1.3.7) свідчить про те, що деякі поверхні володіють напівпровідниковими властивостями, а інші мають провідність, близьку до металічної. Відповідно до результатів авторів [33] для β-FeOOH характерні такі значеннння поверхневих енергії: для поверхні (001) – 0,059еВ/Å^2, поверхні (010) – 0,065еВ/Å^2, поверхні (100) – 0,061еВ/Å^2. Різна енергія поверхонь може призвести до різного механізму росту при кристалізації під час синтезу.

1.4. Методи отримання β-FeOOH

Застосування різних методів синтезу дозволяє активно впливати на морфологію та мікрокристалічні характеристики оксид-гідроксидів заліза отримані можуть мати великий розкид як за розміром частинок так і їх формою. Параметрами, що визначатимуть структурно-морфологічні характеристики β-FeOOH є температура синтезу, pH, час синтезу, концентрація прекурсорів та інші.

Найбільш розповсюдженими схемами отримання систем гідроксидів, оксид-гідроксидів і оксидів заліза (III), незалежно від типу їх реалізації (осадження, гідротермальний метод, метод золь-гель автогоріння і т д.) є окиснення сполук заліза (II), окиснення сполук заліза (III) та гідроліз сполук заліза (III). Окиснення заліза (II) типово відбувається за схемою: $4FeAn+8KtOH+O_2 \rightarrow 4FeOOH +8KtAn+2H_2O$, де An – аніони Cl^-, $2SO_4^{2}$; Kt – катіони NH_4^+, Na^+, K^+. Умови окиснення різко впливають на фазовий склад, розміри та форму частинок. Так, наприклад, при pH<1 – окиснення Fe (II) проходить в гомогенних умовах, а збільшення до pH>2 призводить до появи в системі осадів продуктів гідролізу Fe (III), система стає гетерогенною. Важливими є і такі параметри, як природа вихідної солі заліза Fe (II), співвідношення OH^-/Fe^{2+}, концентрація фази, яка окиснюється, швидкість окиснення, температура. При утворенні сполук з Fe (III) проходить проміжна стадія утворення твердих сполук з наступною формулою: $Fe^{II}_{(1-x)}Fe^{III}_x(OH)_2An_{xy}(OH)_{x(1-y)}$ – зелена ржавчина, де x=0,4–0,7; y=0,3–0,5. При зростанні pH до 9–10 механізм окиснення проходить без проміжної стадії.

У випадку застосування методу гідролізу реалізується наступні схеми: $FeAn_3+3KtOH \rightarrow Fe(OH)_3+3KtAn$, де An – аніони Cl^-, NO_3^-, Kt – катіони NH_4^+, Na^+, K^+. При синтезі оксид-гідроксидів заліза таким методом в системі проходять процеси гідролізу, оляції та оксоляції (гідролітична поліконденсація). В результаті гідролітичної поліконденсації утворюються гексааквaіони $Fe(H_2O)_6^{3+}$. Розчин стає насиченим і в результаті флуктуацій утворюються первинні аморфні сферичні частинки розміром 2-4 нм. Подальша агрегація призводить до появи осаду гідроксиду заліза (III), який потім залежно від умов кристалізується в оксид-гідроксид заліза (III) або в оксид заліза (III) [34].

Синтез β-FeOOH

В природі β-FeOOH зустрічається у вигляді мінералу акаганіту. Природний акаганіт є продуктом корозії твердих фаз і розчинів, що містять Fe(III) та Fe(II), у середовищах, багатих Cl, в кислих умовах (pH 1–3) [35].

Гідроліз та осадження

Синтетичний β-FeOOH можна отримувати гідролізом солей Fe(III) або Fe(II) різної концентрації при різних значеннях pH та температури реакційного середодовища. Типовий синтез β-FeOOH передбачає гідроліз розчину хлориду Fe(III) (0,1–2 M) при кімнатній температурі або вищій, наприклад (40–120 °C) в кислих (pH <2) умовах [21]. Повідомляється також про утворення β-FeOOH при більш високих значеннях pH, таких як pH 4–6 окисленням заліза Fe(II) [36, 37] та pH 8 і 10 шляхом гідролізу Fe(III) [4, 38]. Проведено лабораторні синтези β-FeOOH за учаті сульфатів заліза [39, 40], однак спільний вплив як концентрації сульфогруп, так і pH середовища на характеристики β-FeOOH систематично не досліджувалися.

Гідроліз Fe^{3+} в водному розчині хлориду заліза можна описати як: $Fe^{3+}+2H_2O \rightarrow FeO(OH)+3H^+$. Експериментально встановлено, що для отримання β-FeOOH необхідні низькі значення pH. При гідролізі типово використовуються водорозчинні солі заліза, зокрема хлориди, нітрати. сульфати [41]. Найчастіше β-FeOOH отримують за допомогою гідролізу водних розчинів $FeCl_3$ при температурах 60-80^oC [42]. Синтез β-FeOOH шляхом гідролізу $FeCl_3$ добре вивчений, процес відносно простий, швидкий та ефективний. Основними факторами, що керують

механізмом кристалізації, розміром і формою кристала є температура, початкова концентрація $FeCl_3$, pH, час реакції та додавання інших іонів.

Гідротермальний метод

Гідротермальний метод – це метод синтезу, що передбачає обробку водного розчину прекурсорів при температурі >100°C та надлишковому тиску водяної пари. На кінетику процесу та властивості утворених прщдуктів впливатимуть такі параметри, як початкове значення pH середовища, тривалість та температура синтезу, величина тиску в системі. Гідротермальний синтез здійснюється в автоклавах– герметичних сталевих циліндрах, здатних витримувати високі температури та тиск протягом тривалого часу (рис. 1.4.1). В нашому випадку використовувалися реактори виробництва компанії Укроргсинтез (Київ, Україна).



Рис. 1.4.1. Автоклав для гідротермального синтезу.

Метод досить широко використовується при отриманні оксид-гідроксидів заліза. Зокрема, авторами [43] за допомогою одностадійного гідротермального синтезу отримувались стержневидні наночастинки β-FeOOH з впорядкованим канальним типом структури. Застосовувалися наступні прекурсори: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, HCl, Na_2SO_4, NaOH та NH_4OH, синтез проводився при температурі 120°C. Контроль відношення лінійного розміру наностержнів β-FeOOH вздовж головної осі та їх діаметру досягався pH реакційного середовища, яке контролювалося зміною концентрації соляної кислоти в розчині. Авторами встановлено, що ріст концентрації HCl в діапазоні 0,001-0,07 М призводить до збільшення розмірів довжина наностержнів з 240 до 650 нм, в той час як їх середній діаметр зменшується з 32 до 21нм (рис. 1.4.2).

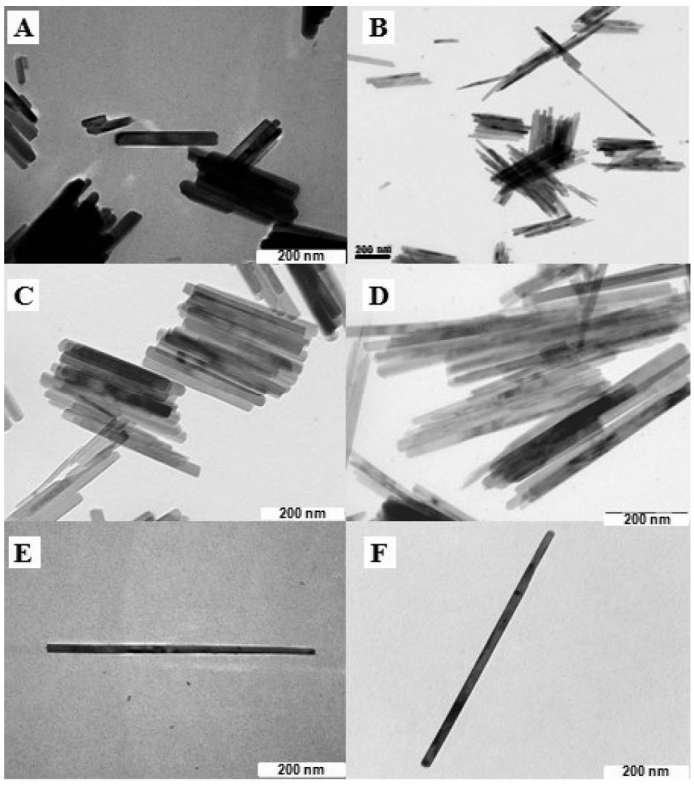


Рис. 1.4.2. ТЕМ зображення наностержнів β-FeOOH, отриманих гідротермально при різній молярній концентрації HCl [43].

Автори [44] використовували темплатно-гідротермальний метод для синтезу наностержнів β-FeOOH довжиною < 2 мкм при температурі 110-200 ^{o}C з використанням в якості прекурсору водного розчину $FeCl_3$ та 3,3-тіодіпропіонової кислоти $C_6H_{10}O_4S$ в якості темплату, що дозволило активно впливати на перебіг нуклеації та контролювати морфологію і розмір частинок. Пропонована схема формування частинок β-FeOOH (рис. 1.4.3) передбачає кілька стадій. На початковому етапі відбувається гідроліз хлориду заліза, далі відбувається нуклеація, просторово обмежена молекулами $C_6H_{10}O_4S$, далі відбувається процес росту, характер якого визначається присутністю на поверхні зародка адсорбованих молекул $C_6H_{10}O_4S$ [45]. Наночастинки β-FeOOH зростають (рис.1.4.3 шлях 1) при температурі 110 ^{o}C, причому ріст температури до 170 ^{o}C ініціював процес формування наночастинок α-Fe_2O_3. Висока поверхнева енергія частинок α-Fe_2O_3 зумовлює процеси їх агломерації, з наступним оствальдівським старінням в гідротермальних умовах при 200^{o}C (рис.1.4.3, шлях 3).

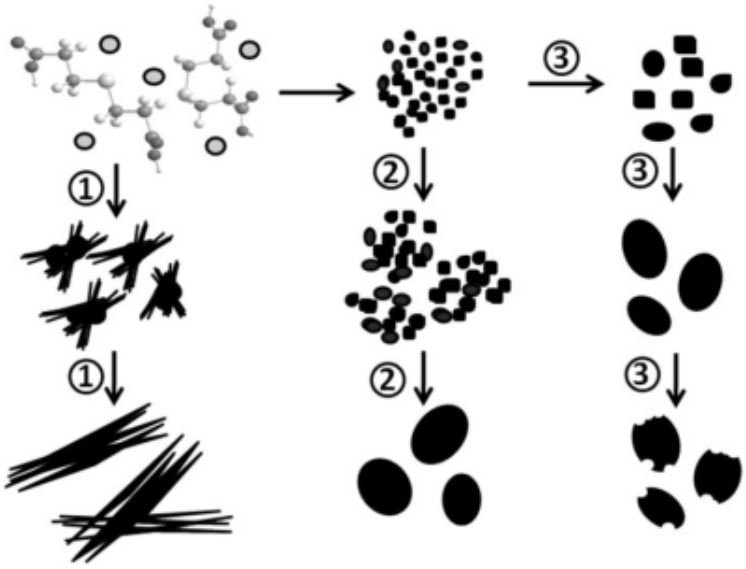


Рис. 1.4.3. Схематичне зображення можливого механізму утворення наностержнів β-FeOOH та мікрокапсул α-Fe_2O_3 без і з травленням [44].

Темплатний синтез з використанням ПАР

Темплатний метод синтезу передбачає використання допоміжної речовини, темплату, що дозволяє контролювати форму і розмір частинок. Метод дозволяє формувати задану морфологію частинок матеріалів: наностержні, нанотрубки, нанострічки і т.д. В якості темплатів використовуються полімери, поверхнево-активні речовини, іони металів, причому темплати можна розділити на дві групи – органічні і неорганічні. Для синтезу β-FeOOH використовувались різноманітні темплати, що забезпечували контроль морфології, пористі полімери [46], силікати [47], цеоліти [48], активоване вугілля [49], проте в основному в якості темплатів використовуються ПАР [50].

Стержнеподібні наночастинки β-FeOOH розмірами 20–30 нм отримувалися при застосуванні в якості темплату піридину C_5H_5N [46]. Зменшення розмірів порівняно з типовими розмірами 0,2-0,5 мкм для частинок, що отримуються методом гідролізу розчинів хлориду заліза (III) [5] свідчить про зменшення поверхневої енергії частинок внаслідок адсорбції темплату, зменшуючи ймовірність їх росту. Використання в якості темплатів 3,3-диметилоксетану (DMO) та триметиленоксиду (TMO) дозволило отримати аерогель β-FeOOH з питомою площею поверхні 250-300 $м^2/г$ (рис. 1.4.4) [51].

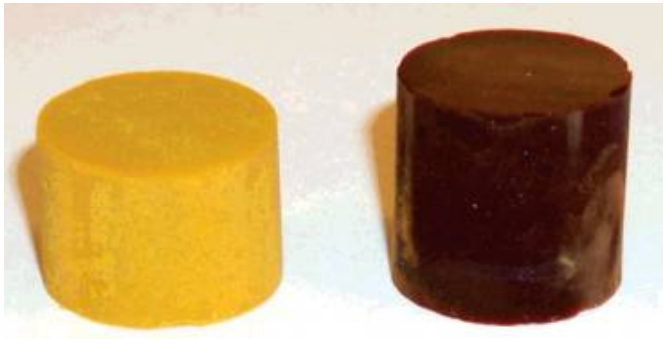


Рис. 1.4.4. Фото двох зразків аерогелю β-FeOOH, виготовлених з використанням 3,3-диметилоксетану (DMO) (жовтий зліва) та триметиленоксиду (TMO) (червонувато-коричневий зправа). Густина аерогелів становить 40 кг/м^3 [51].

Середній діаметр пор в зразках β-FeOOH отриманих з використанням DMO та TMO становить 8,1 нм та 31нм, відповідно. Такі властивості аерогелю β-FeOOH, як висока площа поверхні, низька густина, низька теплопровідність, дозволяє застосовувати їх в якості теплоізоляторів, каталізаторів, діелектриків, оптичного покриття, матеріалів для утилізації відходів, датчиків, пестицидів [52].

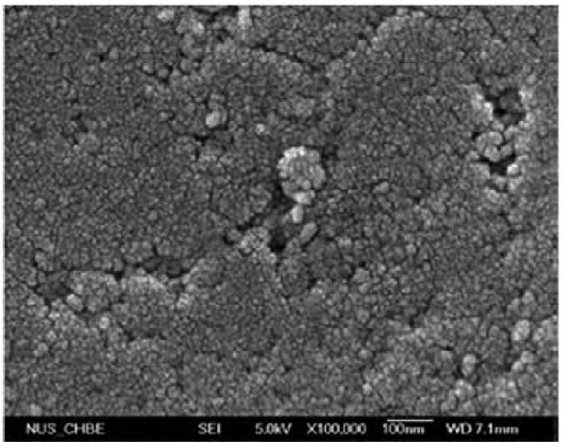


Рис. 1.4.5. СЕМ зображення морфології поверхні частинок β-FeOOH/полімерна смола [53].

Наностержні мезопористого β-FeOOH з ієрархічною структурою високою питомою площею поверхні (до 228 м^2/г) та середнім розміром пор 4,3 нм отримували у присутності неіонного ПАР поліетиленоксиду (ПЕО) автори [50]. Дослідниками [53] синтезувалися композити β-FeOOH / полімерна смола (рис.1.4.5). Подібні системи мають перспективи при застосуванні фотокаталітичних властивостей β-FeOOH, спрощуючи роздідення фаз каталізатор -

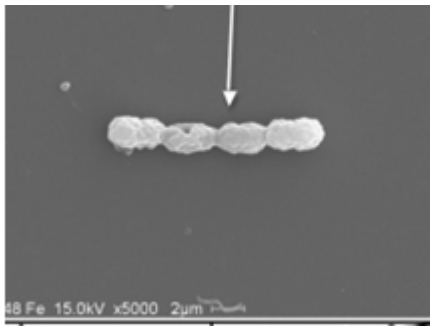


Рис. 1.4.6. Зображеня наночастинки β-FeOOH отриманої з застосуванням ціанобактерій в якості темплату [54].

середовище [53]. Перевагати β-FeOOH як Фентон-каталізатора є його висока активність, стабільність у водних розчинах та технологічна доступність.

Авторами [54] одержанно ниткоподібні частинки β-FeOOH з контрольованим розміром і морфологією при кімнатній температурі з застоуванням біологічного темплату (ціанобактерій) (рис.1.4.6).

Синтез композитів на основі β-FeOOH

Для підвищення електричної провідності β-FeOOH та збільшення величини питомої поверхні матеріалу здійснюється синтез композитів на основі β-FeOOH вуглецевих систем. Зокрема, авторами [55] отримувались композити β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки (CNTs). β-FeOOH отримувався в процесі осадження $FeCl_3 \cdot 4H_2O$ з додаванням NaOH, при температурі 70 °C. Вуглецеві нанотрубки диспергували в розчині HNO_3. Композит β-FeOOH/CNTs отримували за допомогою механічного диспергування β-FeOOH та CNTs з 5 мас.% CNTs (рис. 1.4.7), причому збільшення відносного вмісту CNTs спричиняє формування агломератів нанотрубок. Отриманий композит характеризується високими значеннями електропровідності (до 3 См/см), в той час як провідність вихідного β-FeOOH становить 2×10^{-6} См/см.

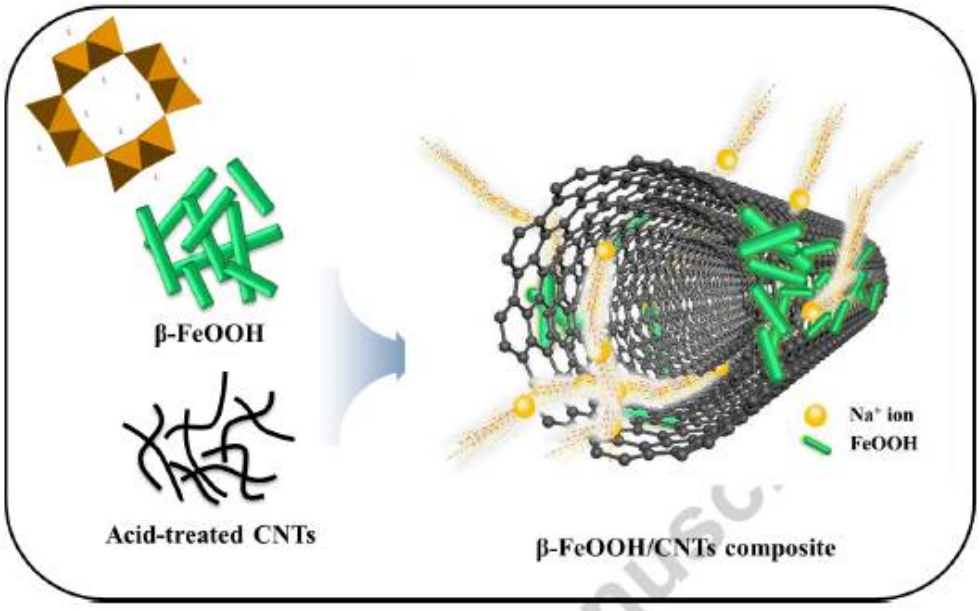


Рис.1.4.7. Схема, що демонструє утворення композиту β-FeOOH/CNTs [55].

Інший спосіб отримання композиту β-FeOOH/ CNTs використали автори [56] (Схема отримання представлено на рис.1.4.8). На першому етапі здійснювалося окисненя поверхні багатошарових нанотрубок (рис.1.4.8, b), що дозволило підвищити їх адсорбційні характеристики. Як результат, окремі нанотрубки стали центрами нуклеації та росту наночастинок β-FeOOH [57, 58]. Для отриманих матеріалів наночастинки β-FeOOH розподіляються по довжині вуглецевих нанотрубок (рис. 1.4.8, c), причому зміна концентрації CNTs призводить до різної густини наночастинок β-FeOOH, що дозволяє впливати на властивості композиту

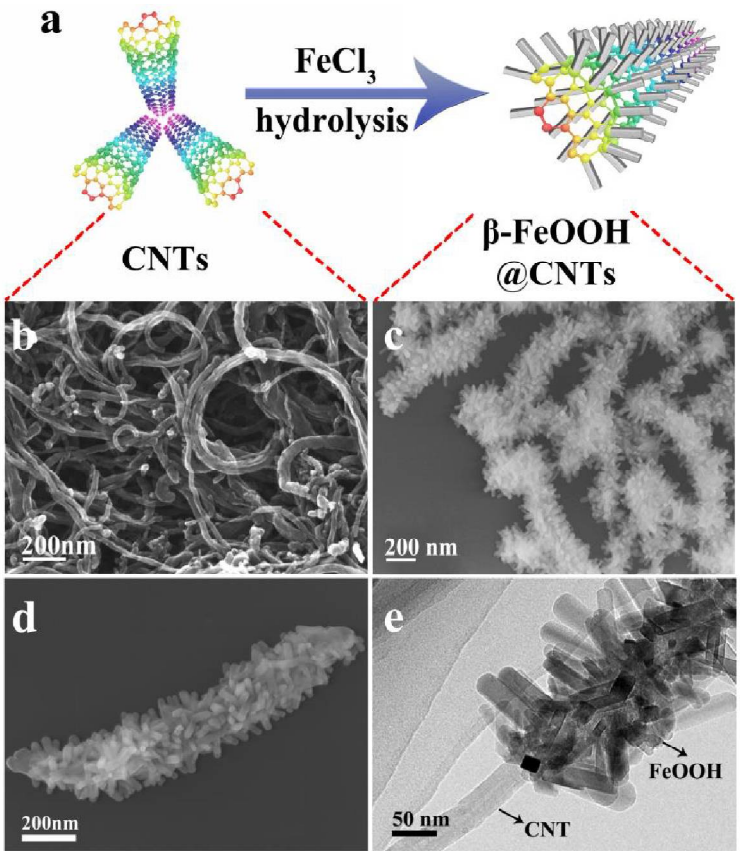


Рис. 1.4.8. Схема синтезу нанокомпозиту β-FeOOH/вуглецеві нанотрубки [56].

Нанокомпозит β-FeOOH/GNS/CNTs (GNS – графенові нанолисти, CNTs – вуглецеві нанотрубки) отримувався авторами [59]. Оксид графену синтезований з природного графіту модифікованим методом Хамерса [60] відновлювався в 0,5 М розчині NaOH при 80°C протягом 1 год. Вуглецеві нанотрубки отримувались методом розкладання вуглеводнів при наявності каталізатора $Fe/Mo/Al_2O_3$ [61]. Хімічно віновлений графен і вуглецеві нанотрубки у масовому співвідношенні 10:1 використовувалися при отриманні нанокомпозиту β-FeOOH/GNS/CNTs методом гідролізу, причому фіксувалося формування наночастинок β-FeOOH на поверхні графенових листів та каркасу вуглецевих нанотрубок.

1.5. Контроль морфології β-FeOOH зміною параметрів синтезу

Важливою характеристикою наночастинок є їх морфологія, оскільки розмір та форма частинок матеріалу визначають його властивості. Виходячи з кристалографічних міркувань, близько 95% поверхні β-FeOOH належить площинам (100) та (001) [5], а решта 5% належить площині (010) (рис. 1.5.1). Контроль морфології β-FeOOH за допомогою умов синтезу привертає велику зацікавленість, оскільки розмір та форма частинок матеріалу відіграють ключову роль у визначенні властивостей матеріалу. Виділяють основних два типи морфології β-FeOOH – соматоїди (веретена) та стержні (рис. 1.5.2), обидва типи володіють досить вузьким розподілом за розмірами [62, 63]. β-FeOOH отриманий в результаті гідролізу кислих розчинів $FeCl_3$ (OH / Fe=0) при 25 ± 100 ^oC, осаджується у вигляді веретен довжиною 0,2 мкм та шириною 0,02 мкм (рис. 1.5.2, а), причому кристаліти витягнуті вздовж осі c і обмежені площинами (001) та (200). При кімнатній температурі пипово отримуються кристали з близьким до квадратного перерізу, а при більш високих температурах – круглого [62]. Різниця в поперечному перерізі пояснюється різницею в швидкостях росту.

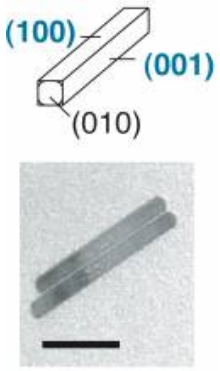


Рис. 1.5.1. Морфологія частинок β-FeOOH [5].

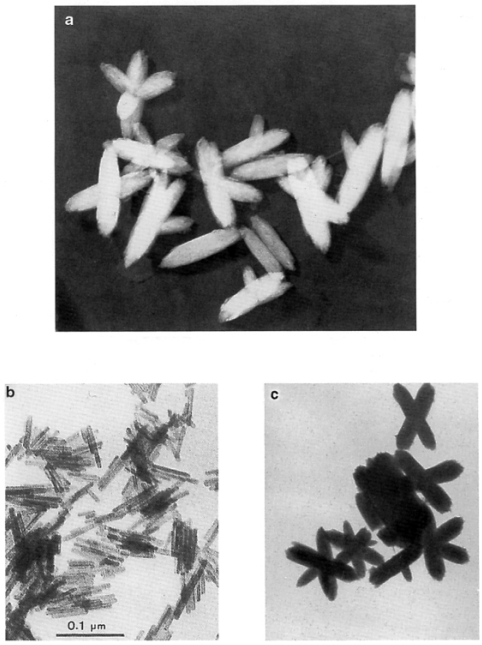


Рис. 1.5.2. Частинки β-FeOOH різної морфології: веретеноподібні [16] (a), стержневидні (b), зіркоподібні [64] (c).

Вплив температури

Авторами [65] досліджувалась залежність морфології частинок від температури відпалу синтезованих матеріалів, причому не виявлено впливу температури на форму наночастинок оксидів заліза (рис. 1.5.3).

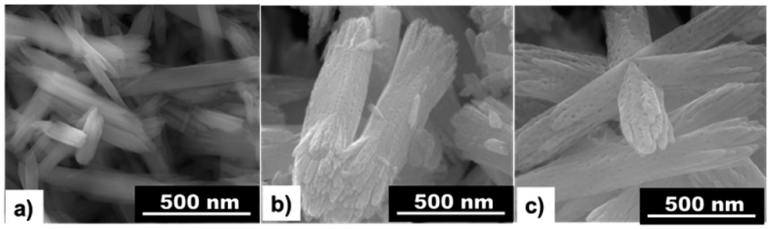


Рис. 1.5.3. СЕМ зображення наночастинок β-FeOOH: синтезовані гідротермальним способом до (a) та після додаткової термообробки 450 (b) і 550°C (c) [65].

Водночас, спостерігаються збільшення довжини наностержнів з ростом температури відпалу. Зокрема, довжина частинок зростала від 1,1 до 2,0 мкм після відпалу при температурі 500°C (рис. 1.5.4) за умови перебігу фазового переходу β-FeOOH → α-Fe_2O_3.

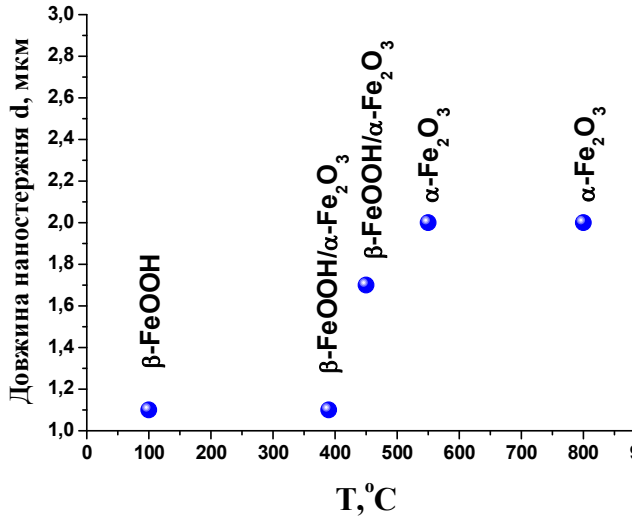


Рис. 1.5.4. Еволюція довжини стержневидних частинок β-FeOOH з ростом температури відпалу [65].

Вплив температури термообробки на морфологію частинок β-FeOOH аналізувався в роботі [66]. Наностержні β-FeOOH довжиною до 1,2 мкм та діаметром близько 80 нм отримувалися методом гідролізу $FeCl_3$ та $FeCl_2$ в присутності сечовини. Відпал отриманого матеріалу при 200°C спровокувала утворення нанопор розмірами <5нм (рис. 1.5.5) внаслідок дегідратації β-FeOOH. Відпал при 600 °C викликає коалесцентний ріст великих частинок за рахунок дрібних. Після термічної обробки при 800 °C спостерігалася фазова трансформація β-FeOOH в Fe_2O_3 з сферичними частинками розмірами близько 450нм.

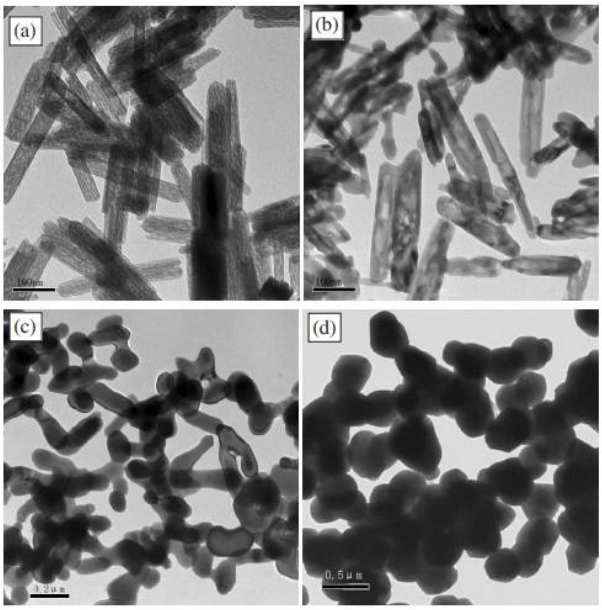


Рис. 1.5.5. ТЕМ зображення частинок β-FeOOH після термічної обробки при 200 °С (a), 400 °С (b), 600°С (c) і 800 °С (d) [66].

Квіткоподібні агломерати частинок β-FeOOH (рис. 1.5.6, a) отримувалися методом гідролізу авторами [67] при температурі синтезу 60 °С. При зростанні температури до 80 і 100°С морфологія агломератів частинок β-FeOOH змінюється на снопоподібну (рис. 1.5.6, b, c). Подальший ріст температури реакційного середовища при гідролізі до 120 і 140 °С призводить до формування слабоагломерованих окремих наностержнів (рис. 1.5.6, d, f). Середній діаметр наностержнів при цьому складає 60 нм. Механізм утворення таких частинок передбачає розщеплення кристалів під час їх рості . (рис. 1.5.7) [68]. Збільшення темпера-

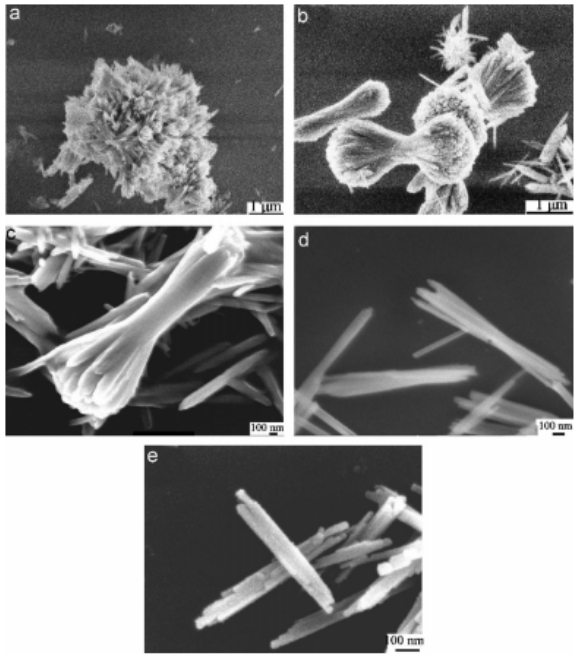


Рис. 1.5.6. СЕМ зображення матеріалів β-FeOOH, отриманих за допомогою гідролізу та старіння 1М розчинів $FeCl_3$: 60 °С, 10 год (a); 80 °С, 10 год; (c) 100°С, 10 год(b); 120 °С, 10 год (d) і 140 °С, 10 год (e) [67].

тури викликає ріст швидкості формування центрів зародкоутворення з наступним повільним ростом великої кількості ядер.

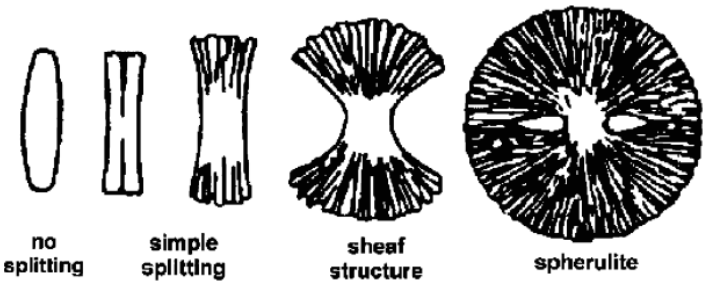


Рис. 1.5.7. Схематична ілюстрація послідовних стадій розщеплення [68].

Вплив концентрації

Ефект концентрації іонів заліза в реакційному середовищі при гідролізі є одним з домінуючих факторів, визначатиме кінетику зародження та росту частинок β-FeOOH . У той же час підвищення концентрації $FeCl_3$ веде до зниження pH розчину, що зумовлює уповільнення процесу гідролізу [12]. Вплив концентрації на форму та розмір частинок β-FeOOH для діапазону молярної концентрації 0,025–0,75M досліджувалася в роботі [12] (рис. 1.5.8).

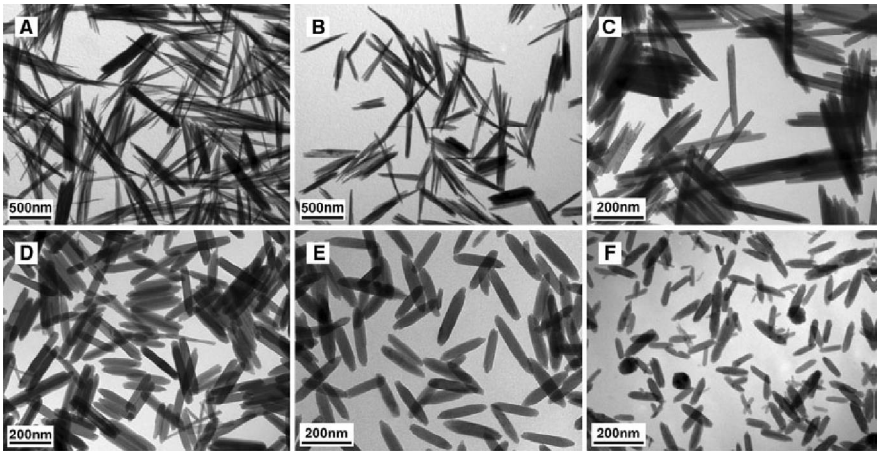


Рис. 1.5.8 Зображення TEM, які демонструють наночастинки β-FeOOH, отримані при різній концентрації $FeCl_3$: 0,75 M (a); 0,5 M (b); 0,25 M (c); 0,1 M (d); 0,05 M (e); та 0,025 M (f) [12].

Авторами було встановлено, що співвідношення повздовжнього та поперечного розмірів наностержнів залежить від іонів заліза в реакційному середовищі. При збільшенні концентрації прекурсору довжина наностержнів зростатиме, в той час як товщина зменшуватиметься. Зокрема, наностержні мають

діаметр 30 нм і довжину до кількох мікрометрів при концентрації прекурсору 0,75 М (рис. 1.5.8, а). Зменшення концентрації до 0,05 М веде до росту діаметру до 50 нм з одночасним зменшенням довжини до 200 нм (рис. 1.5.8, е). Кореляція між розмір наностержнів та концентрацією залізовмісного прекурсора спостерігалася для діапазону концентрацій 0,05–0,75 М. Подальше зниження концентрації спричиняло формування частинок з широким розподілом за розмірами, включаючи сферичні частинки (рис. 1.5.8, f). Було зроблено висновок, що визначальний вплив на довжину наностержнів β-FeOOH при їх отриманні методом гідролізу має концентрація йонів заліза, причому зі збільшенням концентрації довжина наностержнів зростає.

Вплив зміни параметрів синтезу гідролізом $FeCl_3$

Для отримання стержневидних частинок з довжиною 650 нм і діаметром 20 нм у роботі [43] 0,02 М розчин $FeCl_3$ витримувався при 120 °С протягом 24 год. Частинки розміром 2-6 нм отримувалися при взаємодії карбонат амонію (0,23г/л) і 0,53 М розчин $FeCl_3$ при температурі 298 К, pH=8 [4, 69]. Частинки з довжиною 400 нм були синтезовані при гідролізі 0,1 М розчину $FeCl_3$ при 40 °С протягом 8 год [70]. Суміш стержнеподібних та трубкоподібних частинок β-FeOOH розмірами 10x15 нм отримували змішуючи 2 М розчин $FeCl_3$ і 5,26 М розчин NaOH, при pH=2 та температурі 98 °С протягом 4 год [42]. Сигароподібні частинки отримували з 0,1 М розчину $FeCl_3$ при 60 °С протягом 22 год [48]. Для отримання β-FeOOH у формі волокон довжиною 320 нм і діаметром 60 нм 1 М розчин $FeCl_3$ витримують при температрі 80 °С протягом 10 год [67], також можна змішати 1 М розчин $FeCl_3$ і 2,7 М розчин NaOH, при 90 °С протягом 24 год, або при 120◦С протягом 2год [71]. Веретеноподібні частинки та частинки у формі наностержнів з довжиною 360-2000 нм і діаметром 40-130 нм отримували змішуючи розчини 0,125-1,0 М $FeCl_3$ і 0,5-1,0М сечовини, при 70-90◦С протягом 24 год [72]. Таким чином, хоча існує багата порівняльна база, важко виділити загальні закономірності впливу умов гідролізу на розміри частинок β-FeOOH.

Вплив домішкових іонів

Веретеноподібні частинки β-FeOOH часто подвоюються на площині (322), в результаті утворюються частинки у формі зірок або х-подібні чатинки (рис. 1.5.2, с).

Використання в реакції гідролізу розчину $SiCl_4$ сприяє подвоєню частинок; якщо вміст Si сягає 0,04 моль/моль, це майже 100% забезпечує роздвоєння частинок β-FeOOH [73]. Стрижнеподібні кристали утворюються з частково нейтралізованих розчинів Fe(III) ($0<OH/Fe<3$) [62, 77]. Зазвичай вони монодисперсні, довжиною близько 50нм, шириною 6 нм, витягнуті в напрямку [010]. У концентрованих суспензіях утворюються спонтанно орієнтовані веретеноподібні частинки (довжиною 0,2 мм) [62].

β-FeOOH у вигляді довгих тонких пласких кристалів, отримують внаслідок твердотільного перетворення з $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ [62]. Авторами [75] повідомляється, що β-FeOOH з кристалами у формі призми продукується кип'ятінням 0,3 М $FeCl_3$ протягом 5 годин та подальшою перекристалізацією протягом 2,5 років при кімнатній температурі. Авторами [76] було отримано голкоподібний β-FeOOH довжиною 100–200 нм з осадженням з розчину $FeCl_3$ у присутності NaOH при 90 ^oC. У роботі [77] отримані трояндоподібні частинки β-FeOOH шириною близько 2,5 мкм, отриманого примусовим гідролізом $FeCl_3$ у присутності 1-2-етилендифосфонової кислоти. Можна зробити висновок про те, що відповідні органічні ліганди можуть індукувати нові морфології кристалів β-FeOOH.

Авторами [78] досліджено вплив іонів металів (в реакційному середовищі були присутні хлориди і сульфати Ti (IV), Fe (III), Cu (II), Ni (II) і Cr(III)) на формування β-FeOOH. Встановлено, що присутність йонів металів незалежно від їх типу ініціюватиме зменшення відносних розмірів частинок та зменшення ступеня їх кристалічності (рис. 1.5.9, а). При додаванні $TiCl_4$ зі збільшення співвідношення Ti/Fe зменшується розмір частинок, при $Ti/Fe> 0,05$ утворюються агломерати дуже дрібних часток, що, очевидно, вказує на те, що Ti (IV) перешкоджає росту частинок β-FeOOH. Інші солі металів мало впливають на морфологію частинок, хоча $CrCl_3$ трохи збільшує ширину частинок. Додавання $Ti(SO_4)_2$ сприяє агрегації дрібних частинок (рис. 1.5.9 б). У випадках додавання $Fe_2(SO_4)_3$ та $CuSO_4$ видно кілька частинок неправильної форми. Таким чином, вплив солі металу відрізняється від впливу хлориду металу, тобто Cl_2 та SO_4 на морфологію частинок.

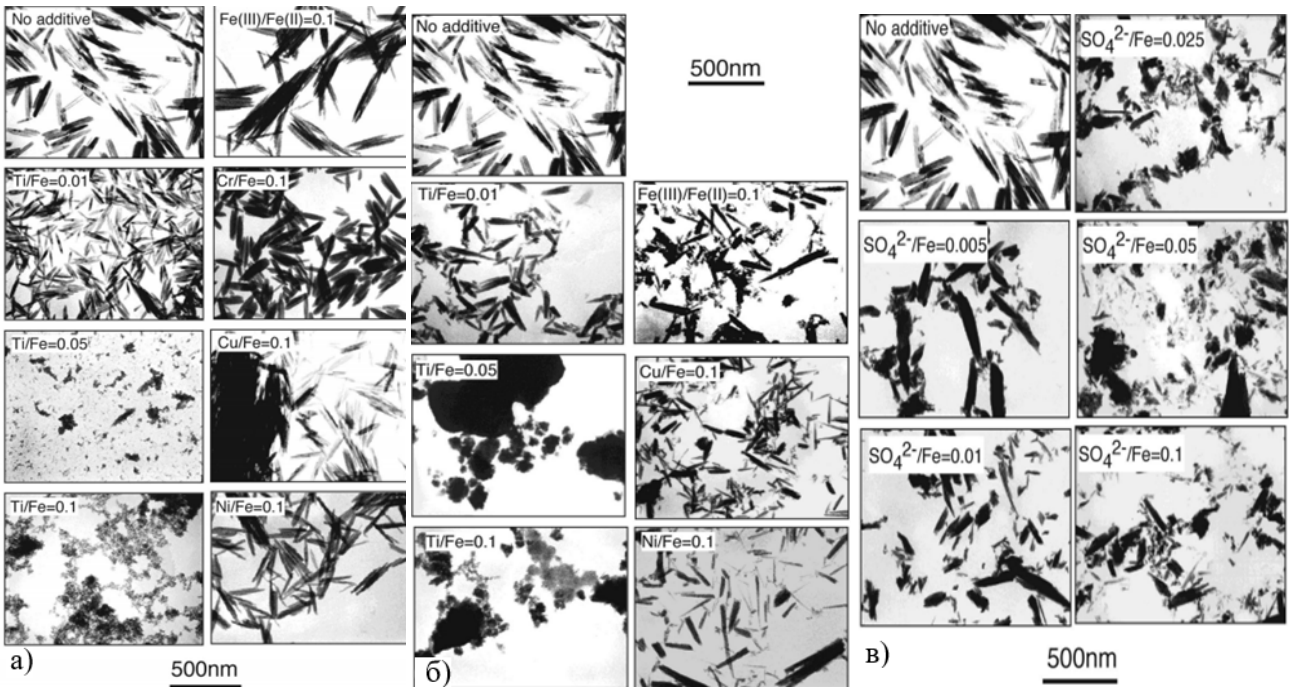


Рис. 1.5.9. ТЕМ-зображення частинок β-FeOOH, утворених у присутності $TiCl_4$ за умови Ti/Fe=0-0,1 та $FeCl_3$, $CrCl_3$, $CuCl_2$ та $NiCl_2$ у співвідношенні метал/Fe=0,1(а); $Ti(SO_4)_2$ при співвідношенні Ti/Fe=0–0,1 та $Fe_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$ та $NiSO_4$ при співвідношенні метал/Fe=0,1 (б); Na_2SO_4 при SO_4^{2-}/Fe=0–0,1 (в) [78].

Додатково вивчався вплив Na_2SO_4 на морфологію частинок β-FeOOH (рис. 1.5.9, в). З ростом концентрації Na_2SO_4 частинки матеріалу стають дрібнішими, розкид за розмірами зростає. Припускається, що SO_4^{2-} служить інгібітором росту частинок β-FeOOH. β-FeOOH формується при pH≈2 [78], а ізоелектрична точка β-FeOOH становить pH 7,4-7,6 [79]. Поверхня частинки β-FeOOH заряджається позитивно в умовах синтезу, тому SO_4^{2-} легко адсорбується на частинках β-FeOOH для нейтралізації поверхневого заряду, що сприяє агрегації дрібних первинних частинок за коалесцентним механізмом.

Таким чином, сукупний вплив різних параметрів синтезу забезпечує отримання частинок β-FeOOH контрольованої форми, розміру та морфологічних особливостей.

1.6. Магнітні властивості β-FeOOH

Основним типом магнітної взаємодії між іонами заліза на сусідніх ділянках твердого тіла є електростатична обмінна взаємодія, яка викликає паралельну або

антипаралельну орієнтацю спінових магнітних моментів. В оксидах заліза іони Fe^{3+} оточені іонами O^{2-} або OH^{-}, тому реакції обміну протікають через проміжний ліганд. Неспарені електрони на e_g орбіталях іонів Fe^{3+}, взаємодіють з електронами на p-орбіталях іонів O^{2-}. Обмінні константи цих процесів залежать від довжини зв'язку Fe-O та кута зв'язку Fe-O-Fe. Обмінні взаємодії сильні, коли кути зв'язку Fe^{3+} становлять 120–180°, і набагато слабші, коли ці кути становлять 90°, у випадку об'єднання октаедрів FeO_6 гранями [80] (табл. 1.6.1).

Таблиця 1.6.1

Обмінні взаємодії в оксидах заліза [5].

Іонна пара	Fe-O-Fe кут зв'язку	Тип взаємодії
Fe^{3+}-Fe^{3+}	90°	Слабка антиферомагнітна
	120°	Сильна антиферомагнітна
Fe^{2+}-Fe^{2+}	90°	Слабка антиферомагнітна
	120-180°	Сильна антиферомагнітна

Іони Fe^{2+} демонструють подібну залежність від кута зв'язку для суперобмінної взаємодії в оксидах. Якщо іони Fe^{2+} та Fe^{3+} одночасно присутні в сполуці, випадок магнетиту Fe_3O_4 , відбувається делокалізація електронів між сусідніми йонами Fe^{2+} і Fe^{3}. Магнітне поле на ядрі (B_{hf}) в оксидах заліза виникає за рахунок поляризації внутрішніх s електронів власними 3d електронами атома. Додатковий вплив визначається поляризацією s-електронів 3d електронами сусідніх катіонів, а також спінового диполярного моменту самих 3d електронів. При температурах нижче температури Нееля (T_N) оксиди заліза спонтанно намагнічуються. Зі зниженням температури B_{hf} зростає і при досить низьких температурах наближається до значення насичення. Для β-FeOOH при температурі 295 К величина магнітного поля на ядрі рівна B_{hf}=0, а при температурі 4 К B_{hf}=48,2 Тл.

За величиною магнітного поля на ядрі можна оцінити ступінь ковалентного зв'язку в твердому тілі [81]. Входження в структуру діамагнітних катіонів, наприклад Al, викликає зменшення B_{hf},. Такий вплив можна пояснити порушенням

надобмінної взаємодії зі збільшенням кількості зв'язків Al-O-Fe [82]. Зниження B_{hf} для різних оксидів Fe становить близько 3–4 Тл на 10^{-2} X/(Fe +X), де X- парамагніний йон [83, 84]. При кімнатній температурі β-FeOOH є парамагнітним, антиферомагнітне впорядкування відновлюються при температурах нижче температури Нееля 290 К [85]. В цьому випадку спінові магнітні моменти орієнтуються антипаралельно (рис. 1.6.1).

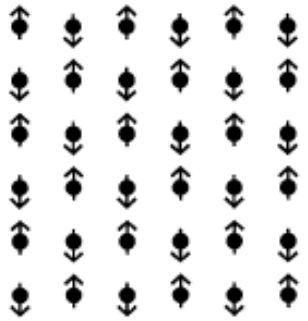


Рис. 1.6.1. Схематичне зображення антифероманітного впорядкування β-FeOOH при температурі нижчій температури Нееля [80].

В ряді випадків β-FeOOH може проявляти суперпарамагнітні властивості. Суперпарамагнетизм – явище, яке виникає у випадку, коли магнітостатична енергія кристалу, що зростає пропорційно до об'єму речовини і залежить від константи магнітної анізотропії зрівноважується з енергією доменних стінок, що підвищується пропорційно до площі границі між доменами. В цьому випадку частинка переходить в монодомений стан і магнітний момент частинки починає осцилювати, орієнтуючись вздовж осей легкого намагнічування матеріалу, зокрема для магнетиту це множина кристалографічних напрямків [111]. Час релаксації магнітного моменту залежить від висоти енергетичного бар'єру між станами орієнтації вздовж осей легкого намагнічування та температури як:

$$\tau_s = \tau_0 \exp\left[\frac{KV}{k_0 T}\right] \qquad (1.6.1)$$

деV – об'єм частинок і K_{eff} – константа магнітної анізотропії матеріалу, $\tau_0 \approx 10^{-9}$ с, Т– абсолютна температура. Суперпарамагнітна релаксація виникає, якщо теплова енергія частинок перевищує енергетичний бар'єр між станами і реалізуються швидкі, спонтанні коливання між ними. В результаті обертанння магнітного моменту по напрямках осей легкого намагнічування, наявність магнітного моменту визначається методом реєстрації і можливим стає випадок, коли спостережуване магніне поле рівне нулю.

Можливість спостереження суперпарамагнітного ефекту залежить від розміру частинок і від константи анізотропії. При кімнатній температурі для оксидів заліза він проявляється у випадку розмірів частинок <10 нм [5]. Суперпарамагнітній релаксації можна протидіяти, знижуючи температуру і тим самим збільшуючи час релаксації. Суперпарамагнітні частинки зазвичай впорядковуються нижче температури блокування, T_B, яка становить:

$$T_B = \frac{K_{eff} \cdot V}{25k_0} \qquad (1.6.2)$$

Температури Нееля

В літературі фіксуються різні величини температури магнітного переходу для β-FeOOH (температури Неля T_N), від 240 до 299 К [86, 87, 88]. Величина T_N залежить від параметрів синтезу (в тому числі від температури та часу гідролізу) (рис. 1.6.2). Зміна концентрації молекулярно зв'язаної води в сполуці, індукує зменшення ефективного спінового магнітного моменту, причому значення T_N зменшується лінійно до 250 К доки співвідношення H_2O/елементарну комірку підвищується до 0,02 моль/моль [89].

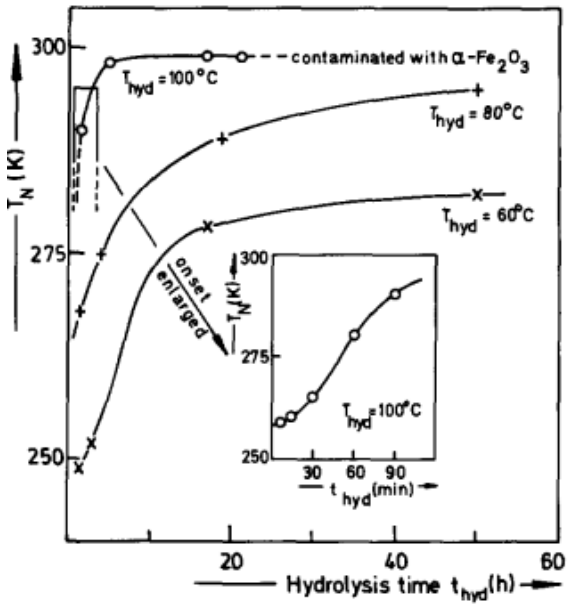


Рис. 1.6.2. Температура T_N β-FeOOH як функція параметрів синтезу (часу t_{hyd} та температури τ_{hyd} гідролізу) [89].

Магнітна структура β-FeOOH

Антиферомагнітні властивості β-FeOOH обумовлені обмінною взаємодією між іонами Fe^{3+}. Магнітна структурна модель β-FeOOH (рис. 1.6.3), отримана на основі аналізу дифракції нейтронів [90]. Магнітні моменти напрямлені вздовж осі кристалографічної осі b структури β-FeOOH, що підтверджується месбауерівськими дослідженнями [91]. В даній магнітній структурі на зрізі d 010 розміщені два шари: шар А, що містить іони Fe в положенні y=0, і шар В, що включає іони Fe в положенні y=b/2. Суперобмінна

взаємодія між спінами, в сусідніх шарах (A-B), поширюється під кутом близько 120°. Взаємодія між спінами атомів заліза вздовж осі b (A-A') здійснюється під кутом близько 104°. Взаємодія між спінами атомів заліза A-A' вздовж осі b поширюється під кутом, набагато меншим, ніж та, що поширюється між спінами атомів заліза A-B, відповідно взаємодія між атомами заліза A-A' очікується тоді слабшою, ніж взаємодія між атомами заліза A-B [92].

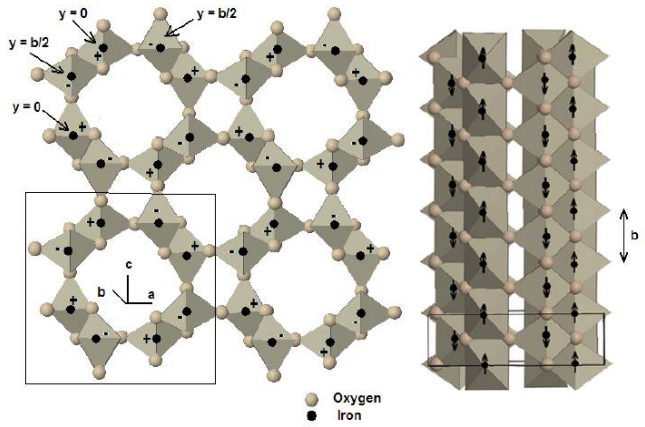


Рис. 1.6.3. Магнітна структура β-FeOOH. Ліворуч вісь b напрямлена на читача. Взаємодія між залізом у різних шарах є антиферомагнітною. Взаємодія сусідів, що проходять по осі b, феромагнітна [92].

В роботі [91] на основі месбауерівських досліджень, робиться висновок про паралельність магнітних моментів до осі c структури, причому магнітна структура β-FeOOH є шаруватою. Магнітні моменти в певних шарах (z = 0, z = 0,5) пов'язані феромагнітно, при цьому існує антиферромагнітна взаємодія між шарами.

Пропонується кристаломагнітна елементарна комірка (рис. 1.6.4), яка містить 8 іонів заліза: S_1 (*x, y, 0*), S_2 ($\bar{x}$, $\bar{y}$, 0), S_3($\bar{y}$, *x, 0*), S_4(y, $\bar{x}$,0), S_5(*0,5+x, 0,5+y, 0,5*), S_6(*0,5-x, 0,5-y, 0,5*), S_7(*0,5-y, 0,5+x, 0,5*), S_8(*0,5+y, 0,5-x, 0,5*), де x=0,325, y=0,135.

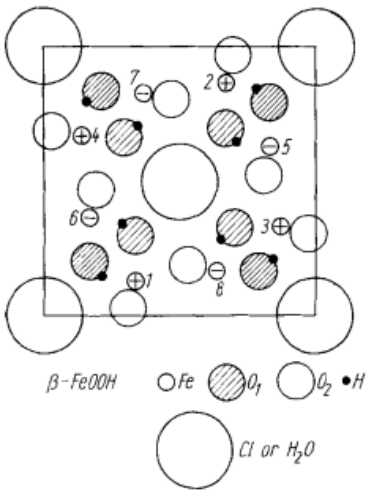


Рис. 1.6.4. Магнітна елементарна комірка β-FeOOH. Зображено атоми у площинах z = 0, z = ½ [91].

Застосування месбауерівської спектроскопія при дослідження β-FeOOH

Як вже згадувалося, β-FeOOH – антиферомагнетик з температурою Нееля 250-300 K [89, 93]. При температурі нижчій температури Нееля $T < T_N$ месбауерівський спектр β-FeOOH складається з двох секстетних ліній, що відповідають двом кристалографічно-нееквівалентним положенням іонів заліза в структурі [94]. В роботі [89] зазначається, що месбауерівський спектр антиферромагнітного β-FeOOH складається з двох секстетів, пов'язаних з двома станами заліза, і третього секстету, зумовленого термічно активованою стрибкоподібною зміною спінового стану. При низькотемпературних месбауерівських дослідженнях (4,2 K) для β-FeOOH, отримують спектр, який можна описати трьома, чотирьма чи розподілом сексетів (рис.1.6.5) [15]. Більшість авторів зазначають, що такий спектр добре описується трьома секстетами. Згідно з [95] два секстети відповідають октаедричному оточення йонів заліза в $[FeO_3(OH)_3]$ та $[FeO_2(OH)_4]$, тоді як третій, спричинений осциляціями магнітного моменту, інтенсивність яких знижується зі зменшенням температури.

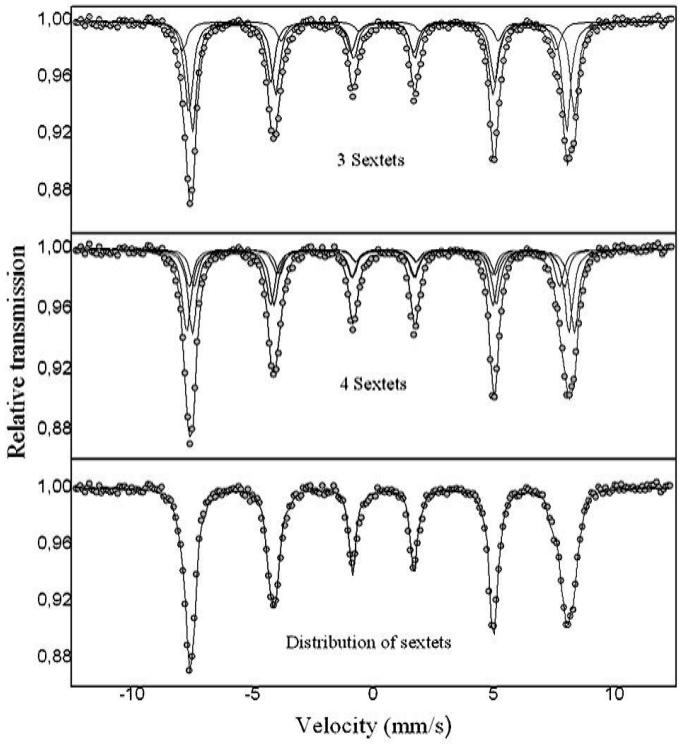


Рис. 1.6.5. Типовий спектр Мессбауера при температурі 4,2 K для β-FeOOH [95].

При збільшенні температури від 120 К магнітна мікроструктура ультрадисперсного β-FeOOH описується релаксаційним секстетом, ширина ліній якого збільшується з підвищенням температури з поступовою трансформацією в дублетну компоненту, що свідчить про перехід в суперпарамагнітний стан при температурі близько 200 К (рис.1.6.6). Відносний вміст дублетної компоненти зростає зі збільшенням температури і при температурі T_N спектри формується тільки парамагнітною складовою (рис. 1.6.6) [86].

Типовий месбауерівський спектр β-FeOOH при 300 К (рис. 1.6.7, а) складається з дублета з уширеними лініями. Такий спектр добре апроксимується двома або трьома дублетами. В роботі [89] стверджується, що при температурах вище T_N, спектр β-FeOOH являє собою суперпозицію двох дублетів з квадрупольними розщепленнями (0,51-0,56) мм/с та (0,92-0,96) мм/с з відсотковим співвідношенням дублетів 40:60, які відповідають ядрам заліза, які знаходяться в кристалічно нееквівалентних октаедричних позиція $FeO_3(OH)_3$ та $FeO_2(OH)_4$ відповідно. Однак останні дослідження показали, що в β-FeOOH присутня лише координація $FeO_3(OH)_3$ [9, 22].

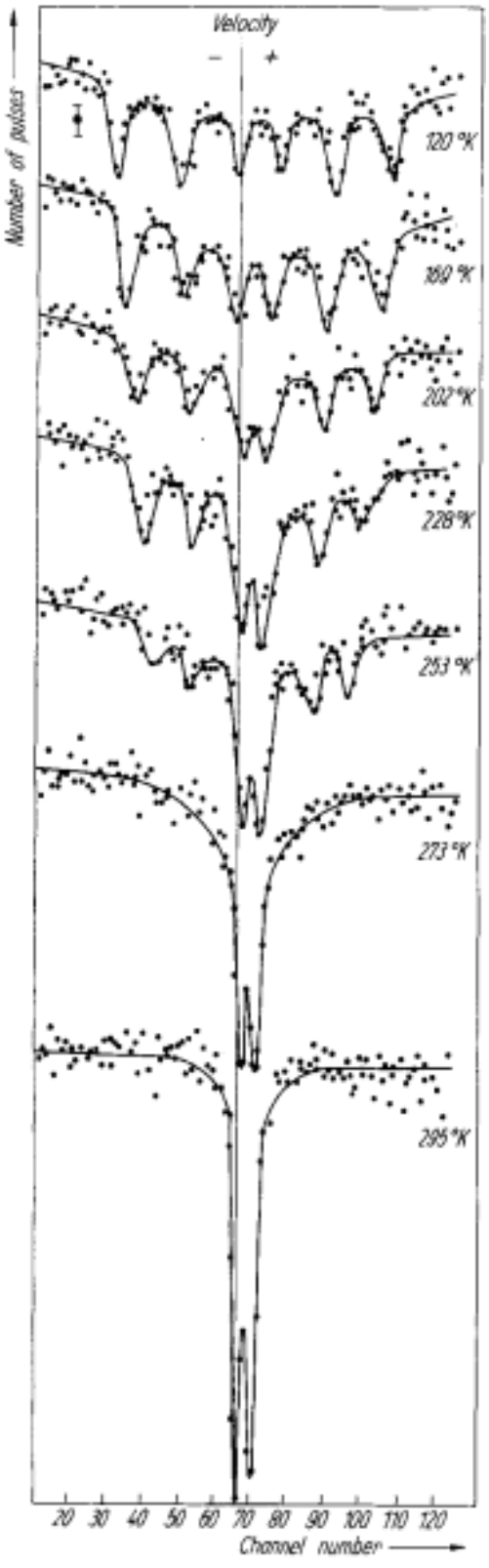


Рис. 1.6.6. Месбауерівські спектри, отримані при різних температурах для β-FeOOH [86].

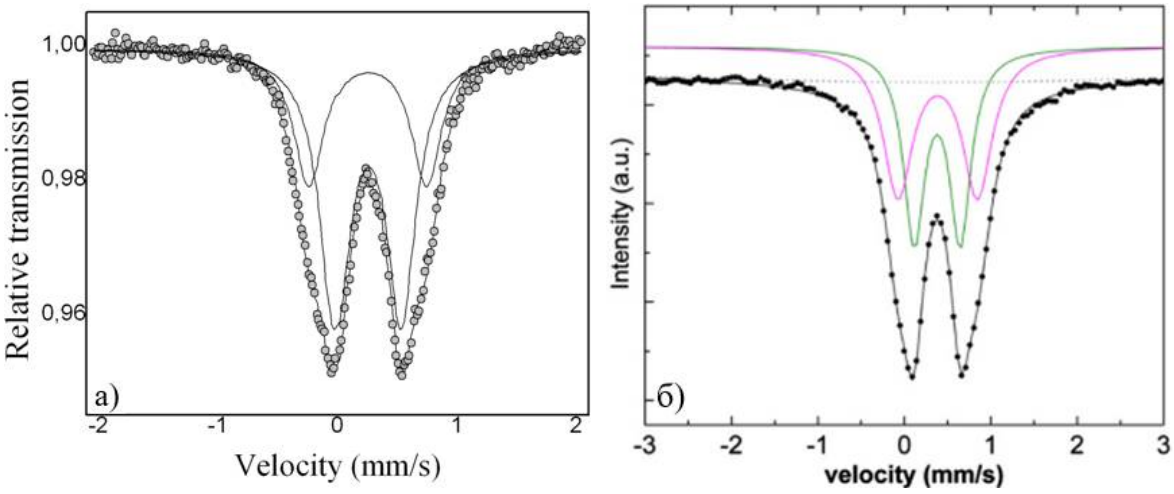


Рис. 1.6.7. Типовий спектр Мессбауера при кімнатній температурі для синтетичного β-FeOOH (а); Мессбауерівський спектр β-FeOOH, отриманоий при кімнатній температурі [96] (б).

У роботі [97], в рамках моделі тетрагональної структури β-FeOOH, припускається, що месбауерівський спектр при $T>T_N$ апроксимується трьома дублетними лініями (інтенсивність двох з яких співвідноситься як 2:1), які відповідають різним орієнтаціям градієнта електрочного поля по відношенню до осі четвертого порядку симетрії. При розгляді моноклінної структури β-FeOOH месбауерівський спектр для $T>T_N$ апроксимується двома дублентими лініями, які відповідають двом нееквівалентним позиціям іонів Fe^{3+}. Проте в такій інтерпритації існує проблема хаотичного розпорядкування іонів Fe^{3+} по позиціях, кількість яких є більшою, ніж число іонів Fe^{3+} в елементарній гратці. У роботах [92, 98, 99] дві дублетні лінії месбауерівських спектрів β-FeOOH пояснюють нееквівалентним оточенням ядер Fe^{57}, за умови входження в канали структури йонів Cl^- та наявності вакантних катіонних позицій. Можливо, що в структурних каналах можуть існувати вільні іони Fe^{3+}, при цьому надлишковий заряд збалансований $C1^-$[100] можна виключити.

На противагу цьому, авторами [96] дублет отриманий при кімнатній температурі (рис. 1.6.7, б), апроксимовано двома дублетами, співвідношення площ яких близьке до 1:1, з ізомерними зсувами, які рівні в обидвох випадках і становлять 0,38 мм/с та квадрупольними розщепленнями 0,53 мм/с та 0,92 мм/с та відповідають параметрам β-FeOOH [71]. Обидві компоненти відповідають іонам Fe^{3+} з центром у двох різних октаедрах, характерних для фази β-FeOOH.

Існує лінійна залежність поведінки парамагнітних надтонких параметрів β-FeOOH при зміні температури [94] (рис. 1.6.8). Дослідження обмежились досить вузьким діапазоном температур, через порівняно високу температуру Нееля T_N, а з іншого боку надмірне підвищення температури провокує дегідратацію та структурні зміни в β-FeOOH [88].

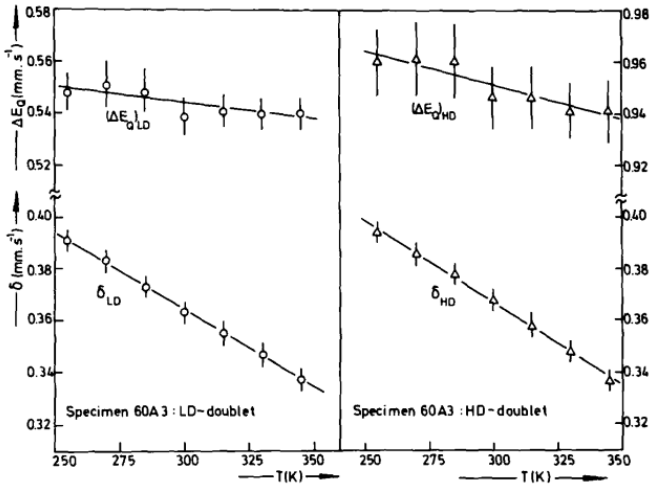


Рис.1.6.8. Зміна величини ізомерного зсуву δ та квадрупольного розщеплення ΔE_Q для зразка β-FeOOH в залежності від температури [94].

1.7. Електрохімічні дослідження β-FeOOH

Перспективність для застосування в електроенергетичній області оксидів та оксид-гідроксидів заліза зумовлена здатністю накопичувати заряд двома механізмами: окисно-відновними реакціями та внаслідок формування подвійного електричного шару. Перевагою застосування цих матеріалів є техлогічна простота та порірняно низька вартість. В літературі присутній цілий ряд досліджень в яких тестуються електроди на основі β-FeOOH для суперконденсаторів, гібридних конденсаторів та літієвих джерел живлення. Водночас, суттєвим недоліком використання оксид-гідроксидів заліза є відносно низькі значення електропровідності, що призводить до зменшення ємнісних характеристик, проте, як вже зазначалося вище, для вирішення цієї проблеми, дослідниками отримуються композити на основі гідроксидів заліза та вуглецевих сполук. Потенційною перевагою застосування в якості електроду суперконденсаторів β-FeOOH є його тунельна структура, що забезпечує ефективне транспортування електроліту і може забезпечити високі значення густини енергії [18]. Недоліком застосування β-FeOOH в суперконденсаторах є його низька провідність, тому β-FeOOH рідко використовують в якості електродів для джерел живлення. Вирішення проблеми

може бути знайдене пошуком легуючих домішок, які б збільшували провідність оксид-гідроксиду або формування композитів на основі оксид-гідроксидів заліза та, здебільшого, вуглецевих матеріалів.

Позитивний вплив варіанту збільшення провідності β-FeOOH за допомогою допування фтором продемонстрований у роботах [2, 101]. Електрохімічні властивості наностержнів β-FeOOH допованих фтором, вирощених на вуглецевій підкладці методом гідротермального синтезу, досліджено в роботі [11], де він застосовувався в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів. Застосовувалася різна молярна концентрація прекурсору NH_4F (32, 64 та 16,0 ммоль). Апробація отриманих матеріалів в якості основи електродної комопзиції для суперконденсаторів показала високу структурну стійкість матеріалу, стабільність та цикльованість в режимах заряд/розряду. Завдяки правильно допуванню фтором вдалось збільшити провідність матеріалу та швидкість перебігу кінетичних процесів при розряді/заряді, причому було досягнуто значень питомої енергії розряду 1,85 мВт·год/см^3 та густини потужності до 11,11 Вт/см^3 (рис. 1.7.1).

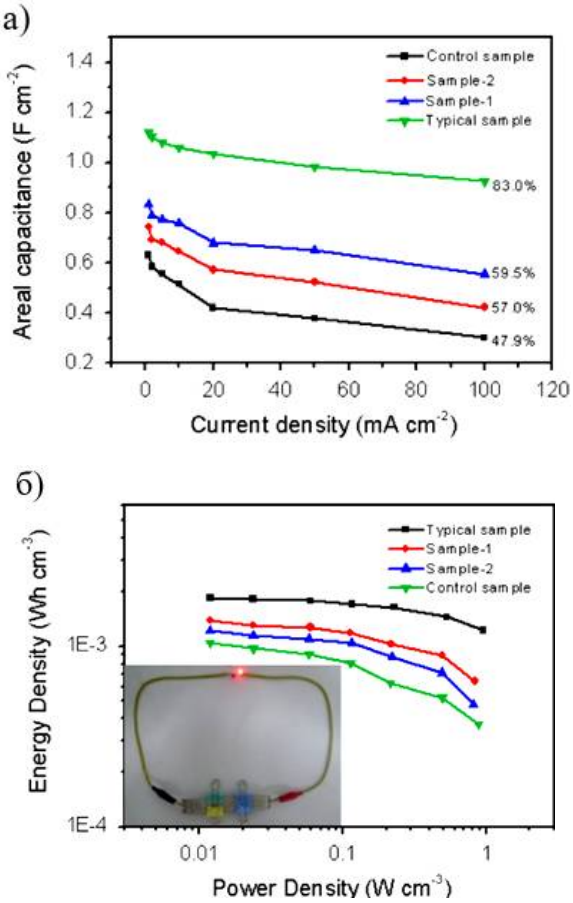


Рис. 1.7.1. Питома ємність β-FeOOH як функція густини струму (а) та діаграма Рагоне для макетів суперконтенсаторів з електродами на основі β-FeOOH (б) [11].

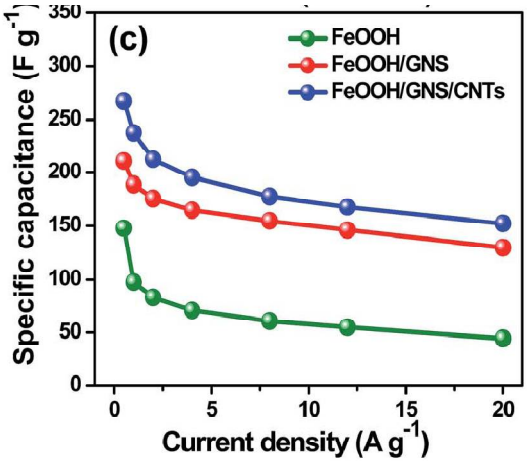


Рис. 1.7.2. Питома ємність FeOOH, FeOOH/GNS та FeOOH/GNS/CNTs при різних густинах струму [59].

Збільшення ефективності електронного та іонного транспорту в електродному матеріалі суперконденсатора можливе при використанні гібридних матеріалів – гідроксид заліза / вуглець. Такий варіант представлено у роботі [59], де авторами проведено порівняння енергетичних характеристик суперконденсаторів з негативними електродами на основі чистого FeOOH та гібридних матеріалів FeOOH/GNS та FeOOH/GNS/CNTs. Синтез композиту в результаті гідролізу Fe^{3+} на поверхні вуглецевих нанотрубок та графенових нанолистів призводить до зменшення ступеня кристалічності гідроксиду заліза, що зумовлюватиме зменшення шляхів дифузії іонів в матеріалі, і як результат збільшення псевдоємності FeOOH. Встановлено, що питома ємність чистого FeOOH при гальваностатичному режимі в триелектродній комірці становить 44 Ф/г при густині струму розряду 20 А/г, в той час як для FeOOH/GNS – 129 Ф/г і FeOOH/GNS/CNTs – 152 Ф/г при тих же значеннях струму (рис. 1.7.2).

Переваги застосування в суперконденсаторах матеріалів із складною морфологією представлено авторами [102], де апробовано β-FeOOH з стержневидними частинками розміром 50x300 нм в якості негативного електрода. Гібридний суперконденсатор на основі позитивного електрода MnO_2 та негативного електрода FeOOH має широкий діапазон робочої напруги (0-1,85 В) в електроліті Li_2SO_4. Він забезпечує густину енергії 12 Вт/кг/кг на при густині потужності потужності 3700 Вт/кг (рис.1.7.3).

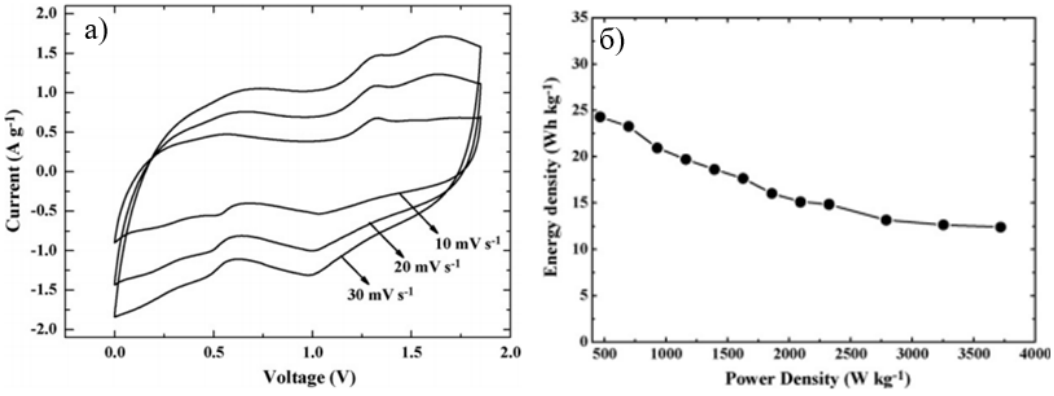


Рис. 1.7.3. Криві ЦВА при різних швидкостях сканування в діапазоні напруг 0–1,85 В (а) та діаграми Рагоне (б) для гібридного суперконденсатора з електродами на основі MnO_2–FeOOH [102].

Авторами [103] в якості основи негативного електрода для гібридного суперконденсатора досліджувалися стержнеподібні чатинки β-FeOOH з тунельною структурою. Композитний електрод β-FeOOH /активоване вугілля (АС) продемонстрував похилу розрядну криву в діапазоні напруг від 1,5 В до 2,8 В, причому ємність досягала значень 30 мАгод/г, що відповідає густині енергії 45 Вт/кг. При циклічному заряд/розряді при струмі 1 С ємність залишається на рівні 96% від початкової після 800 циклів, а при струмі 10С зберігається 80% ємності (рис. 1.7.4).

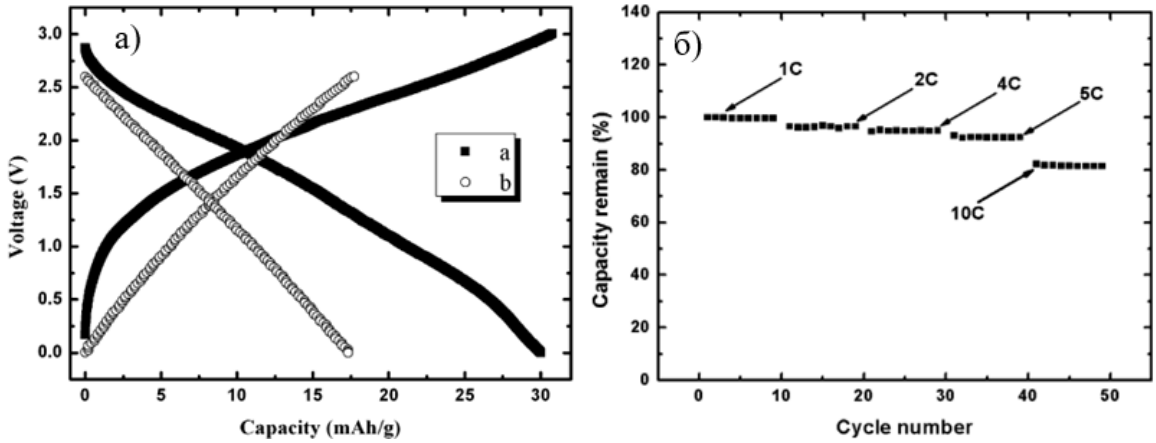


Рис. 1.7.4. Криві заряду і розряду гібридного електрохімічного суперконденсатора β-FeOOH/AC (чорним) та симетричного електрохімічного конденсатора AC/AC (сірим) при густині струму 0,5 мА/см^2 (а); зміна кулонівської ефективності β-FeOOH/AC в залежності від кількості циклів заряду-розряду (б) [103].

Авторами [104] проаналізовано вплив вуглецевої складової в композиті β-FeOOH/вуглець на ефективність електродів в елементах літій-іонних батарей. Композити отримувалися методом осадження, причому встановлено, що наностержні β-FeOOH ростуть у порах вуглецевої компоненти. На ЦВА кривих чітко спостерігаються два катодні піки при 0,77 В і 1,60 В та два анодні піки при 1,73 В і 2,73 В, які свідчать про присутність двох етапів літіювання/делітіювання FeOOH відповідно до схем :

$$\beta - Fe(III)OOH + Li^+ + e^{-1} \leftrightarrow LiFe(II)OOH \qquad (1.7.1)$$

$$LiFe(II)OOH + 2Li^+ + 2e^{-1} \leftrightarrow Fe(0) + Li_2O + LiOH \qquad (1.7.2)$$

Рівняння (1.7.1) описує процес відновлення заліза $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, що відповідає пікам при 1,60 В і 2,73 В. Реакція (1.7.2) відповідає переходу $Fe^{2+} \rightarrow Fe^0$, причому

отримані результати свідчать про оборотність реакції (1.7.2). Рис. 1.7.6. демонструє 1-у та 2-у ЦВА криві для композиту вуглецевою компонентою при 0,1 мА/с.

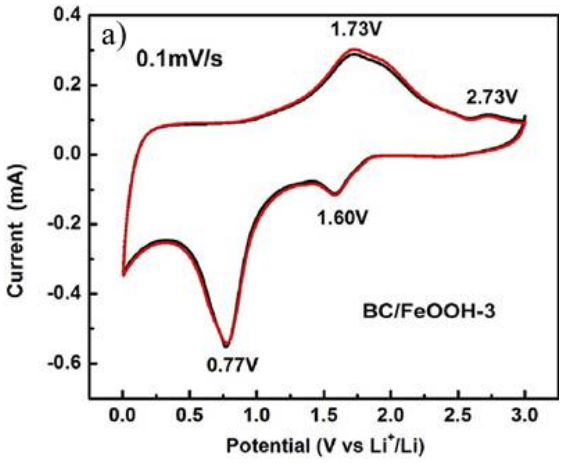


Рис. 1.7.6. ЦВА крива для макету літієвих джерел струму з електродами на основі композитів FeOOH/вуглець (швидкість сканування 0,1 мВ/с) [104].

Авторами [55] досліджено електрохімічні властивості електродних композицій на основі композиту наночастинок β-FeOOH вирощених на вуглецевих нанотрубках CNTs (рис 1.7.7, а). Отриманий композитний електрод β-FeOOH/CNTs продемонстрував відмінні електрохімічні властивості, з розрядною ємністю 205 мА·год/г протягом першого циклу та 131 мА·год/г після 200 циклів (рис. 1.7.7, б). На основі результатів рентгеноструктурного аналізу та мас-спектроскопії вторинних іонів, авторами запропоновано механізм фазових змін матеріалу катода β-FeOOH при роботі в складі Na-йонного джерела струму : $FeOOH+Na^{+}+e^{-}\rightarrow FeO+NaOH$.

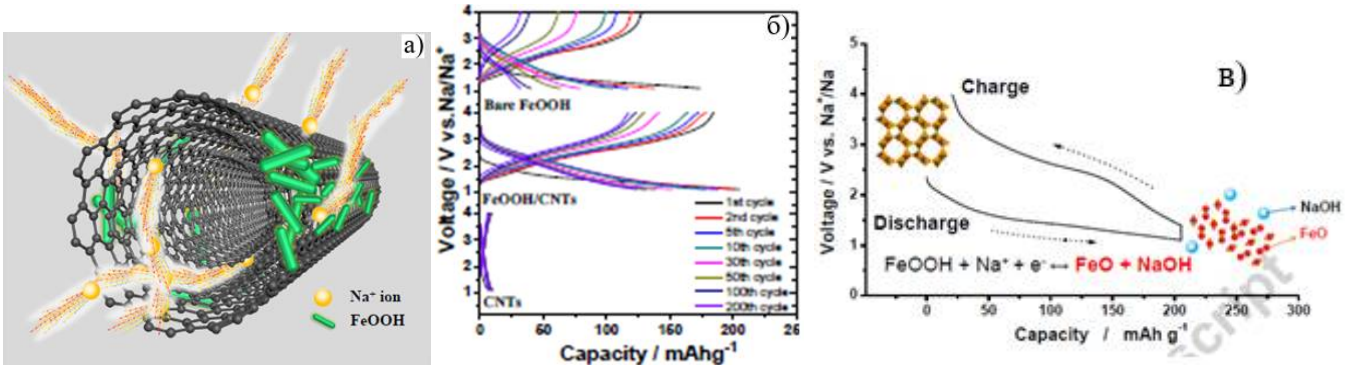


Рис. 1.7.7. Модель Композит β-FeOOH/CNTs (а); цикли заряд/розряду β-FeOOH (зверху), β-FeOOH/CNTs (посередині) та CNTs (знизу) (б), схема оборотної реакції інтеркаляції-деінтеркаляціїх іонів натрію (в) [55].

Струмотворча реакція залишається оборотною навіть при швидкості розряду 10C (рис. 1.7.7, c). Незважаючи на те, що структура "чистого" β-FeOOH руйнується під час електрохімічних перетворень, структурні трасформації для β-FeOOH в складі композитного електроду не спостерігаються.

В цьому розділі описано кристалічну та електронну структуру оксид-гідроксиду заліза β-FeOOH, умови його фазової стійкості та трансформацій в оксидну форму. Проаналізовано методи отримання β-FeOOH, а також композитів на його основі з вуглецевими наноматеріалами. Значну увагу приділено висвітленню проблематики впливу розмірних ефектів на мікромагнітні властивості оксид-гідроксидів заліза в ультрадисперсному стані. Основний акцент зроблено на аналізі потенціалу використання оксид-гідроксидів заліза як електродного матеріалу для електрохімічних джерел живлення.

Література до розділу

1-104.

РОЗДІЛ ІІ. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ОТРИМАНИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1. Дослідження кристалічної мікроструктрури матеріалів методом рентгеноструктурного аналізу

Рентгеноструктурний аналіз є важливим методом ідентифікації та вивчення кристалічної структури синтезованих зразків. При дослідженні порошкових чи полікристалічних матеріалів використовується метод Дебая-Шеррера-Хелла. За яким, вузький паралельний пучок монохроматичних рентгенівських променів, падаючи на полікристалічний зразок і відбиваючись від кристаликів, з яких він складається, дає ряд коаксіальних дифракційних конусів (рис. 2.1.1). Віссю для конусів служить первинний напрямок рентгенівського випромінювання. Інтенсивність і положення дифракційних конусів фіксується у вигляді дифрактограм [105].

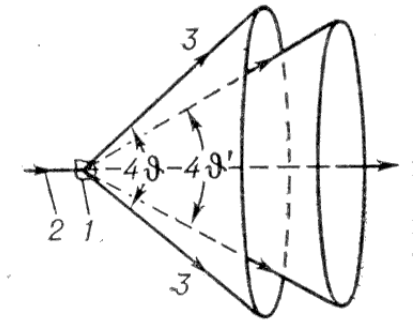


Рис.2.1.1. Зображення коаксіальних дифракційних конусів [105].

Отримані в результаті такого аналізу дифрактограми володіють набором параметрів, за допомогою яких ми можемо аналізувати досліджуваний зразок. 1) Кутове положення дифракційних максимумів, що визначається розташуванням атомів кристалічної гратки. Аналіз цього параметру дозволяє встановити просторову симетрію та параметри елементарної комірки. 2) Інтегральна інтенсивність даних максимумів, що визначається типом та кількістю атомів що формують кристалічну гратку певної групи симетрії. Цікавим є параметр – ширина дифракційних максимумів, з якого можна робити висновки про величину ОКР матеріалу [106].

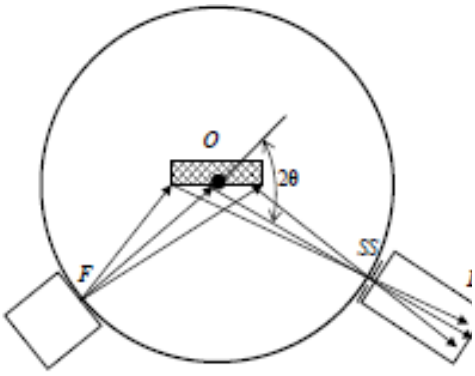


Рис. 2.1.2. Зйомка полікристалічного зразка за схемою Брегга-Брентано [107].

В роботі дифрактограми отримували за допомогою дифрактометра ДРОН-3.0 (випромінювання Cu Kα). Використовувалася геометрія Брегга-Бретано (рис. 2.1.2).

В схемі Брега-Брентано зразок розмі-

щується такиим чином, щоб досліджувана поверхня знаходилась на осі гоніометра О. Умовою є рівність FO=OS, де FO–відстань від фокуса рентгенівської трубки до осі гоніометра; OS– відстань від осі гоніометра до приймальної щілини SS. Рівність FO=OS=RГ повинна зберігатись при будь яких кутах 2θ, для цього використовуються спеціальні методики юстовки гоніометра [107].

Для якісного аналізу використовувалися структурні моделі ICSD. Структурна модель для β-FeOOH базувалася на записах ICSD #36400. Відпалений у вакуумі (850 - 900 °С протягом 4 год) мідний порошок із середнім розміром зерна близько 50 мкм був використаний в якості еталонного зразка для визначення інструментального розширення піку.

Для визначення умови виникнення дифракційних максимумів у кристалі, його представляють набором паралельних атомних площин, які знаходяться на одній відстані одна від одної, їх розміщення в кристалі задають індексами (hkl). Рентгенівські промені відбиваються від різних площин та інтерферують (рис. 2.1.3) [108].

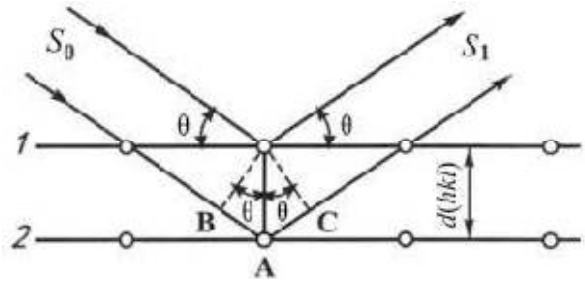


Рис. 2.1.3. Схема відбивання рентгенівських променів на атомних площинах [108].

Дифракція рентгенівських променів на кристалічній гратці відбувається при виконанні умови Вульфа-Брегга: $2d\sin\theta = n\lambda$, де d – є відстанню між найближчими кристалографічними площинами; θ – це кут під яким можна спостерігати дифракцію; n – порядок дифракційного максимуму; λ – довжина хвилі.

Оскільки, порошки нанокомпозитів містять різним чином орієнтовані кристали, то завжди є певне число кристалів, що містять певні площини від яких будуть відбиватися рентгенівські промені. В такому випадку під кутом θ можна буде спостерігати дифракційний максимум для площин даного сорту.

Розмір областей когерентного розсіяння (ОКР) обчислювали за рівнянням Шеррера: $D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$, де K – константа Шеррера (K = 0,9), λ – довжина хвилі (0,15405 нм), β – повна ширина на половині максимуму піку (FWHM) (в радіанах), і

θ – кутове положення піка. Що стосується форми піка, для моделювання було використано функцію Псевдо-Войт.

2.2. Месбауерівська спектроскопія, як метод дослідженння магнітної мікроструктури оксидів та гідроксидів заліза

Дослідження магнітної мікроструктури матеріалів здійснювались методом месбауерівської спектроскопії. Месбауерівські спектри отримувалися за допомогою спектрометра MS-1104Em використовуючи ^{57}Co γ-променеве джерело і калібровані при кімнатній температурі з α-Fe як стандарт (ширина лінії 0,29 мм/с). Налаштування проводились за допомогою програмного забезпечення UnivemMs 701. Під час дослідження магнітної мікроструктури методом Месбауера отримуються певні параметри, проаналізувавши які, роблять детальні висновки про магнітну мікроструктуру матеріалу. Розглянемо основні з таких параметрів.

Ізомерний зсув δ вимірюється в мм/с, відповідає різниці енергій γ-кванта відповідного переходу джерела і поглинача (рис.2.2.1, а), що компенсується за рахунок доплерівського зсуву частоти при переміщенні джерела щодо поглинача:

$$\delta = \frac{4}{3}\pi c^2 z \frac{\Delta R}{R} R^2 \left[\left|\psi_{Inпог}(0)\right|^2 - \left|\psi_{Iввип}\right|^2 \right] \qquad (2.2.1)$$

де $\left|\psi_{Inпог}(0)\right|^2 - \left|\psi_{Iввип}\right|^2$ – множник, який відповідає за різницю енергій γ-кванта при переході в джерелі і в поглиначі (рис. 2.2.1, б).

Хімічний ізомерний зсув – відображає розподіл електронної щільності навколо ядра. Таким чином, хімічний ізомерний зсув залежить від хімічного стану джерела і поглинача (в нашому випадку ізотопу Fe), тобто при використанні γ-джерел різних станів, ізомерний зсув δ матиме різне значення і знаки для однакових поглиначів [109].

Виникнення ізомерного зсуву обумовлене залежністю монопольного вкладу в енергію кулонівської взаємодії між ядром і електроном від середньоквадратичного радіуса (<R^2>) розподілу ядерного заряду, з однієї сторони [110]. Та зміною густини заряду електронів на ядрі $\left|\psi_{Inпог}(0)\right|^2 - \left|\psi_{Iввип}\right|^2$ в поглиначі порівняно з густиною заряду на ядрі у джерелі.

Таким чином, зсув смуги резонансного поглинання (хімічний або ізомерний зсув) дає інформацію про ступінь окислення месбауерівських атомів, їх координаційного числа і типу хімічного зв'язку.

Квадрупольне розщеплення Q_s, вимірюється мм/с, відображає взаємодію електричного квадрупольного моменту ядра з навколишнім його неоднорідним кристалічним (електричним) полем [109]. Наявність квадрупольного розщеплення проявляється на месбауерівських спектрах розщепленням піку на два (рис.2.2.1, в, рис.2.2.1, г), що свідчить про несеметричність розподілу заряду на ядрі. Це наслідок впливу ближнього оточення та степені окислення атома [111].

В загальному вигляді можна записати вираз, який описує взаємодію між електричним квадрупольним моментом ядра і градієнтом електричного поля, наступним чином:

$$E_Q = \frac{e^2 qQ}{4J(2J-1)}\left[3m_j^2 - J(J+1)\right]\cdot\left(1+\frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \qquad (2.2.2)$$

де J-спін ядра $m_j = J, J-1, ..., -J$ – магнітне квантове число, q – градієнт електричного поля, η – параметр асиметрії, e^2qQ – константа квадрупольної взаємодії.

По величині і знаку квадрупольного моменту можна судити про ступінь відхилення розподілу усередненої густини електричного заряду ядра, в стані з m ядра від сферичної симетрії. Q=0 при сферично симетричному розподілі заряду. Q<0– розподіл заряду на ядрі має сплющену форму, а при Q>0 – ядро, яке має форму витягнутого еліпсоїда [112].

Магнітне розщеплення це явище при якому спектр поглинання в магнітному полі розпадається на шість смуг (званих секстетом) з відносними інтенсивностями 3: 2: 1: 1: 2: 3 (рис. 2.2.1, е). Зумовлене воно тим, що спін ядра в магнітному полі може розташовуватися за напрямком магнітного поля або проти. В основному стані залізо зі спіном ½ має два варіанти розташування (1/2 і -1/2), в збудженому стані, зі спіном 3/2, – чотири (від +3/2 і -3/2). Оскільки є два заборонені переходи, то замість восьми, буде шість переходів (рис 2.2.1, д).

Різниця в інтенсивностях піків лінійно пов'язано з величиною зовнішнього по відношенню до ядра магнітного поля. Це дозволяє оцінювати як власне магнітне поле, так і переходи в структурі пов'язані зі зміною магнітної впорядкованості [110].

Ширина піку месбауерівського спектра визначається з принципу невизначеності Гейзенберга і залежить від періоду напіврозпаду метастабільного стану, але також і від температури і особливостей зразка (рис. 2.2.1, є; рис. 2.2.1, ж). З принципу невизначеності Гейзенберга $\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{2t}$ видно, що при певному часі t, мінімальна ширина лінії поглинання енергії буде рівна $\Delta E = \frac{h}{2t}$. Ця енергія називається природною шириною лінії розпаду, позначається через Γ_n, і пов'язана його з періодом напіврозпаду наступним виразом $\Gamma_n = \frac{h \ln 2}{T_{1/2}}$. Величину Γ_n можна визначити шляхом екстраполяції ширини піку поглинання на половині його висоти в збагачених 57Fe поглиначів різної товщини (і відповідно різної ширини лінії) до поглинача нульової товщини [109].

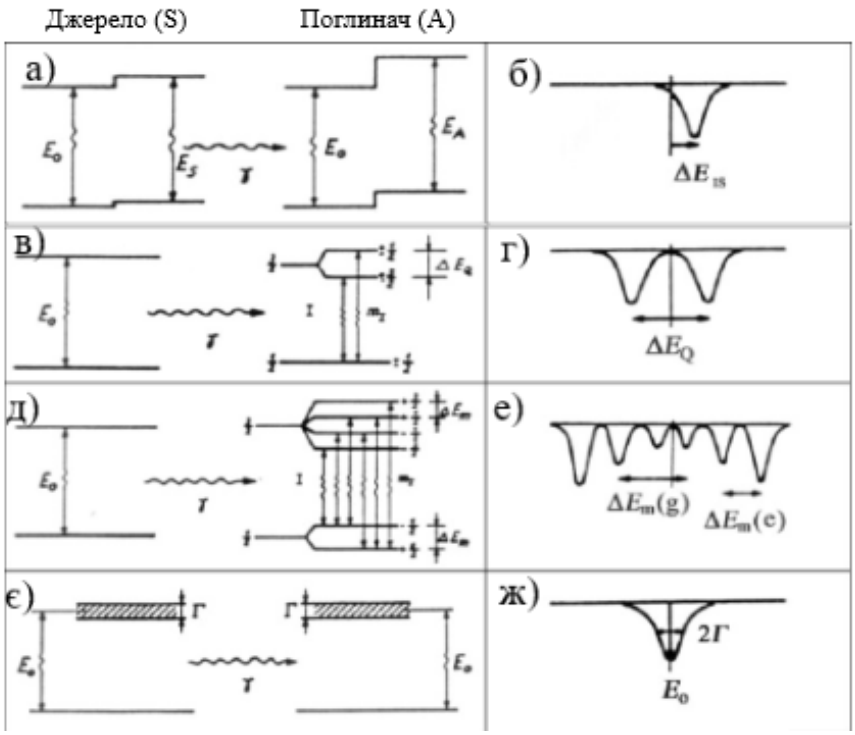


Рис. 2.2.5. Рівні енергії та дозволені переходи ^{57}Fe при хімічному ізомерному зсуві (а); для квадрупольного розчеплення (в); для магнітного розщеплення (д); для ширини лінії месбауерівського спектру (є); залежність енергії поглинання від швидкості переміщення джерела при хімічному ізомерному зсуві (б); для квадрупольного розчеплення (г); для магнітного розщеплення (е); для ширини лінії месбауерівського спектру (ж) [110].

2.3. Особливості застосування методу адсорбційної порометрії при дослідженні морфологіїї ультрадисперсних матеріалів

Дослідження питомої поверхні та пористості синтезованих матеріалів здійснювались методом адсорбційної порометрії. За допомогою адсорбційних методів дослідження кількісно описують процеси міжмолекулярної взаємодії, визначають термодинамічні характеристики адсорбційної рівноваги, та геометричні параметри адсорбента, такі як величину питомої поверхні, розподіл пор за розмірами та об'єм пор [113, 114]. Виділяють три механізми адсорбції: а) адсорбцію, при якій адсорбується мала кількість речовини за рівнянням ізотерми Генрі; б) за моделлю Ленгмюра при, якій утворюється щільний моношар молекул; в) полімолекулярна адсорбція за моделю БЕТ (рис. 2.3.1) [115].

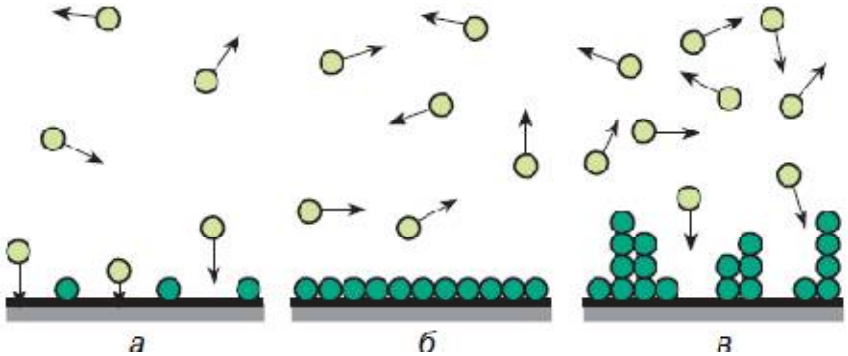


Рис. 2.3.1. Адсорбція молекул газу на поверхні твердого тіла [115].

Процес адсорбції математично можна виразити: $W_m=f(p/p_0)_{,T,газ,твердетіло}$, де p_0 – тиск насичених парів адсорбтиву, T –температура, p –тиску газу [114]. Це рівняння ізотерми адсорбції. Найчастіше ізотерми фізичної адсорбції можна віднести до одного із п’яти типів, від I до V [116, 117]. У ізотерм IV та V присутня петля гістерезису. Щоб виміряти нижню частину петлі гістерезису, вимірюють адсорбцію поступово додаючи газ в систему, а верхню вимірюють при послідовному його зменшенні. Іноді бувають присутні ефекти з гістерезисом, і в інших типах ізотерм. VI тип ізотерм доволі рідко зустрічається (рис. 2.3.2). З ізотерм II і IV типу, можна визначити ємність моношару для зразка за теорією полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета, Теллера (БЕТ) [114].

Для розрахунку питомої поверхні Sпит використовується рівняння:

$$S_{ПИТ} = a_m \cdot \omega \cdot N_A \qquad (2.3.1)$$

де ω – площа молекули сорбату в адсорбційному шарі, N_A – число Авогадро, величину a_m визначають з рівняння BET:

$$a = \frac{a_m \cdot C \cdot P/P_0}{(1-P/P_0)\cdot[1+(C-1)\cdot P/P_0]}, \qquad (2.3.2)$$

де a – рівноважна кількість молей речовини, яка сорбована 1 грамом сорбенту, P/P_0 – відносний тиск пари, C – константа БЕТ.

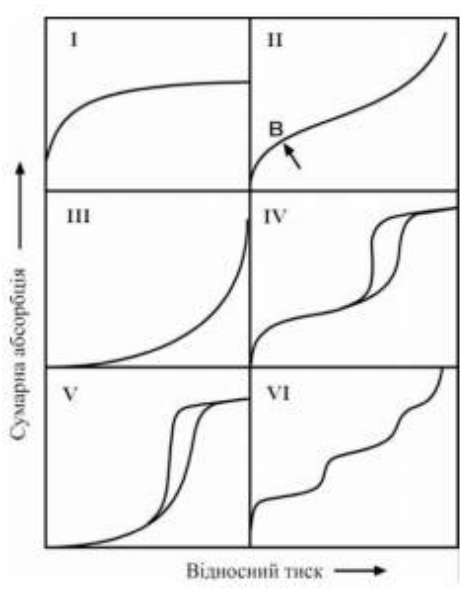


Рис. 2.3.2. Типи ізотерм адсорбції [114].

Площу, яку займає одна молекула сорбату в адсорбційному шарі ω, розраховують з рівності, отриманої з припущенням, що молекули мають форму кулі та щільно упаковані в адсорбційному шарі

$$\omega = 4 \cdot 0.866\left(\frac{M}{4\sqrt{2}\cdot\rho\cdot N_A}\right), \qquad (2.3.3)$$

де M – молекулярна маса сорбата, ρ - густина сорбата.

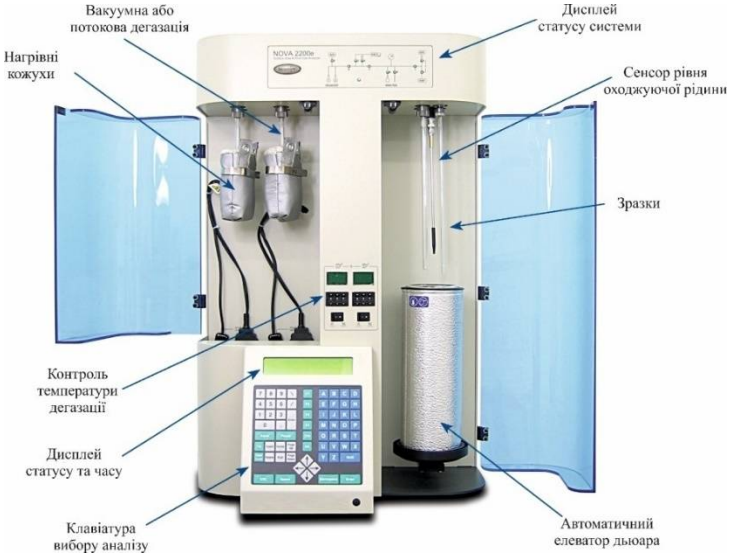


Рис. 2.3.3.Сорбтометр NOVA Quantachrome 2200e.

З величини питомої поверхні знаходять розмір частинок матеріалу d. У випадку однакових частинок сферичної форми, діаметр частинки буде рівний

$$d = \frac{6}{S_{ПИТ}\rho} \qquad (2.3.4)$$

Міжнародним союзом з теоретичної і прикладної хімії (IUPAC) була прийнята наступна класифікація пор за розмірами: <2нм – мікропори, 2–50 нм – мезопори,

>50 – макропори. Наявність тої чи іншої пористості відображається на ізотермах адсорбції. Розподіл розмірів пор визначали методом BJH [118].

В роботі дослідження матеріалів методом адсорбції азоту було здійснено аналізуючи ізотерми адсорбції-десорбції з використанням сорбометра NOVA Quantachrome 2200e (рис. 2.3.3).

2.4. Дослідження електрофізичних властивостей ультрадисперсних матеріалів методом імпедансної спектроскопії

Найбільш ґрунтовним методом дослідження провідних властивостей матеріалу є метод імпедансної спектроскопії. Метод імпедансної спектроскопії базується на аналізі реакції системи після дії електричного сигналу [119, 120]. Метод дослідження імпедансна спектроскопія дає ряд параметрів, які можна одержати з спектрів імпедансу. Зазвичай їх можна поділити на дві категорії: ті, що належать матеріалу, це провідність, рухливість зарядів, діелектрична проникність, швидкість генерації-рекомбінації зарядів; а також ті, які характеризують межі розділу – швидкість абсорбції, коефіцієнти дифузії [121].

Дані отримувались за допомогою імпедансного спектрометра *Autolab PGSTAT 12/FRA – 2* з діапазоном частот 10^{-3} Гц – 10^{6} Гц.

За допомогою діаграм Найквіста, які є фазовими годографами дійсної Z' та уявної Z'' частин опору, можна знайти такі параметри системи: як провідність, діелектричні характеристики, частотні залежності в широкому діапазоні частот. Координати Найквіста – являють собою комплексну омічну площину, де по осі x дійсна складова Z', а по осі y – уявна складова опору Z" (рис. 2.4.1). Величину імпедансу можна записати як $\left|Z^*\right| = r(U_i - U_0)/U_0$, де r – це фіксований опір (1000 Ом), U_i – напруга вхідного сигналу, U_0 – напруга вихідного сигналу. Імпеданс можна подати у вигляді комплексного



Рис. 2.4.1. Годограф імпедансу в координатах Найквіста.

числа $Z^* = Z' - jZ''$. Дійсна частина опору запишеться: $Z' = \left|Z^*\right|\cos\theta$, а уявна – $Z'' = \left|Z^*\right|\sin\theta$.

Отже, для побудови імпедансного спектру в координатах Найквіста для кожної точки кривої потрібно розрахувати значення Z ' і Z" з масиву даних (ω, Z_0, φ), або інший варіант відкласти вектор Z_0 під кутом φ до осі ординат і потрібно зафіксувати положення його кінцевої точки. Обидва методи дають ідентичний результат.

Набором комбінацій найпростіших електричних елементів (опір, ємність і т.п.) аналізується відповідність виду годографа досліджуваної системи. Кожен такий елемент відповідає за той чи інший хімічний, фізичний, чи електрохімічний процес, який відбувається в реально досліджуваній системі [121].

У загальному випадку електрохімічний імпеданс можна подати як послідовне з'єднання омічного опору $R(\omega)$ та ємності $C(\omega)$ [120]:

$$Z = R(\omega) + \frac{1}{[j\omega C(\omega)]} = \mathrm{Re}\, Z - j\,\mathrm{Im}\, Z \qquad (2.4.1)$$

На основі діаграм Найквіста, визначають параметри системи, якими оцінюють її частотно залежні провідні та діелектричні характеристики.

2.5. Аналіз фотокаталітичної активності з застосуванням оптичної спектроскопії у видимому діапазоні

Фотокаталіз – це прискорення хімічних реакцій, яке зумовлене присутністю каталізатора та опромінення світлом [122]. Цікавим є те, що окремо світло чи каталізатор не є прискорювачами перебігу реакції.

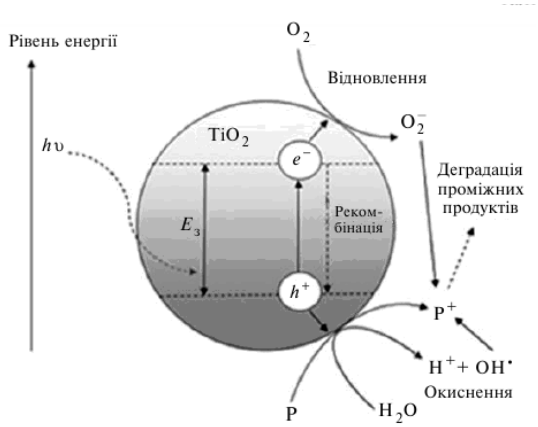


Рис. 2.5.1. Механізм фотокаталізу на поверхні TiO_2 [124].

Фотокаталізатори – речовини, які при поглинанні світла, запускають хімічні перетворення речовин, в яких відбувається реакція, вони також вступають в хімічну взаємодію з тими речовинами, які є учасниками реакції та встановлюють власний склад після того, як відбувається кожний

цикл взаємодій [123]. На рис. 2.5.1 представлено схематичний перебіг фотокаталізу з TiO_2 в ролі фотокаталізатора.

Електрон може взаємодіяти з киснем, що буде причиною утворення сильних окислювачів О і ОН-радикал:

$$e + O_2 \rightarrow O_2^-$$

$$O^- + e \rightarrow O_2^{2-} \rightarrow O^- + O^-$$

$$O_2^{2-} + 2H \rightarrow H_2O_2$$

$$HO_2 + e \rightarrow OH + OH^-$$

$$O^- + H^+ \rightarrow OH$$

Дірка взаємодіє з водою (при умові, що реакція відбувається у середовищі води): $h + H_2O \rightarrow OH + H^+$ або з тим органічним (чи неорганічним) з'єднанням, що адсорбується на поверхні. При переміщенні електронів та дірок в напрямку до поверхні, а також на самій поверхні, є можливість їхньої рекомбінації, як наслідок активність каталізатора буде розмірно-чутливим параметром [125].

Отже під дією фотокаталізатора та світла змінюється концентрація розчину метиленового блакитного (МБ). Задача полягає в тому, щоб визначити швидкість зміни пропускної здатності розчинів при дії УФ-випромінювання або видимого випромінювання з наявністю фотокаталізатора, і як результат розрахувати зміну концентрації МБ. Для визначення пропускної здатності розчинів використовувався спектрофотометр ULAB 108UV (рис. 2.5.2).



Рис. 2.5.2. Спектрофотометр програмований ULAB 108UV.

2.6. Особливості дослідження електрохімічних властивостей оксидів та гідроксидів заліза

В роботі електрохімічні властивості матеріалів досліджували за допомогою триелектродної комірки (рис. 2.6.1). В якості електроліту був використаний 1 М Li_2SO_4. Платиновий та хлорсрібний електрод використовували в якості протиелектрода та електрода порівняння. Робочим електродом слугував електрод, виготовлений з досліджуваних матеріалів. Які виготовляли наступним чином, синтезовані матеріали змішували з 10% ацетиленової сажі та зв'язуючим матеріалом, наносили на нікелеву сітку площею 1,5 $см^2$ та товщиною 0,05 см.

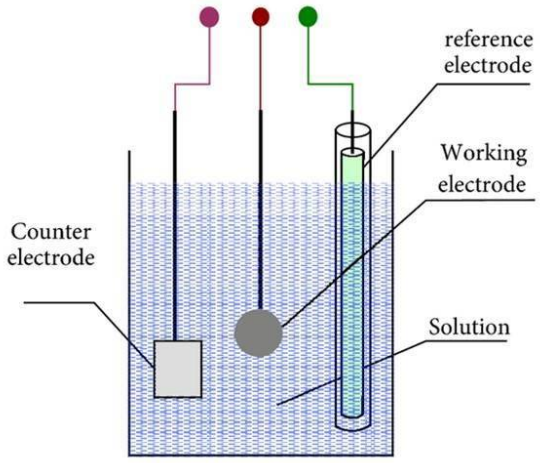


Рис. 2.6.1. Схема триелектродної комірки для електрохімічних досліджень [126].

Електрохімічний процес на межі розділу електрод/електроліт досліджували методом циклічної вольтамперометрії, використовуючи прилад Autolab PG-STAT 12/FRA-2.

Методи дослідження електрохімічних властивостей

Метод циклічної вольтамперометрії дозволяє досліджувати кінетику електрохімічних реакцій, які проходять на поверхні робочого електроду, при збільшенні потенціалу від початку до кінця і далі в зворотному напрямку за умови, що швидкість зміни потенціалу залишається сталою, і реєструється струм на електроді. Результуюча крива це вольтамперограма, тобто залежність струму, який протікає на електроді від потенціалу. За допомогою методу циклічної вольтамперометрії можна зареєструвати в основному два типи електрохімічних процесів. Перший тип електрохімічних процесів, це процеси які характеризуються зарядом ПЕШ (про це характеризує прямокутна форма потенціодинамічних кривих), інший тип, це реакції, які характеризуються фарадеївськими процесами (про них можна судити по гострих максимумах на потенціодинамічній кривій) [127]. Метод дозволяє вивчати як пряму, так і зворотню стадію окисно-відновної реакції [128].

Для обчислення заряд/розрядної ємності при потенціодинамічному режимі можна виділити наступну методику. Розраховуємо питому ємність в процесі заряду (розряду): $C = \frac{dq}{dU}$, де величина заряду запишеться як: $dq = Idt$, де I(U) – величина сили струму при заряд/розряді, тому $C = \frac{Idt}{dU}$. Швидкість сканування запишемо $S = \frac{dU}{dt}$. Отже, отримуємо: $C = \frac{I(U)}{S}$. Корисну потужність після циклу заряд/розряду можна розрахувати, як площу, обмежену кривими заряду/розряду: $A = \int_{U_1}^{U_2} I(U)dU$. Якщо врахувати I(U), отримаємо: $A = \int_{U_1}^{U_2} CSdU = CS\Delta U$. З вище сказаного, можна записати зарядову і розрядну ємності комірки: $C = \frac{A}{(U_2 - U_1)S}$.

Якщо потенціал змінюється на величину ΔE, то зміна ємності заряду буде представлена як: $\Delta Q = C\Delta E$, де C – величина ємності, а ΔE – зміна різниці потенціалів на обкладках. Записавши швидкість розгортки $s = \Delta E / \Delta t$, отримаємо: $I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{\Delta E}{\Delta t} \cdot C = s \cdot C$

з останньої рівності видно, що величина струму буде залежати від знаку струму, величини ємності і швидкості розгортки потенціалу.

Метод циклічної вольтамперометрії дозволяє отримати інформацію про ємність заряду і розряду, потенціали та степінь оборотності струмоутворюючих реакцій, про їх кінетику [129].

Комплекс представлених сучасних взаємодоповнюючих методик досліджень забезпечують аналіз структурних, магнітних, морфологічних, оптичних, фотокаталітичних, електрофізичних та електрохімічних властивостей оксидів та оксид гідроксидів заліза та композитів на їх основі з вуглецевими нанотрубками та діоксином титану.

Література до розділу

105-129.

РОЗДІЛ ІІІ. СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ, МАГНІТНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДІВ І ГІДРОКСИДІВ ЗАЛІЗА, ОТРИМАНИХ МЕТОДАМИ ОСАДЖЕННЯ ТА ІОННОГО ОБМІНУ

Вступ

Велика зацікавленість науковців дослідженням β-FeOOH зумовлена широким спектром сфер його потенційного застосування. Наприклад, як фотокаталізатора [130], в якості пігменту [131], чи газового сенсора [132]. Вивчення структурних особливостей β-FeOOH це передумова запобіганню процесів корозії сталей [15].

Незважаючи на те, що здійснено значну кількість наукових досліджень, на сьогодні немає загальноприйнятої ідентифікації кристалічної і магнітної структур β-FeOOH. Ведуться дискусії згідно вибору сингонії кристалічної решітки, аналізу месбауерівських даних, зокрема кількості парамагнітних компонент, які необхідні для їх розшифровки [15]. Формування кристалічної структури β-FeOOH відбувається за рахунок з'єднань подвійних ланцюгів октаедрів Fe(O,OH), що утворюють тунельні порожнини. Авторами пропонується тетрагональна структура [14] з групою симетрії I4/m, на противагу, в роботах [9, 22] пропонується моноклінна структура, I2/m.

Об'єктом постійного вивчення є процеси фазової трансформації β-FeOOH в α-Fe_2O_3, що зазвичай відбуваються в діапазоні температур 300-400^oC [86, 133-137]. Вивчення перебігу дисоціації β-FeOOH дозволяє побудувати механізми впливу на зародкоутворення гідроокисних, оксидних і феритових фаз заліза [86].

3.1. Ультрадисперсні оксиди та оксид-гідроксиди заліза, отримані методом осадження (S-серія)

3.1.1. Аналіз впливу pH реакційного середовища на структуроутворення оксидів та оксид-гідроксидів заліза

Простим і ефективним способом отримання залізовмісних наноматеріалів є осадження оксидгідроксидних фаз з аквазолю, сформованого гідрокомплексами катіонів заліза шляхом підвищення величини pH реакційного середовища. Водночас

залишається питання про контроль фазового складу і відхід від емпіричних режимів отримання матеріалів. Одним з варіантів обгрунтування вибору експериментальних умов отримання оксидних матеріалів є застосування теорії часткового заряду (Partial Charge Model, PCM) [138], що дозволяє встановити чисельні співвідношення для характеристик гідролізованих іонів металів і виявити закономірності оляційно-оксоляційних взаємодій комплексів, утворених в процесі гідролізу, характер яких буде визначати тип структурного впорядкування зародків нової фази.

З точки зору хімічної кінетики, нуклеація конденсованої фази в розчині солей металу *M* базується на реакції гідролізу і конденсації гідрокомплексів металів. Загалом цей процес описується термінами нуклеофільного заміщення як (R-радикал): –M–OR + XOH→–M–OX + ROH, де X=H для випадку гідролізації, X=M для випадку конденсації. Теорія базується на принципі Сандерсона який говорить про вирівнювання електронегативностей. Гідролізація йонів металів у середовищі води передбачає формування комплексів $[M(OH_2)_N]^{z+}$, де z – ступінь оксилення N - координаційне число (N=6 для перехідних металів, тобто формуються октакоординовані йонні комплекси). Перерозподіл зарядів між катіоном і лігандами здійснюється через формування σ-зв'язків M-OH_2 і призводить до перерозподілу електронної густини на незаповнені орбіталі катіона зі зв'язуючої $3a_1$ молекулярної орбіталі, які координовані в молекулі води. Октаедрично координовані мономерні гідрокомплекси іонів $Fe^{(III)}$ і $Fe^{(II)}$ експериментально досліджено авторами [139]. Де методом EXAFS-спектроскопії доведено ймовірність проходження прямого електронного обміну згідно схеми: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}+[Fe(H_2O)_6]^{3+}\leftrightarrow[Fe(H_2O)_6]^{3+}+[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, яка передбачає утворення перехідного стану, де ліганди для гідрокомплексів обох типів в першій координаційній сфері матимуть ідентичну конфігурацію. Це призводить до зменшення зв'язку O-H в координованих молекулах води та є ймовірним протікання реакції депротонізації комплексу за наступною схемою:

$$[M(OH_2)_N]^{z+}+hH_2O \rightarrow [M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}+hH_3O^+.$$

Розрахунки здійснені в [140], базуючись на теорії функціоналу електронної густини. Розраховане значення вільної енергії Гібса рвіне 1020 ккал/моль, для гідролізу йонів заліза і утворення $[Fe^{(III)}(H_2O)_6]^{3+}$. Депротонізація зумовлена

зменшенням вільної енергії Гібса. На першому етапі утворюється комплекс $[Fe^{(III)}(OH)(OH_2)_5]^{2+}$ з енергетичним виграшем 2-3 ккал/моль. Другий етап передбачає утворення комплексів $[Fe^{(III)}(OH)_2(OH_2)_4]^{+}$, в процесі якого енергія також зменшується на 2-3 ккал/моль. Утворений гідрокомплекс $M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ характеризуватиметься електронегативністю χ_p, що визначатиметься ступенем гідролізації h і ступенем окислення катіона ($+z$). Теорія часткового заряду передбачає розрахунок електронегативності комплексу, від якої залежить ступінь гідролізації, що в свою чергу впливає на стеричні умови нуклеації конденсованої фази [141]. На величину ступеня гідролізації впливатиме величина pH реакційного середовища. Тобто теорія часткового заряду дозволяє отримати науково-обгрунтований контрольований метод отримання передбачуваних конденсованих фаз. При певному значенні pH середовища можна розрахувати ступінь гідролізації гідрокомплексу $[M(OH_2)_N]^{z+}$ враховуючи умову рівності загального заряду +(z-h) та суму зарядів всіх компонент комплексу. Вираз для визначення ступеня гідролізації запишеться:

$h = \frac{z - n\delta_O - 2N\delta_H - \delta_M}{1 - \delta_H}$, де n – ступінь окислення кисневого аніона, z – ступінь окислення катіона та N– координаційне число, яке рівне N=6. Величини часткових зарядів δ_i для O, H, M можна визначити за допомогою рівняння $\delta_i = \frac{\left(\chi_w - \chi_i^0\right)}{1.36\sqrt{\chi_i^0}}$. χ_w – це електронегативність води, і є функцією величини pH та при температурі 25°C запишеться: χ_w=2,732-0,035·pH. В позначеннях Allred-Rochow величини електро-

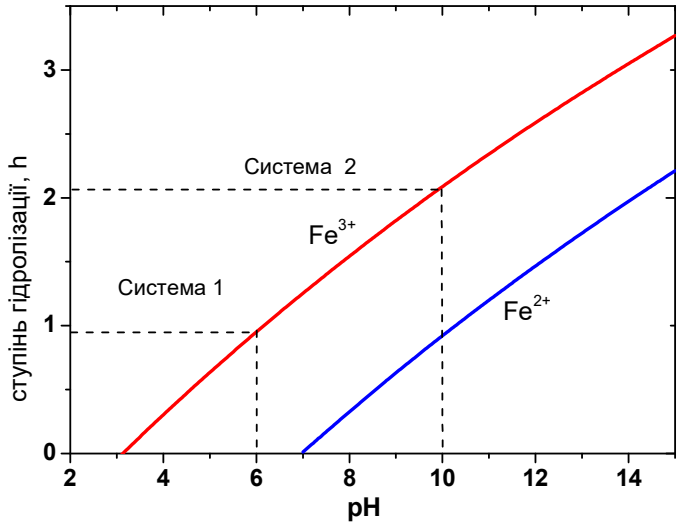


Рис. 3.1.1.1. Залежність ступеня гідролізації h мономерів $[M(OH)_h(OH_2)_{6-h}]^{(4-h)+}$ (M=Fe^{3+}, Fe^{2+}) від величини pH реакційного середовища.

негативностей χ^0 для оксигену та гідрогену становлять 3,50 і 2,10, а для катіонів Fe^{3+} – 1,72 [138]. У випадку гідролізації катіонів Fe^{3+}, Fe^{2+} при умові утворення октакоординованих гідрокомплексів, розраховані залежності h(pH) матимуть наступний вигляд (рис. 3.1.1.1).

Експериментальна перевірка отриманих залежностей в роботі [142] здійснювалася методами оптичної спектроскопії у видимому діапазоні (аналізувалися трансформації спектрів пропускання розчинів нітратів заліза в залежності від величини його pH середовища, який задавався розчином аміаку). Встановлено, що в областях значень pH рівних близько 6,3 та 10,1 наявні локальні мінімуми пропускання, що стає у відповідність теоретично-передбаченим умовам утворення комплексів $[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+}$ та $[Fe(OH)_2(OH_2)_4]^{+}$– 6,1 та 9,7, відповідно. Для мономерів з центральним йоном Fe^{3+} ступінь гідролізації може варіюватись від 1 при pH=5 і до до 3 при pH=13,5-14,0, та для мономерів в яких центральний іон Fe^{2+} ступінь гідролізації буде 1 при pH=10,0-10,5 і не перевищуватиме значення h=2 при pH=13,0-14,0. Отже, утворення фази магнетиту Fe_3O_4, який має структуру шпінелі, що містить йони $Fe^{(III)}$ і $Fe^{(II)}$ є ймовірним тільки при значеннях pH > 10,0.

В мономерах $[Fe^{(III)}(OH)(OH_2)_5]^{2+}$, утворених при значеннях pH в діапазоні 6,0-6,5 група OH^- володіє термодинамічною перевагою до локалізації в екваторіальній площині координаційного октаедра, а молекули води в першу чергу займатимуть аксіальні позиції [140]. При значеннях pH реакційного середовища близько 11 очікується домінування однозарядних мономерів $[Fe^{(III)}(OH)_2(OH_2)_4]^{+}$ та $[Fe^{(II)}(OH)(OH_2)_5]^{+}$ в реакційному середовищі. Димери з зарядом +2 утворюватимуться з чисельним домінуванням частинок першого і другого типів. Додаткова асиметрія комплексу другого типу за присутності йонів заліза $Fe^{(III)}$ і $Fe^{(II)}$, можливо стимулюватиме процес оляційного об'єднання двох димерів $[Fe^{(III)}Fe^{(II)}(OH)_3(OH_2)_7]^{+2}$, що передбачає формування термодинамічно-стабільного щільно упакованого тетракомплексу, який при кімнатних температурах є агрегативно стійким. Одночасно з цим проходитимуть реакції оляційного об'єднання окремих комплексів $[Fe^{(III)}{}_2Fe^{(II)}{}_2(OH)_6(OH_2)_{10}]^{+4}$, що супроводжуватиметься утворенням олових та місткових кисневих зв'яків, що передбачатиме умови нуклеації зародка оксидної

фази. Комплекс $[Fe^{(III)}{}_2Fe^{(II)}{}_2(OH)_6(OH_2)_{10}]^{+4}$ може енергетично оптимізуватися за допомогою оксоляційної перебудови центральної зони кластеру з утворенням обмінних зв'язків $Fe^{(III)}$–O– $Fe^{(II)}$, яка супроводжуватиметься депротонізацією:

$$[Fe^{(III)}{}_2Fe^{(II)}{}_2(OH)_6(OH_2)_{10}]^{+4}+4H_2O\rightarrow[Fe^{(III)}{}_2Fe^{(II)}{}_2O_4(OH)_2(OH_2)_{10}]^{0}.$$

Утворений комплекс є електрично нейтральним, при одночасному зменшенні агрегативної стійкості золю та можливості швидкого перебігу процесів коагуляції. На етапі нуклеації в процесах організації таких кластерів важливу роль відіграє магнітне впорядкування. Структури даного типу теоретично передбачені в [143].

При оляційній взаємодії комплексів $[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+}$ утворюватимуться димери $[Fe^{(III)}{}_2(OH)_2(OH_2)_8]^{4+}$, координаційні октаедри яких володіють спільним ребром, що не належить екваторіальній площині октаедрів. Такі димери особливі тим, що у формуванні зв'язків тут братимуть участь всі групи ОН.

Подальша поліконденсація супроводжується депротонізацією комплексу з утворенням зигзагоподібних або спіралевидних олігомерних ланцюгів. В межах окремого ланцюга можлива подальша депротонізація з формуванням олових зв'язків та часткової нейтралізації комплексів, причому заряд окремого ланцюга перестає бути функцією числа катіонів:

$$[Fe^{(III)}{}_n(OH)_{2(n-1)}(OH_2)_{4n}]^{+(n+2)}\rightarrow [Fe^{(III)}{}_nO_{n-1}(OH)_{n-1}\ (OH_2)_{4n}]^{+3}+(n-1)H^{+}.$$

При цьому між атомами оксигену та водню гідроксильних груп окремих олігомерів можуть формуватися водневі зв'язки, але структура залишається нещільною та насиченою молекулами води. За цих умов формуватиметься зародок фази гідроксиду заліза.

Структури фаз α-, β- і γ-FeOOH утворюються ланцюгами октаедрів зі спільними ребрами [144], причому мінімальною густиною серед оксид-гідроксидів заліза володіє β-FeOOH (акаганіт) [9].

3.1.2. Синтез ультрадисперсних β-FeOOH та Fe_3O_4 методом осадження

Отримані попередньо висновки експериментально перевірялися на основі аналізу структури та властивостей продуктів реакції сумісним осадженням розчинів солей заліза при значеннях pH рівних 6,0-6,5 та 10,5-11,0. Протоколи синтезів були

близькі до підходів, висвітлених в роботі [145]. Для синтезу S1 готувався водний розчин $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,3 М), в який при постійному перемішуванні при температурі 55-65°С по краплях вводився NH_4OH (25% водний розчин). Після досягення pH середовища в діапазоні 6,0-6,5 отриманий бурий розчин витримувався при температурі 65°С протягом 24 год, відділявся центрифугуванням, промивався багатократно дистильованою водою і висушувався при 85-95° С до постійної маси. При реалізації синтезу S2 в якості прекурсорів застосовувалися розчини хлоридів заліза (II) та (III) за умови співвідношення Fe^{2+}/Fe^{3+}=1/2. Кінцевий pH реакційного середовища після покрапельного додавання NH_4OH знаходився в діапазоні 10,5-11,0. Подальші кроки були аналогічними як для випадку синтезу S1

3.1.3. Структурні та морфологічні характеристики матеріалів S- серії

Рентгеноструктурні дослідження матеріалів S-серії

Відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу, матеріал S1 характеризується структурним впорядкуванням характерним для β-FeOOH (JCPDS #34-1266) [146], причому спостерігається значне уширення рефлексу (310) в порівнянні з рефлексами (400) та (211), що свідчить про анізотропію форми областей когерентного розсіювання та ймовірність формування стержневидних частинок зі структурою β-FeOOH [69]. Матеріал S2 характеризується станом, близьким до рентгеноаморфного за наявності мотивів структури шпінелі, про що свідчить максимальний за інтенсивністю пік (311) [147] (рис. 3.1.3.1).

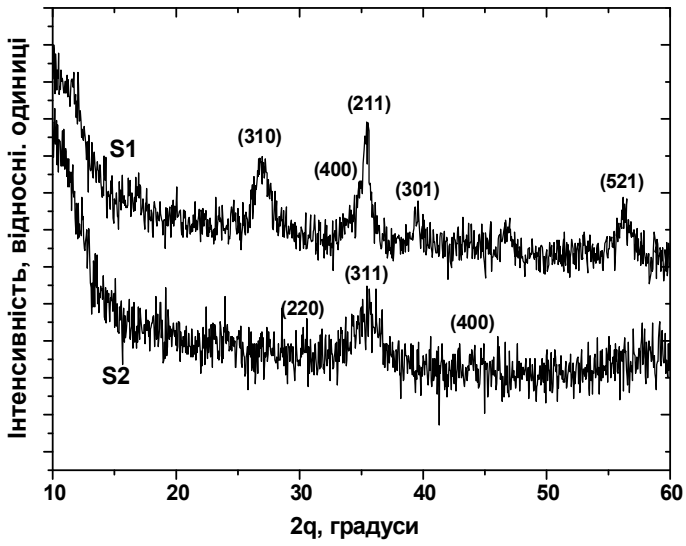


Рис. 3.1.3.1. Дифрактограми матеріалів S1 та S2 (ультрадисперсні β-FeOOH та Fe_3O_4).

Застосовуючи рівняння Шерера $D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta}$ для отри-

маних матеріалів було розраховано середні розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) *D* (сферичне наближення, K=0,89), де β - повна ширина рефлексу на половині висоти, λ - довжина хвилі Cu-K_α випромінювання, θ – кутове положення дифракційного максимуму. Повна ширина рефлексів знаходилась із застосуванням апроксимації фукцій Лоренца. Отримані при апроксимації значення для матеріалів S1 та S2 становлять (1,92±0,29) та (2,93±0,22)°, що відповідає середнім значенням ОКР близько 4,2±0,3 та 3,0±0,2 нм, відповідно. Варто ще раз відмітити принципову відмінність розмірів ОКР і розмірів частинок матеріалу, при яких спостерігається перехід в монодоменний стан і припинення осциляцій магнітного моменту для даної температури.

Морфологічні характеристики матеріалів S-серії

Для обох матеріалів Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту (рис.3.1.2.2) характеризуються наявністю гістерезису H4 типу за міжнародною класифікацією IUPAC [148]. Це передбачає, що обидва матеріали містять мезопори, що відповідає результатам рентгеноструктурних досліджень.

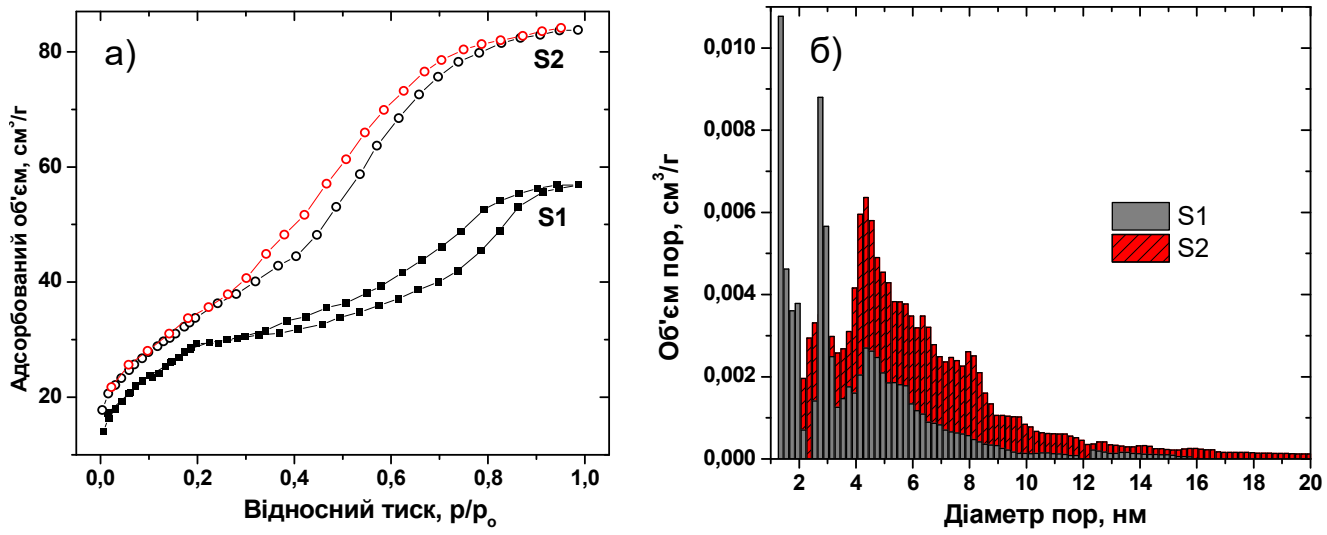


Рис. 3.1.3.2. Ізотерми адсорбції/десорбції (а) та розподіли пор за розмірами (б) для матеріалів S1 та S2.

Можна зробити висновок про те, що частинки матеріалу S1 є більш агреговані, оскільки петля гістерезису для матеріалу S1 починається при більшому відносному тиску p/p_0, порівняно зі матеріалом S2. Водночас площі петель гістерезису для обох матеріалів є близькими, що свідчить про приблизно однаковий відносний вклад

мезопор у величину питомої площі поверхні ($S_{пит}$). Розраховані в рамках теорії BET [149] значення $S_{пит}$ розраховувалися в рамках теорії для матеріалів S1 та S2 становлять 101 та 135 м^2/г, відповідно. Зі сферичних припущень, середні розміри *d* чатинок оцінювались за рівнянням $d = \frac{6}{S_{spec} \cdot \rho}$. Значення густини для β-FeOOH та Fe_3O_4 становлять 3,75 та 5,16 г/см^3. Тоді середній розмір частинок β-FeOOH та Fe_3O_4 відповідно становить 16 та 9 нм. Всі отримані оціночні дані, враховуючи ймовірність ефектів агломерації, узгоджуються з результатами рентгеноструктурних досліджень.

ТЕМ зображення (рис.3.1.3.3), отримані для матеріалу S2 свідчать про дрібнодисперсність матеріалів у вищій мірі. Дані щодо морфологічних особливостей отримати не вдалося.

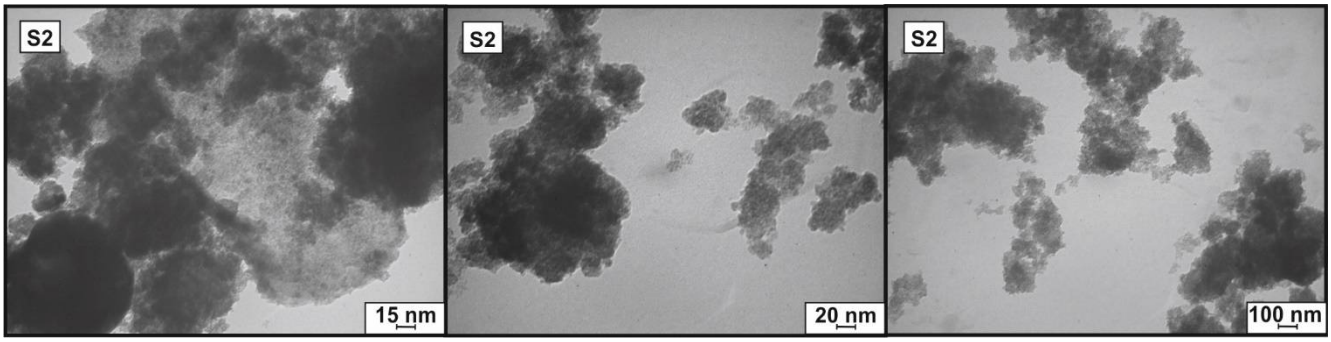


Рис. 3.1.3.3. Зображення з ТЕМ для матеріалу S2 при масштабі 15 нм, 20 нм та 100нм.

3.1.4. Магнітна мікроструктура матеріалів S-серії (месбауерівські дослідження)

Для отримання додаткової інформації про структурно-фазовий склад отриманих матеріалів було застосовано низькотемпературну месбауерівську спектроскопію (рис. 3.1.4.1). Спектри, отримані для матеріалу системи S1 при температурах 290, 240, 210 та 180 К формуються дублетною компонентою з величинами ізомерного зсуву (δ) та квадрупольного розщеплення (Δ) 0,36-0,39 та 0,73-0,78 мм/с, відповідно. Водночас спостерігається чітка тенденція до зростання ширини резонансної лінії. Спектр отриманий при 120 К має чітко виражений перехідний характер – зберігається центральний дублет, але проявляються уширені

релаксаційні компоненти, що відповідають резонансному поглинанню γ-квантів ядрами заліза в стані близькому до магнітовпорядкованого.

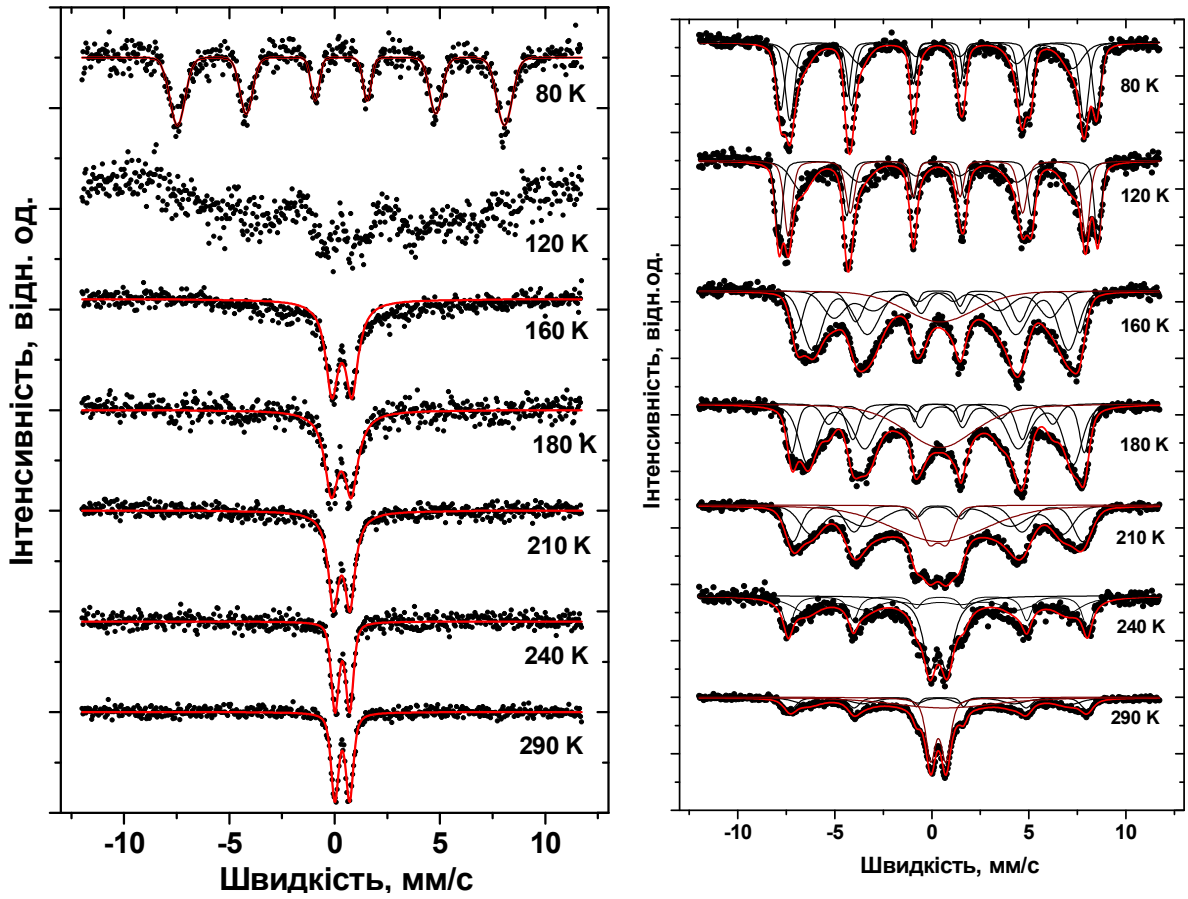


Рис. 3.1.4.1. Месбауерівські спектри матеріалів систем S1 та S2, отримані в температурному діапазоні 80-290 К.

Спектр, отриманий при 80 К формується виключно секстетом при значенні ефективного магнітного поля на ядрах Fe^{3+} 48,4 Тл при величинах δ та Δ 0,30 та 0,10 мм/с відповідно. Цей набір відповідає параметрам спектру фази β-FeOOH при температурах нижчих за температури Нееля [150], яка для β-FeOOH становить 290-300 К [151]. Основним фактором, що визначатиме зниження значень температури Нееля в даному випадку можна вважати прояви явища суперпарамагнетизму. При зменшення розмірів феромагнітних частинок енергія приповерхневого шару стає співмірною з об'ємною енергією власного магнітного поля матеріалу без областей зі замкненим магнітним потоком [152]. Як результат енергетична оптимізація призводить до переходу частинки в монодоменний стан з однорідною намагніченістю за умови теплових флуктуацій магнітного моменту. Поворот вектора магнітного моменту між осями легкого намагнічування та реєстрація

суперпарамагнітної релаксації відбувається при виконанні умови, що енергія теплових коливань буде перевищувати енергію магнітної анізотропії частинки $kT \geq KV$. Розглядаючи випадок коли зовнішнє магнітне поле відсутнє для монодоменої частинки, час суперпарамагнітної релаксації вектора магнітного моменту визначатиметься виразом: $\tau_s = \tau_0 \exp\left[\frac{KV}{k_0 T}\right]$, де $\tau_0 \approx 10^{-9}$ с, V – об'єм частинки, Т – абсолютна температура, К – ефективна константа анізотропії. Фіксація монодоменної частинки як парамагнітної буде відбуватися за умови меншого значення періоду осциляцій магнітного моменту τ_r від часу життя збудженого стану ядра Fe^{57} ($1{,}4 \cdot 10^{-7}$ с). Перехід в суперпарамагнітний стан передбачає варіацію трьох змінних V, Т та К. Для наночастинок β-FeOOH ефективна константа анізотропії становить $2{,}1 \cdot 10^3$ Дж/м^3 [153]. Вважаючи, що перехід з суперпарамагнітного в магнітовпорядкований стан для частинок матеріалу системи S1 відбувається у діапазоні температур 80-100 К, отримуємо нижню межу розміру частинок фази β-FeOOH 13-14 нм, що добре узгоджується з результатами оцінки на основі аналізу даних адсорбційної порометрії. Для випадку матеріалу системи S2 спектр, отриманий при кімнатній температурі, формується суперпозицією дублетної та секстетної компонент, причому релаксаційна складова присутня в спектрах, отриманих при температурах до 160 К, включно, хоча розміри ОКР для матеріалу S2 є відносно меншими при більших значеннях $S_{пит}$. Отриманий результат можна пояснити впливом двох факторів. Перш за все, значення константи магнітної анізотропії для магнетиту є відносно вищими, порівняно з β-FeOOH, причому спостерігається тенденція до росту цього параметру зі зменшенням розмірів частинок. Іншим фактором можна вважати прояви міжчастинкової диполь-дипольної взаємодії [154].

Для об'ємного магнетиту Fe_3O_4 значення K рівне $3 \cdot 10^4$ Дж/м^3, відповідно до [155] і $1{,}06 \cdot 10^4$ Дж/м^3 [156]. Водночас, автори [157] вказують, що константа магнітної одновісної анізотропії отримана, для частинок нанодисперсного магнетиту з середніми розмірами 10-30 нм, є розмірно нечутливою величиною і рівна близько $6 \cdot 10^5$ Дж/м^3. Основним фактором, що визначає розмірний ефект можна вважати

збільшення вкладу поверхневої анізотропії. Ефективну константу анізотропії можна визначити за виразом: $K = K_V + \frac{K_S}{a}$ [158], де K_v та K_s – константи об'ємної і поверхневої складових відповідно, a – розмір частинки. Цей висновок узгоджується з отриманими експериментально результатами впливу розмірних ефектів в наночастинках магнетиту на їх магнітні властивості [159]. При певних значеннях розмірів частики магнетиту константа анізотропії описується нелінійною функцією ступеня кисневої нестехіометрії [160], [161]: $K(a,x) = K_o(a)\left[1 + 2.27x - 10.42x^2 + 6.54x^3\right]$, де x – це ступінь перетворення магнетиту у магеміт. Перехід наночастинок магнетиту в монодоменний стан відбувається при менших розмірах порівняно з магемітом, та при відносно вищих температурах відбуватиметься блокування осциляцій магнітного моменту [162]. Температура блокування $T_Б$, це характеристика яка визначає перехід з суперпарамагнітного стану в стан магнітовпорядкований при даному методі реєстрації з цілком певними значеннями K та V. Авторами [159] зазначається, що температура блокування для наночастинок магнетиту різко залежить від стану поверхні цих частинок і від умов експерименту. Зокрема, для отриманих частинок Fe_3O_4 в полімерній матриці, температура блокування становить 177 К, тоді як для частинок магнетиту, з поверхнею пасивованою полівінілсульфатом температура блокування зменшується до 90 К. Для систем взаємодіючих магнітних кластерів ймовірною є ситуація, при якій між двома сусідніми кристалітами буде відбуватися переважання енергії магнітної взаємодії, яка складається з обмінної $E_{обм}$ і дипольної $E_{м.д}$ енергії, над енергією анізотропії $E_{ан}$. Обмінні ефекти значно впливають на макроскопічні магнітні характеристики матеріалів. Що проявляється появою магнітних властивостей нанометріалів, які аналогічні характеристикам спінового скла, зсувом температури блокування, розузгодженням структурних та магнітних досліджень [154]. Додатковий вклад енергії магнітної взаємодії між частинками веде до того, що незважаючи на переважання теплової енергії коливань над енергією анізотропії, взаємодія з ближнім кластерним оточенням перешкоджає переходу в суперпарамагнітний стан

[163]; такі ефекти це прояв особливостей, які спричинені колективною поведінкою кластерної системи феромагнітних наночастинок, які взаємодіють [164].

Варто ще раз наголосити, що для систем частинок які взаємодіють, магнітні властивості сильно залежать від форми частинок, ступеня їх кристалічності, розподілу за розмірами, характеристик поверхні, що передбачає визначальну роль параметрів синтезу на вид і повторюваність експериментальних результатів.

Ефективне магнітне поле на ядрах заліза для частинки об'ємом V матиме температурну залежність, яка опишеться як [165]: $H(V,T) = H_0(V,T)\left[1 - \frac{kT}{2KV}\right]$, де $H_0(V,T)$ – це величина ефективного магнітного поля при відсутності флуктуацій магнітного моменту. Отримані експериментальні залежності перебудовано враховуючи умову нормування на величину поля у випадку йонів заліза *d*-підгратки, яке виміряне при температурі 80 К (рис.3.1.4.2). Лінеаризація цієї залежності дозволила оцінити для випадку ймовірної величини константи магнітної анізотропії $6 \cdot 10^5$ Дж/м^3 [157] середні значення розмірів частинок матеріалу – (9,5±0,3) нм.

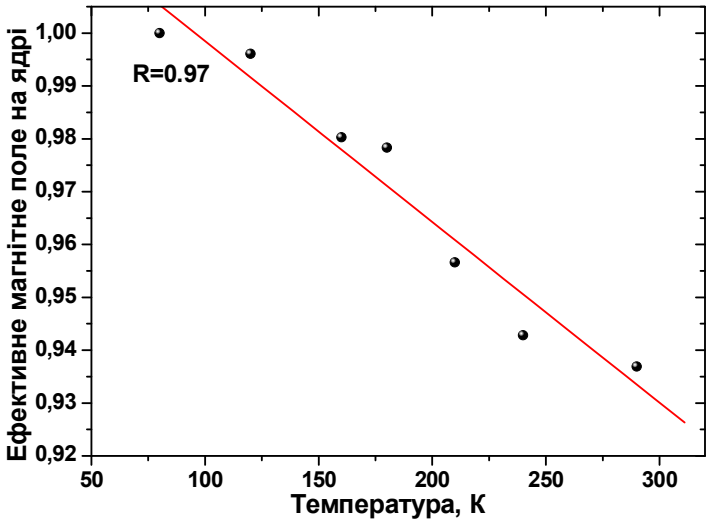


Рис. 3.1.4.2. Нормовані значення ефективних магнітних полів на ядрах ^{57}Fe в тетраедричних підгратках структури ультрадисперсного Fe_3O_4 (матеріал S2) як функція температури зйомки.

3.1.5. Електрофізичні властивості матеріалів S-серії

Механізми електропровідності для синтезованих матеріалів β-FeOOH та Fe_3O_4, досліджували методом імпедансної спектроскопії. Дослідження для матеріалів S1 та S2 здійснювалися в термостатичних умовах (рис. 3.1.5.1). Визначалася зміна в діапазоні частот 0,01-100 кГц з застсовуванням методу імпедансної спектроскопії (спектрометр Autolab PGSTAT12/FRA-2). Зразки готувалися формуванням

циліндрів, з висотою 0,3 см і площею поперечного перерізу 2,54 см^2 та пресувалися (60 кН, використовувався прес П-10). Точність контролю температури становила не менше як ±1 К.

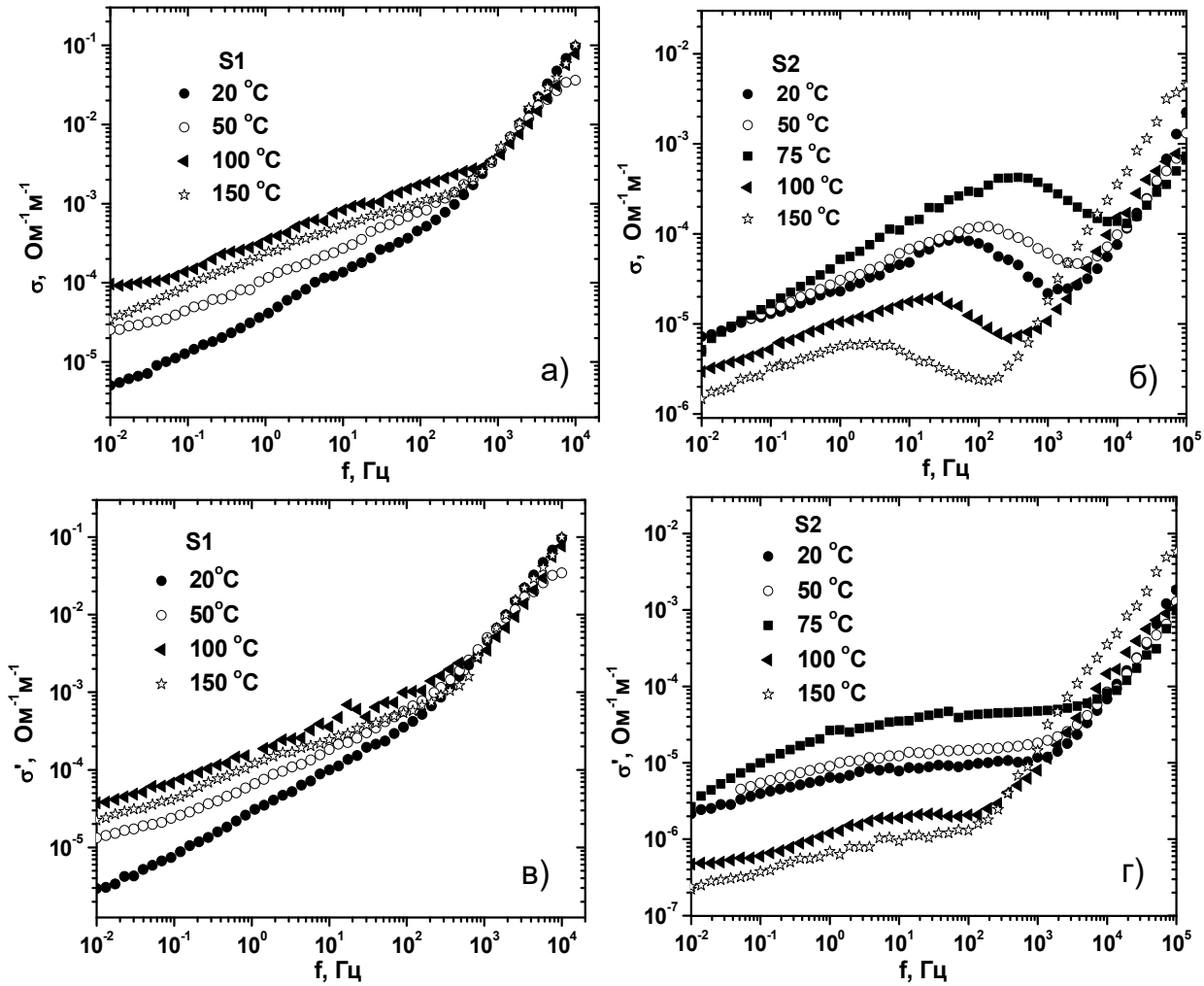


Рис. 3.1.5.1. Частотні залежності питомої провідності для матеріалів S1 β-FeOOH та S2 Fe_3O_4 (а, б) та частотні залежності дісної складової частини питомої для матеріалів S1 β-FeOOH та S2 Fe_3O_4 (в, г), отримані в діапазоні 20-150^{o}C.

Частотні залежності питомої провідності та частотні залежності дійсної складової провідності для матеріалів β-FeOOH та Fe_3O_4, отримувались в температурному діапазоні 20-150^{o}C. Характер частотних залежностей провідності $\sigma(f)$, отриманих для матеріалів β-FeOOH та Fe_3O_4 різко відрізняється (рис. 3.1.5.1). Для матеріалів S1 β-FeOOH характер частотної залежності для загальної та дійсної провідностей є однаковим. Для матеріалу β-FeOOH провідність монотонно зростає до частоти 10^2-10^3 Гц зі збільшенням частоти струму, тоді як для матеріалу S2 (Fe_3O_4) для повної провідності спостерігається характерний пік при певних частотах

для кожної з температур (рис. 3.1.5.2). Залежність даної частоти від температури можна описати за допомогою функції Гауса з кофіцієнтом кореляції R^2=0,89. Частотна залежність дійної частини провідності для матеріалу S2 показує плато в області 10^{-2}-10^3Гц з подальшим лінійним зростанням провідності.

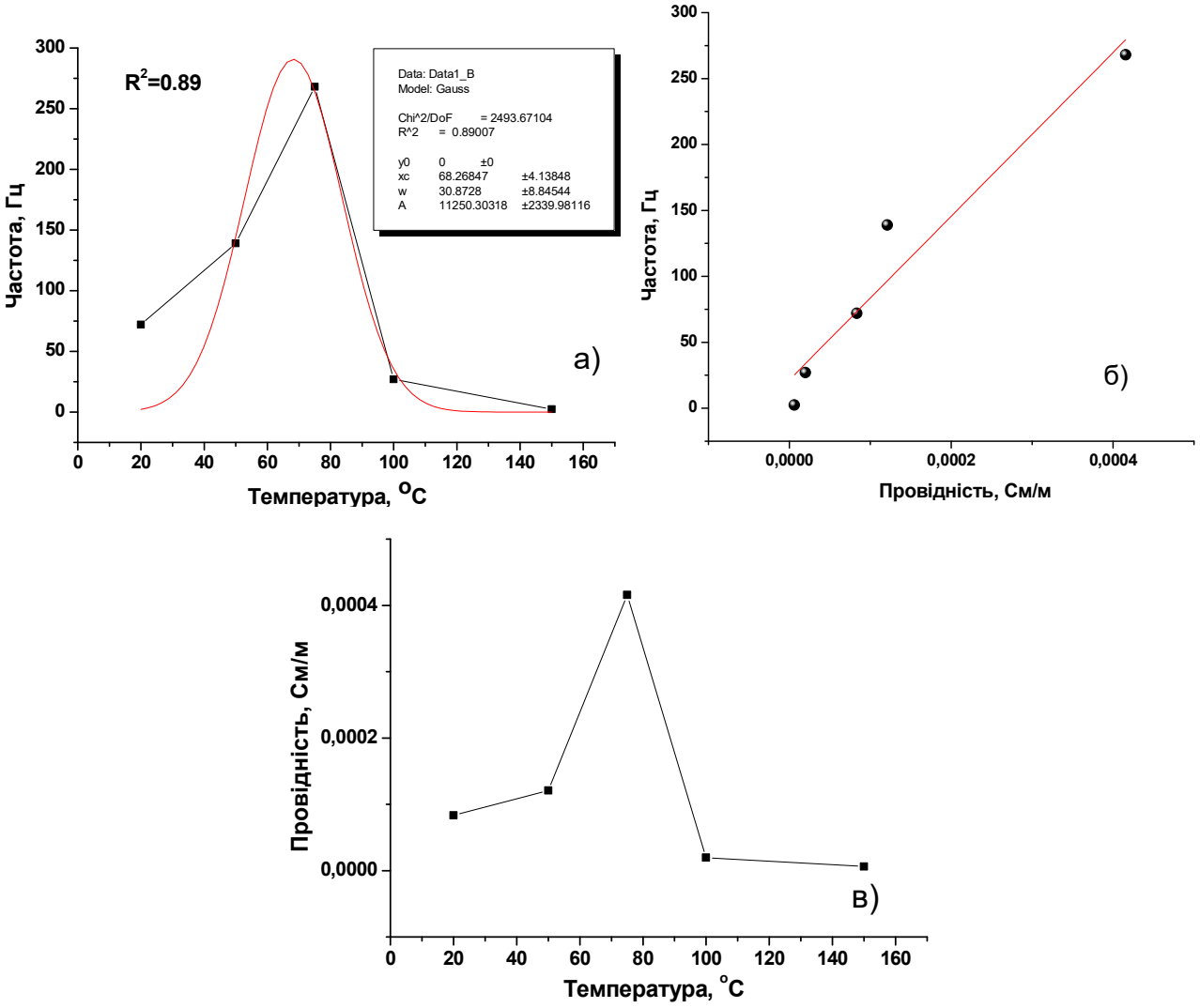


Рис. 3.1.5.2. Залежність пікової частоти від температури, отриманої з частотних залежностей питомої провідності для Fe_3O_4 (а), залежність пікової частоти від провідності при цій частоті (б), та залежність провідності, отриманої з максимумів від температури (в).

Для обох матеріалів S серії температурні залежності електропровідності мають нелінійний характер. Для матеріалів S1 на вибраних частотах спостерігається ріст провідності до температури 100 °C з подальшим зниженням значення провідності при температурі 150 °C (рис. 3.1.5.3 а, в). Зразок S2 демонструє

наявність максимуму при температурі 75 °С з подальшим зменшенням провідності (рис.3.1.5.3, б, г). Така поведінка залежності провідності від температури зустрічається для напівпровідників n-типу. На рис. 3.5.3 схематично зображено напівлогарифмічний графік провідності залежності від величини оберненої температурі 1/T. Провідність напівпровідників зростає при дуже низьких температурах, оскільки збільшується кількість носіїв. В цій області рухливість носіїв зростає пропорційно $T^{3/2}$ $\mu_I \sim T^{3/2}$, μ_I – рухливість, зумовлена розсіюванням іонізованих домішок, T – температура. В активній області, коли найбільша кількість легуючих речовин іонізовано, провідність напівпровідників зменшується з температурою, що викликано розсіюванням носіїв на коливаннях ґратки. Рухливість носіїв зменшується, оскільки пропорційна $T^{-3/2}$ $\mu_L \sim T^{-3/2}$, де μ_L – рухливість, яка зумовлена ґратчастим вібраційним розсіюванням, після чого спостерігається зростання провідності при високих температурах, коли все більше і більше атомів власного напівпровідника іонізуються.

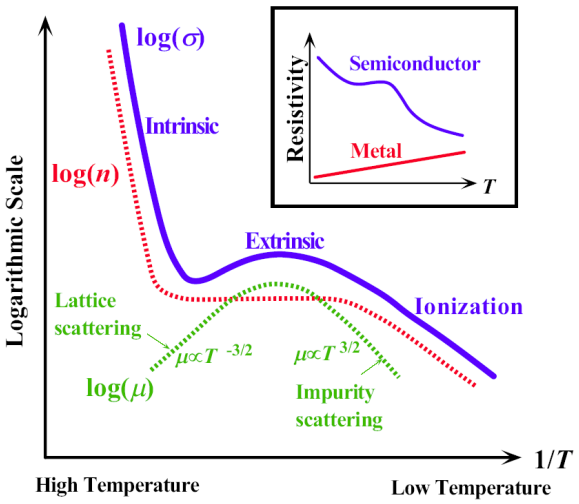


Рис. 3.1.5.3 Схематичне зображення температурної залежності електропровідності для легованого напівпровідника (n-типу).

Для матеріалу S1 (β-FeOOH) провідність збільшується із ростом температури до 100 °С. Для феритів зміна температури чинить вплив на рухливість носіїв заряду і практично не впливає на концентрацію таких носіїв. Це відрізняє механізм провідності у феритах, порівняно з напівпровідниками. Для феритів носії заряду локалізуються на магнітних іонах, в цьому випадку на іонах заліза, відповідно провідність забезпечується обміном $3d$ – електронів між Fe^{2+} та Fe^{3+}. Отже, катіони заліза забезпечують провідність в даному околі температур.

Для шпінельних феритів домінуючим механізмом провідності є перколяційний, що базується на полярониній теорії та передбачає термічно активовані пересko-

ки електронів між локалізованими станами, в яких перебувають катіони перехідних металів, які розташовані в октаедричних позиціях шпінельної структури [166]. Отже, механізм електропровідності магнетиту Fe_3O_4 забезпечується швидким стрибком електронів між октаедрично координованими іонами $Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$ [167]. Рис. 3.1.5.5, б демонструє частотні залежності σ_{dc} для зразка магнетиту при різних температурах. Очікується збільшення провідності постійного струму чистого магнетиту з температурою, проте, експериментально спостерігається ріст значення частоти постійного струму при збільшенні температури нагріву до 75 ^oC з подальшим зниженням цього параметра при температурах зйомки 100 та 150 ^oC. Зменшення провідності постійного струму в діапазоні температур 75-150 ^oC можна пояснити термічно індукованими швидкостями носіїв заряду, що переважають над швидкістю дрейфу носіїв заряду, індукованою електричним полем [167].

Електропровідність феритів, згідно з теорією Купса [168, 169], демонструє дисперсію на частотах вище 10^4 Гц, що відповідає наявності зерен, в межах яких провідність є високою, та міжзеренних границь, що володіють високим значенням опору. Саме цей опір вноситиме найбільший вклад в дійсну частину опору всього матеріалу. Ріст провідності при високих частотах спричинений збільшеною ймовірністю стрибків носіїв заряду.

В загальному випадку провідність є комплексною величиною:

$$\sigma = \sigma' + i\sigma'' \qquad (3.1.5.1)$$

де дійсна та уявна компоненти задаються наступними співвідношеннями:

$$\sigma' = \frac{\sigma_0}{1+\omega^2\tau^2} \quad \sigma'' = \frac{\sigma_0\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \qquad (3.1.5.2)$$

Експериментальні залежності σ(T) використовувалися для розрахунку енергії активації при процесі переносу заряду. В даному випадку температурна залежність електричної провідності може бути описана співвідношенням:

$$\sigma = \frac{ne^2d^2\nu}{kT}\exp\left[-\frac{W_H}{kT}\right] \qquad (3.1.5.3)$$

де W_H – енергія активації перескоку, T – абсолютна температура, k – стала Больцмана, $A = \frac{ne^2d^2\nu}{kT}$ – коефіцієнт, який є функцією частоти перескоку носія на

відстані, де e – заряд електрона, d – довжина стрибка носія заряду, n – число носіїв заряду, ν – гранична частота активації стрибкового процесу.

Величина W_H включає дві складові: $W_H = E_\mu + E_\sigma$, де E_μ – це термічна енергія активації рухливості і E_σ – енергія активації процесу провідності згідно зонної теорії напівпровідників, яка розраховується за рівнянням Ареніуса, який описує залежність σ_{dc} від температури:

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_\sigma}{kT}\right] \qquad (3.1.5.4)$$

де E_a – енергія активації, σ_0 – коефіцієнт.

Залежності $\sigma_{dc}(T)$ для матеріалів β-FeOOH та Fe_3O_4 наведено на рис (3.1.5.4, б) та рис (3.1.5.5, б) відповідно.

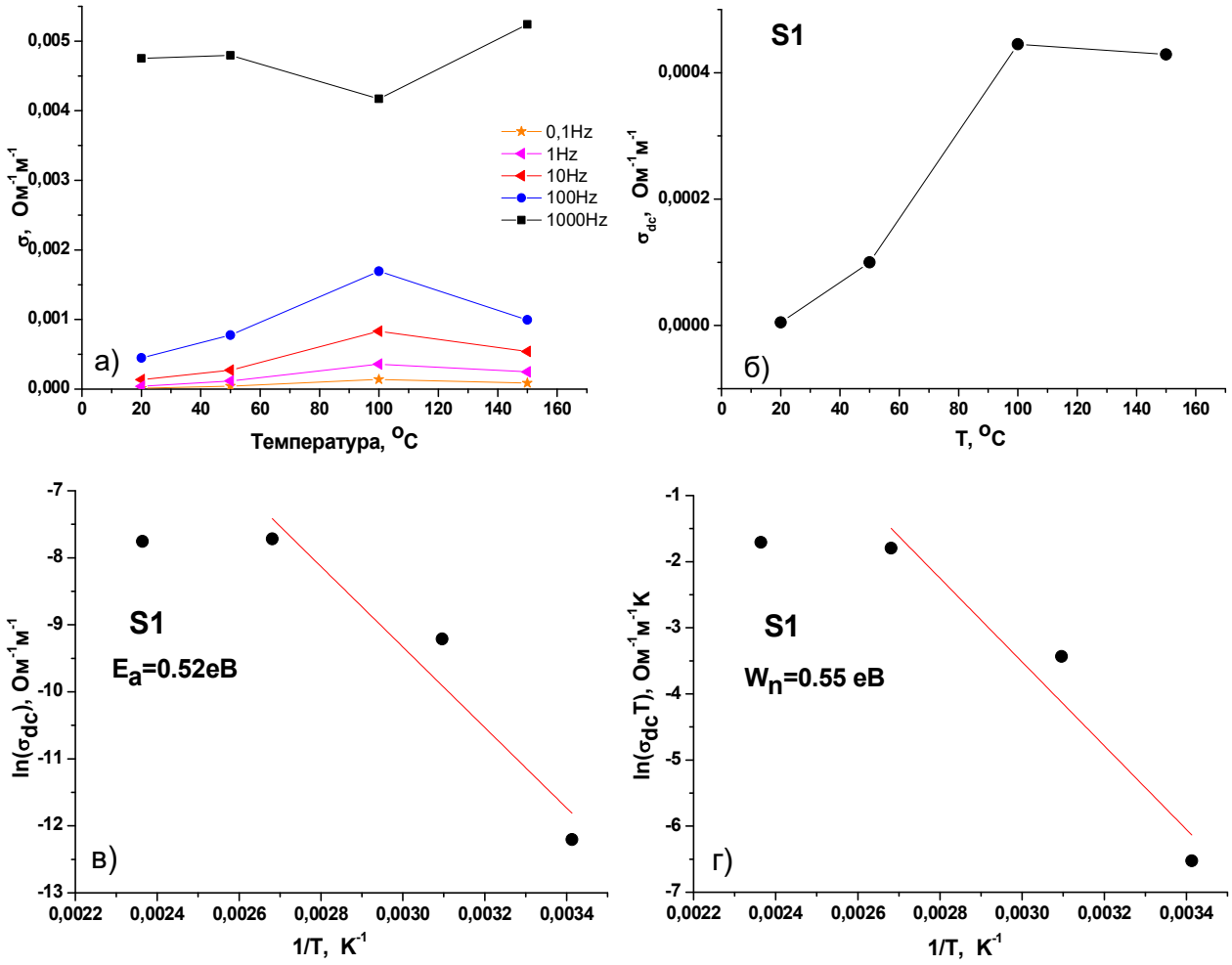


Рис. 3.1.5.4. Залежності питомої провідності від температури для певних вибраних частот (а), залежність провідності при постійному струмі σ_{dc} від температури (б), побудови Ареніуса $\ln(\sigma_{dc})(T^{-1})$ (в) та $\ln(\sigma_{dc}\cdot T)(T^{-1})$ (г) для зразка S1.

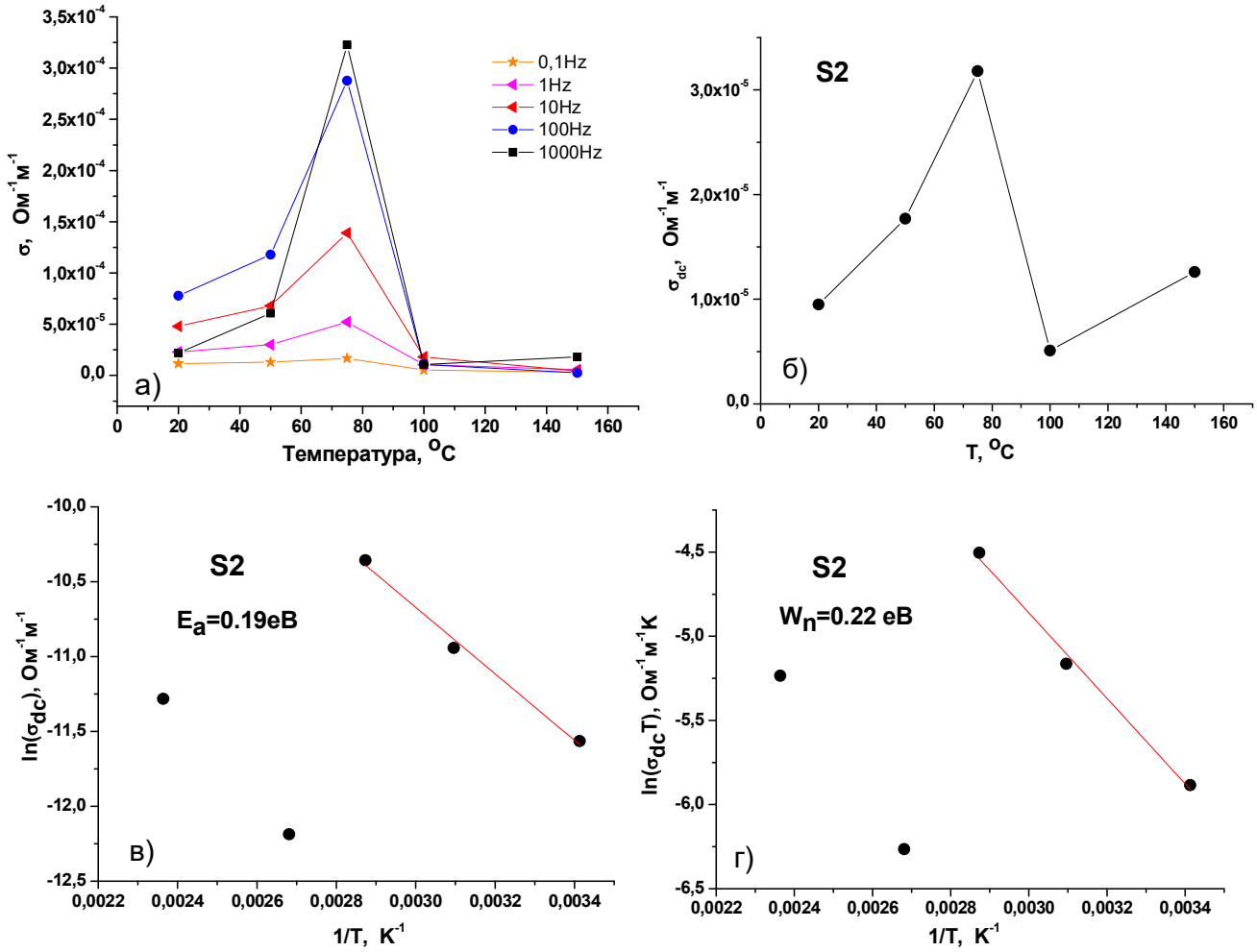


Рис. 3.1.5.5. Залежності питомої провідності від температури для вибраних частот (а), залежність провідності при постійному струмі σ_{dc} від температури (б), побудови Ареніуса $\ln(\sigma_{dc})(T^{-1})$ (в) та $\ln(\sigma_{dc}\cdot T)(T^{-1})$ (г) для зразка S2.

Величина енергії активації процесу перескокової провідності залежать від типів катіонів, стехіометрії кристала, шляху обмінної взаємодії, концентрації дефектів та морфологічних особливостей матеріалу. Для шпінельних структур енергія активації електричної провідності є різною для об'єму і меж зерен та є функцією розміру зерна [171].

Побудови Арреніуса (функції $\ln(\sigma_{dc})$ від T^{-1}) та (функції $\ln(\sigma_{dc}\cdot T)$ від T^{-1}), були лінеаризовані в діапазоні температур 20-100°С для матеріалу β-FeOOH та 20-75°С для матеріалу Fe_3O_4 (рис. 3.1.5.4, в, г) та (рис. 3.1.5.5, в, г). Значення енергії активації, розраховані за нахилом даних залежностей, для матеріалів β-FeOOH та Fe_3O_4 складають Wn=0,55 еВ, E_σ=0,52 еВ та Wn=0,22 еВ, E_σ=0,19 еВ відповідно.

Частотні залежності дійсної частини провідності для матеріалів β-FeOOH та Fe_3O_4, були інтерпретовані за допомогою степеневого закону Джоншера (рис.3.1.5.6-3.1.5.7) [171]: $\sigma(\omega)=\sigma_{dc}+A\omega^n$, де σ_{dc} – частотно незалежна складова провідності, A та *n* – сталі. Показника степеня *n*, який є мірою сили міжіонного зчеплення та характеризує відхилення від дебаївської поведінки [172, 173].

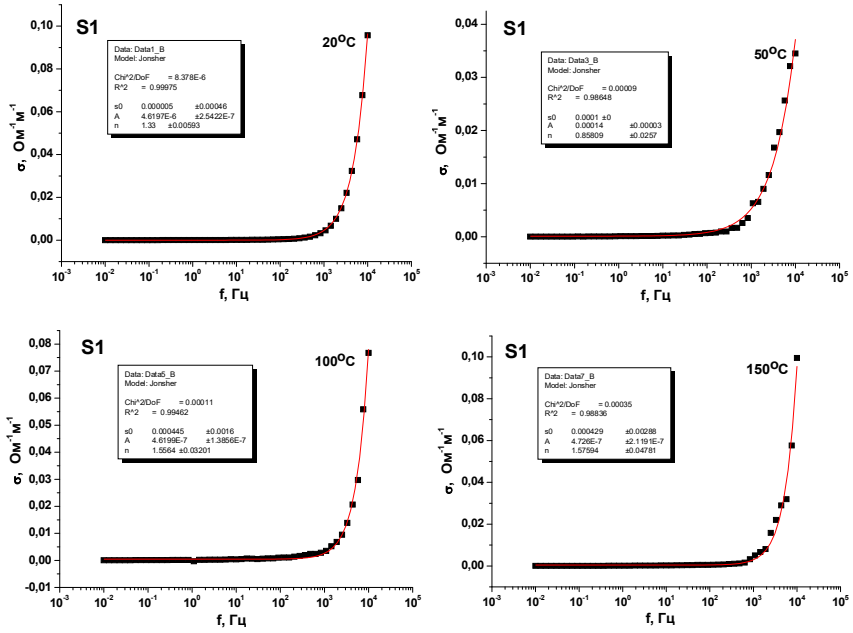


Рис. 3.1.5.6. Залежність провідності від логарифма частоти для системи S1 і її наближення за фрактально-степеневим законом.

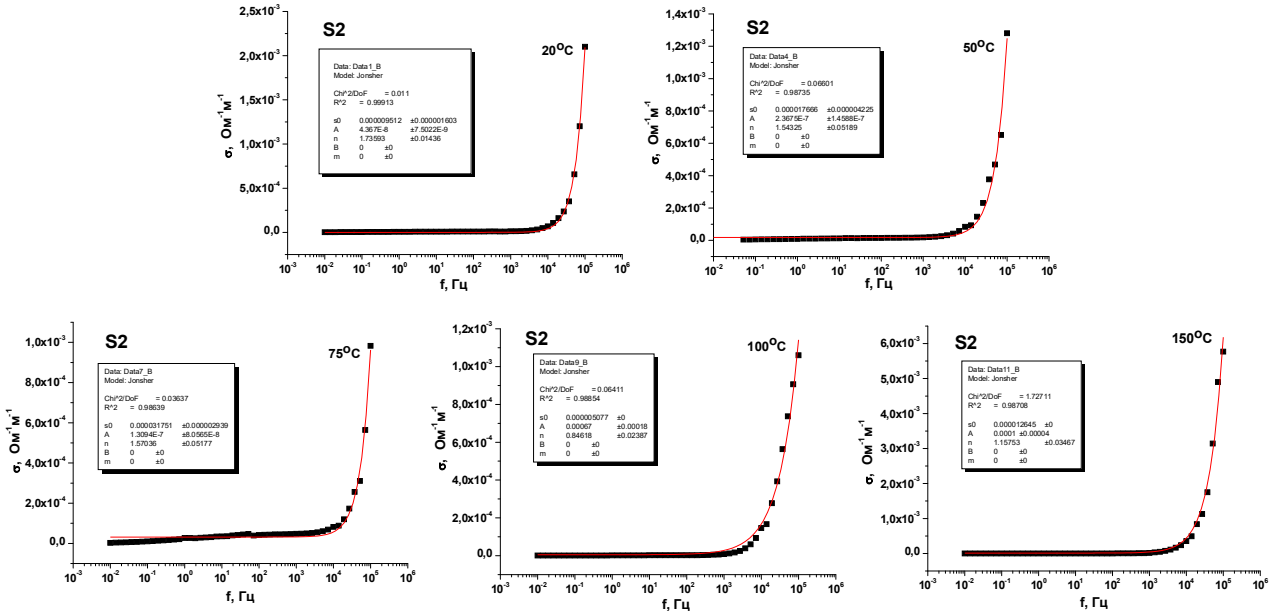


Рис. 3.1.5.7. Залежність провідності від логарифма частоти для системи S2 і її наближення за фрактально-степеневим законом.

Рис. 3.1.5.6 та рис. 3.1.5.7 демонструють спектри провідності змінного струму матеріалів β-FeOOH та Fe_3O_4 апроксимовані моделлю Джоншера (JPL). З JPL – наближень для матеріалу β-FeOOH отримуємо показник степеня n фрактально-степеневого закону для температур 20, 100 та 150 ^oC, що перевищує одиницю, при апроксимації моделлю Джоншера спектрів провідності для матеріалу Fe_3O_4, показник степеня n також перевищує 1 для температур 20, 50, 75 та 150 ^oC. Якщо показник степеня лежить в межах $1< n<2$, це означає, що зразок виявив суперлінійну залежність (поведінку SPL).

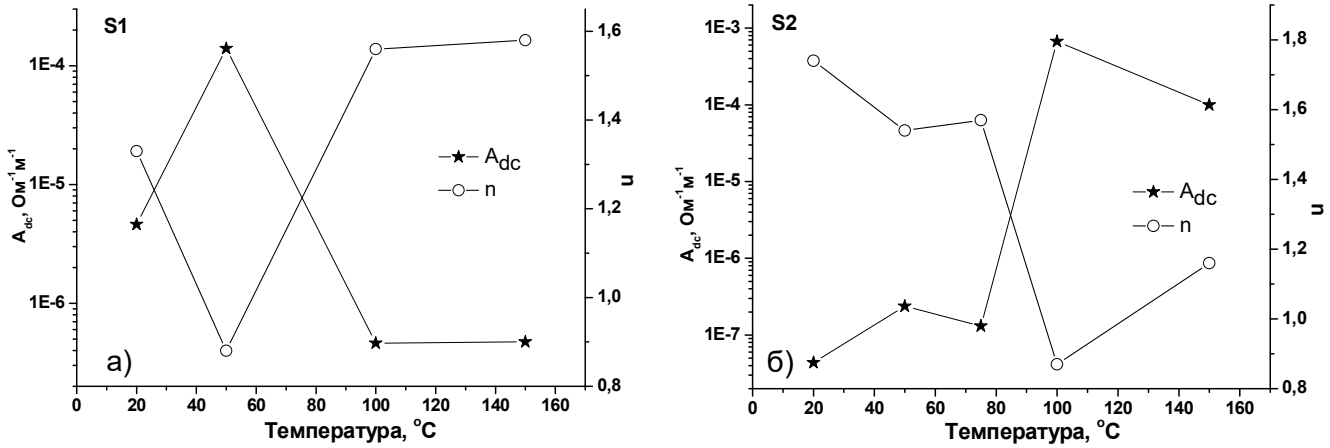


Рис. 3.1.5.8. Залежність характеристичних параметрів (A і n) з степеневого закону Джоншера від температури β-FeOOH (а) та Fe_3O_4 (б).

Зележність частотного показника *n* від температури (рис. 3.1.5.8) є функцією зміни ступеня взаємодії рухомих носіїв струму а гратки навколо них. При зменшенні значень *n* зі зростанням температури можна говорити про домінування механізму перколяційного переміщення великих поляронів [174], що можна спостерігати при тепмпературах 20 і 50^{o}C для матеріалу S1 та при 20 – 100^{o}C для матеріалу S2. Зміна параметра *n* при 50 і 100^{o}C для матеріалу S1 та при 100 і 150 ^{o}C для матеріалу S2 може бути спричинена ефектами локалізації і делокалізації носіїв заряду. Це можливо за умови, що енергія електронів є меншою ніж електростатична енергія, прикладена до меж зерен. Формування ланцюгів Fe^{3+}-O-Fe^{2+} забезпечує утворення каналів провідності через які відбуваються переходи локалізованих d-електронів.

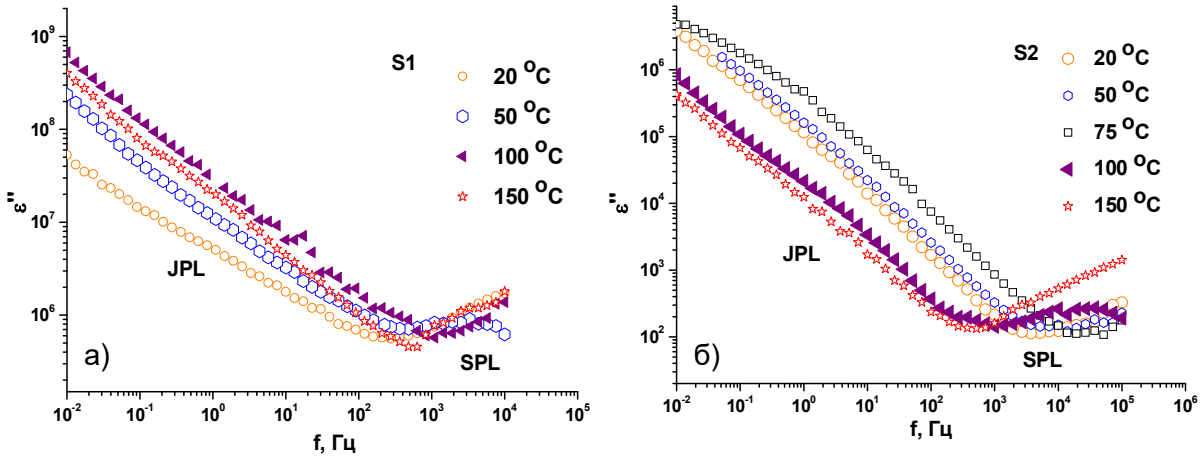


Рис. 3.1.5.9. Частотна залежність діелектричних втрат β-FeOOH (а) та Fe_3O_4 (б).

Поведінка SPL найкраще демонструється, при побудові залежності діелектричних втрат від частоти ε"(f). $\varepsilon''(\nu)=\frac{\sigma'}{2\pi\varepsilon_0\nu}$. На графіку залежності діелектричних втрат від частоти JPL та SPL поведінки розділяються чітко визначеним мінімумом [175, 176], як показано на (рис. 3.1.5.9). Де чітко спостерігається спадання величини діелектричних втрат до мінімуму, ця ділянка відповідає поведінці JPL, після мінімуму бачимо зростання величини діелектричних втрат, що відповідає поведінці SPL. Також на даних графіках можна помітити, що поведінка залежності діелектричних втрат від частоти після мінімуму, для матеріалу β-FeOOH при температурі 50 °C та для матеріалу Fe_3O_4 при температурі 100 °C, відрізняється від поведінки цієї величини при інших температурах, і ε" не зростає, що узгоджується з даними про величину n, яка для β-FeOOH при температурі 50 °C рівна n=0,86, а для Fe_3O_4 при температурі 100 °C n=0,85, тобто <1, і суперлінійна поведінка в даних випадках не спостерігається.

На реальну частину провідності несуть вплив два фактори 1) невпорядковані розташування рухливих іонів та 2) термічно активований стрибковий процес рухливих іонів. Реальна частина провідності змінного струму визначається:

$$\sigma'(\omega)=\sigma(0)+\omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) \qquad (3.1.5.6)$$

де σ(0) – провідність постійного струму, ε_0 – діелектрична проникність вільного простору, а ε”(ω) – уявна частина складної діелектричної проникності. Частотна залежність реальної частини провідності змінного струму, описується

законом Джоншера (JPL), проте при 1<n<2 частотна залежність провідності підпорядковується закону суперлінійної (SPL) поведінки. Отже, спектри провідності можна описати модифікованим JPL як:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A(T)\omega^n + B(T)\omega^m \qquad (3.1.5.7)$$

де σ_{dc} – провідність постійного струму, що виникає внаслідок необмеженого випадкового стрибка іонів другий член з n <1 відповідає JPL, що виникає через обмежений стрибок іонів, а третій член B(T) є температурно-залежним параметром з m=1, що відповідає поведінці SPL, через дворівневі системи [177]. В роботі [178] запропоновано модифіковану залежність для опису реальної частини провідності змінного струму в наступному вигляді як:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc}\left[1 + (\omega/\omega_{p1})^n + (\omega/\omega_{p2})^m\right] \qquad (3.1.5.8)$$

де, ω_{P1} – частота переходу *dc* до JPL, а ω_{P2} – частота переходу від JPL до SPL залежності.

Для визначення частоти переходу ω_{p1} від провідності в режимі постійного струму до частотної області з JPL-поведінкою використовувася графічний метод, приклад якого наведено на рис. 3.1.5.10. В цьому випадку ω_{p1} є точкою перетину двох лінійних областей (показана пунктирними лініями) як в [179].

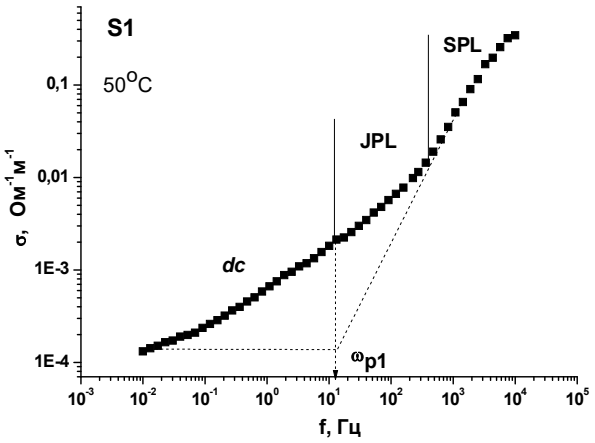


Рис. 3.1.5.10. Частотна залежність провідності для зразка S1 при 50 °C (ті самі дані, що і на рис. 3.5 1), що демонструє частоту переходу від постійної провідності до області JPL та до області SPL.

Температурна залежність σ_{dc}, ω_{P1} та ω_{P2} демонструють поведінку Арреніуса як:

$$\sigma_{dc}T = \sigma_0 \exp(-E_\sigma / k_B T) \qquad (3.1.5.9)$$

$$\omega_{p1} = \omega_{01} \exp(-E_{p1} / k_B T) \qquad (3.1.5.10)$$

$$\omega_{p2} = \omega_{02} \exp(-E_{p2} / k_B T) \qquad (3.1.5.11)$$

де σ_0 – доекспоненціальний коефіцієнт, T – температура в кельвінах, E_σ, E_{P1} та E_{P2} – енергії активації для постійної провідності, частоти переходу для JPL та частоти переходу для SPL, k_B – стала Больцмана, ω_{p1}, ω_{p2}, – частоти переходів. Енергії активації обчислюються з лінійних апроксимацій за допомогою рівнянь (3.1.5.9) – (3.1.5.11) для всіх досліджуваних матеріалів наведені в таблиці 3.1.5.1.

Таблиця 3.1.5.1.

Частоти переходу ω_{p1} та ω_{p2} для зразків S1 та S2

Температура, °C	ω_{p1}, Гц β-FeOOH	ω_{p1}, Гц Fe_3O_4	ω_{p2}, Гц β-FeOOH	ω_{p2}, Гц Fe_3O_4
20	3,4	72	272	3727
50	12,3	139	480	5180
75		268		7197
100	255	27	1096	1000
150	55	2,4	630	372

Цікавим є той факт, що для матеріалу Fe_3O_4 частота переходу ω_{p1} співпадає з піковою частотою повної провідності на рис.3.1.5.1, б.

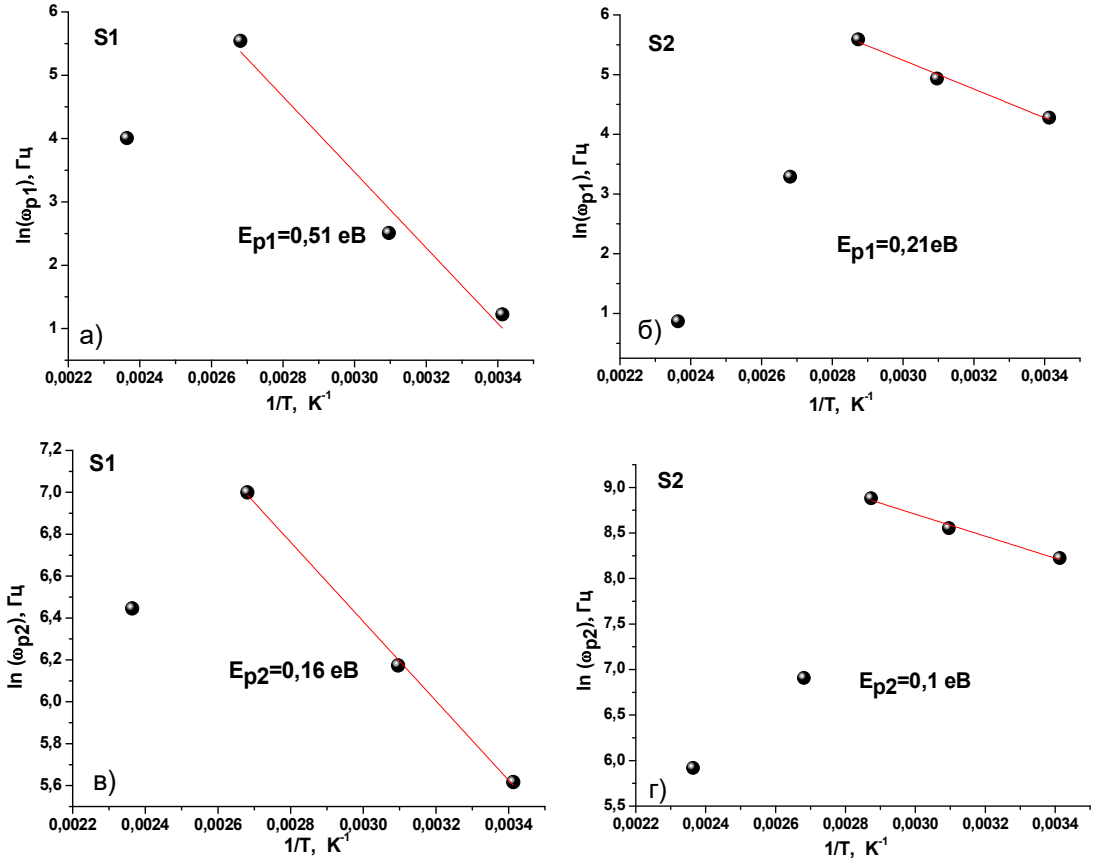


Рис. 3.1.5.11. Побудова Арреніуса частоти переходу від dc до JPL та від JPL до SPL для матеріалів β-FeOOH (а, в) та Fe_3O_4 (б, г).

На рис. 3.1.5.11 наведені побудови Ареніуса, які демонструють залежності частот переходів JPL та SPL від температури. З даних залежностей Арреніуса були розраховані енергії активації для частоти переходу (ω_{p1}) та частоти переходу (ω_{p2}). Енергії постійної провідності dc, яка рівна енергіям W_{n1} та W_{n2} та енергії активації частоти стрибків обох матеріалів наведено в табл. 3.1.5.2. Енергії постійної провідності E_{dc}, та енергії активації частоти E_{P1} стрибків обох матеріалів майже рівні в межах похибки експерименту, а енергія активації SPL (E_{P2}) набагато менша, ніж енергії активації постійної провідності E_{dc} та JPL (E_{P1}). Автори [180] отримували схожі співвідношення між величинами енергій активації E_{dc}, E_{P1} та E_{P2}.

Таблиця 3.1.5.2.

Енергії активації, отримані з графіків Арреніуса для матеріалів S1 та S2

Матеріал	Для dc провідності (σ_{dc})	Для частоти переходу (ω_{p1})	Для частоти переходу (ω_{p2})
β-FeOOH	0,55 еВ	0,51 еВ	0,16 еВ
Fe_3O_4	0,22 еВ	0,21 еВ	0,1 еВ

Теоретично SPL можна пояснити моделлю подвійної асиметричної потенціальної ями (*ADWP*), яка є більш доречною в області низьких частот і низьких температур [181]. Проте у [175] зазначається, що вона застосовна і при високих температурах. Поведінка SPL спостерігалася в електронних провідниках та ізоляторах, а також у дуже високочастотному діапазоні (ГГц – ТГц) [176].

В рамках даної моделі припускається, що системі груп атомів/іонів створюється одне з двох нееквівалентних положень. На основі того, що атоми/іони в асиметричному потенціалі подвійної свердловини, розділені енергією асиметрії та висотою бар'єру. Модель ADWP передбачає, що при фіксованій температурі провідність змінного струму матеріалів змінюється суперлінійно (m> 1) з частотою.

Проаналізувавши провідність, можна зробити висновок, що при частототах ω_{P1} та ω_{P2} відбувається перехід від dc струму до JPL та від JPL до SPL, які термічно активованими енергіями E_{P1} та E_{P2}, та пов’язані з висотою бар’єру подвійної енергетичної ями моделі ADWP. В припущенні, що енергії активації E_{P1} та E_{P2}, це енергії висоти єнергетичних бар'єрів асиметричної ями, то їх різниця це енергія асиметрії.

3.1.6. Дослідження матеріалів S-серії методом оптичної спектроскопії

Метод оптичної спектроскопії у видимому діапазоні було застосовано для визначення величину оптичної ширини забороненої зони (E_g) матеріалів, використовуючи побудову Таука [182]. Для отриманих матеріалів було визначено величину енергіїї забороненої зони Eg як функцію енергії фотона адсорбованого світла. Експоненційна залежність коефіцієнта адсорбції α відповідає емпіричному рівнянню:

$$\alpha = \frac{const}{h\nu}[h\nu - Eg]^m \qquad (3.1.6.1)$$

де h – стала Планка, ν – частота падаючого світла, m=1/2 і 2 для прямих та непрямих переходів, відповідно. За допомогою екстраполяції лінійної ділянки спектральної залежності $(\alpha h\nu)^2$ від енергії фотона hν було знайдено ширину забороненої зони (рис. 3.1.6.1).

Для матеріалу S1 ширина забороненї зони становить 2,6 еВ (рис. 3.1.6.1, а), що є більше ніж величина ширини забороненої зони для об'ємного β-FeOOH (Eg близько 2,0-2,1 еВ [5, 183]). Для цього матеріалу має місце прямозонний оптичний перехід. Для зразка S2 є можливими як

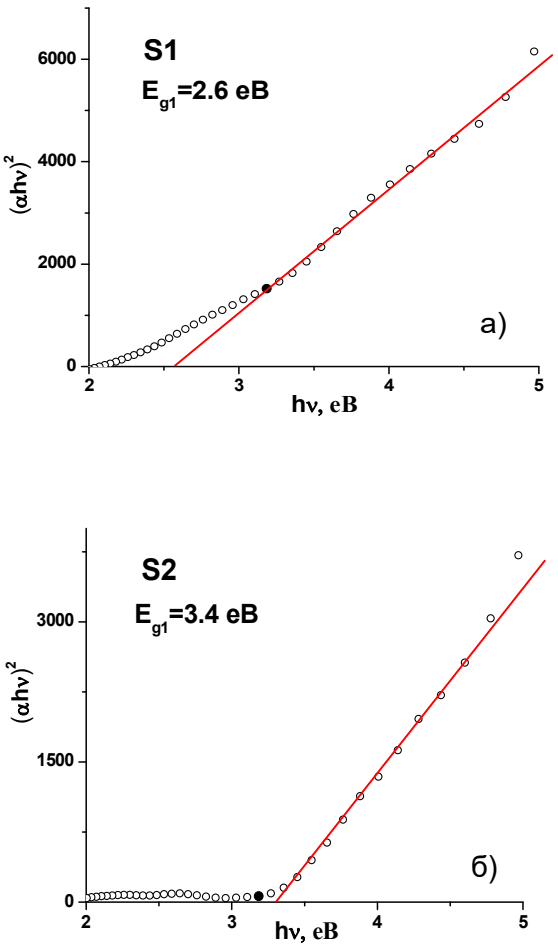


Рис. 3.1.6.1. Побудови Таука для матеріалів S1 (а) та S2 (б) для прямого переходу.

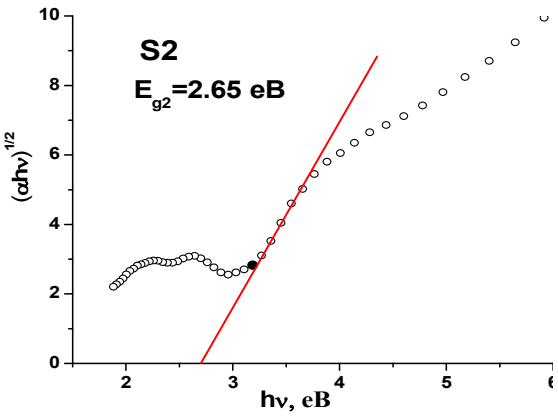


Рис. 3.1.6.2. Побудова Таука для матеріалу S2 для непрямого переходу.

прямозонні так і непрямозонні переходи зі значеннями ширини забороненої зони 3,4 еВ та 2,65 еВ (рис. 3.1.6.1, б, рис. 3.1.6.2), відповідно. Значення ширини забороненої зони прямих та непрямих переходів можуть варіюватися в залежності від розмірів ОКР та розмірів зерен [184, 185].

Авторами [186] обчислюється величина забороненої зони прямого переходу для наностержнів β-FeOOH, яка становить 2,12 еВ. Авторами [187, 188] для β-FeOOH також спостерігався прямозонний оптичний перехід при значення ширини забороненої зони 2,12 еВ (рис. 3.1.6.3).

Авторами [189] зазначається, що оптичні спектри для наночастинок магнетиту, отриманих методом співосадження, демонструють смугу поглинання в області 330-450 нм (рис. 3.1.6.4), що узгоджується з даними роботи [190].

Авторами [189] виявлено зв'язок між розміром частинок та величиною ширини забороненої зони для магнетиту. Зі зменшенням середніх розмірів наночастинок спостерігається збільшення ширини забороненої зони прямого переходу з

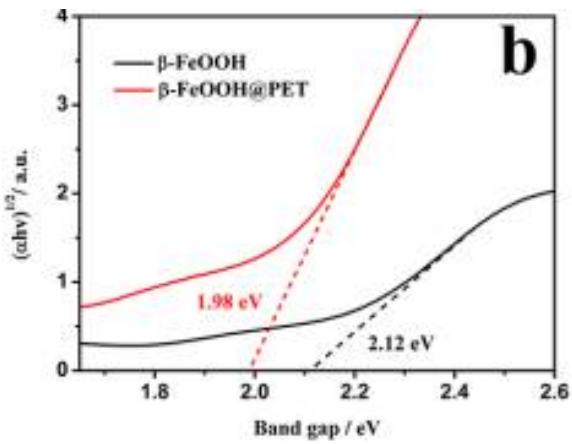


Рис. 3.1.6.3. Побудова Таука для β-FeOOH та композиту β-

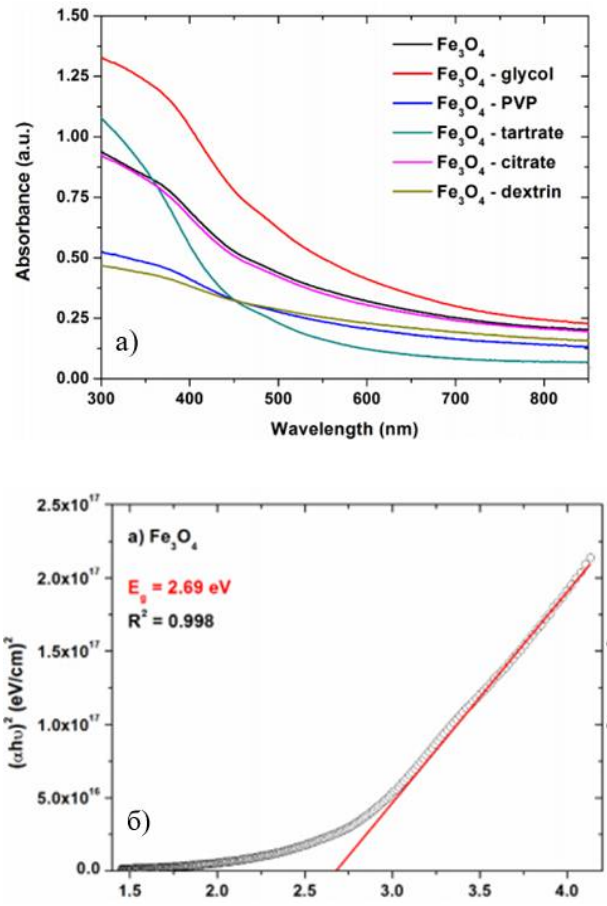


Рис. 3.1.6.4. Спектри поглинання наночастинками магнетиту Fe_3O_4 з поверхнею модифікованою різними органічними сполуками [189] (а) та Побудова Таука для наночастинок магнетиту [190] (б).

2,52 еВ (розмір кристаліта рівний 12,2 нм) до 3,01 еВ (розмір кристаліта дорівнює 2,9 нм). Спостережувані зміни є результатом проявів квантових ефектів у наночастинках магнетиту.

За даними авторів [191] ширина забороненої зони магнетиту розміром 20-25 нм та 30-35 нм становить 2,12 та 2,02 еВ, відповідно Зафіксовані рядом авторів варіації значення оптичної ширини забороненої зони для магнетиту в діапазоні 2,3-3,1 еВ пов'язані з переносом електронної густини від 2p станами Оксигену та 3d станами октаедрично координованих йонів Fe^{3+} [192].

Водночас в ряді робіт, зокрема [184] описуються як прямі, так і непрямі переходи для ультрадисперсного магнетиту з частинками розміром близько 10 нм. Значення ширини забороненої зони для прямих та непрямих переходів становить 2,87 та 1,92 еВ, відповідно (рис. 3.1.6.5).

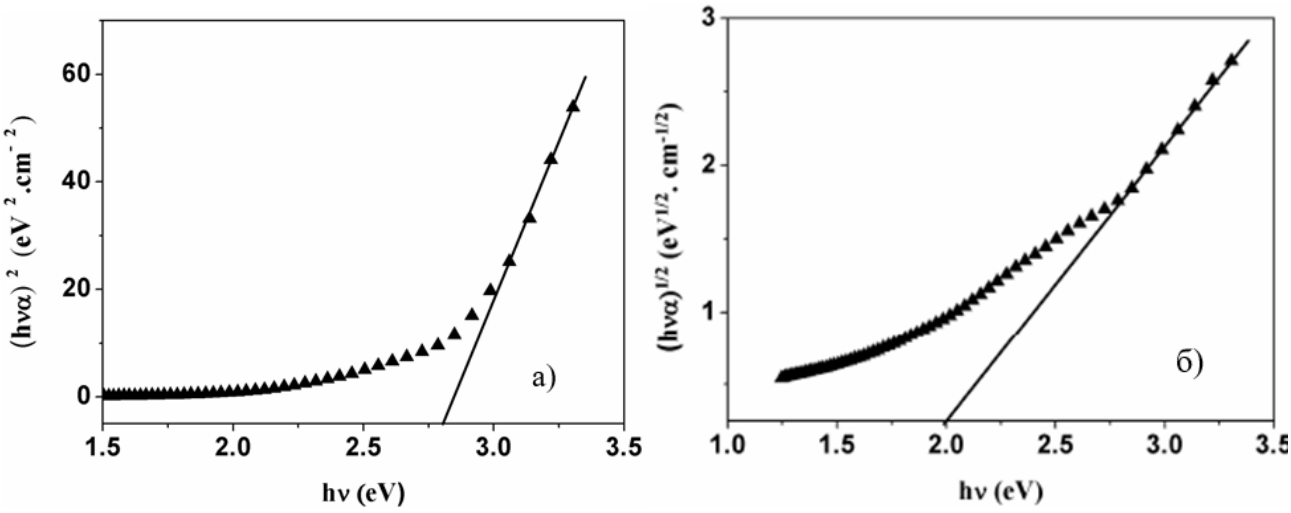


Рис. 3.1.6.5. Визначення ширини забороненої зони для випадку прямих (а) та непрямих (б) переходів для наночастинок Fe_3O_4 [184].

Зменшення розмірів частинок веде до різкого збільшення ширини забороненої зони магнетиту, зокрема авторами [193] для частинок магнетиту роміром 5 нм значення ширин забороненої зони прямих та непрямих переходів становлять E_{g1}^{opt}=5,5еВ, E_{g2}^{opt}=5еВ.

3.1.7. Електрохімічні властивості β-FeOOH та Fe_3O_4, отриманих методом осадження та композитів Fe_3O_4/ вуглецеві нанотрубки

Електрохімічні дослідження β-FeOOH та Fe_3O_4 проводили в триелектродній комірці. Комірка складалась з робочого електрода, електрода порівняння (Ag / AgCl) та протиелектрода (металічна платина). Електродну композицію для робочого електрода формували із 95 мас.% активного матеріалу, 10 мас.% ацетиленової сажі та 5 мас.% полівініліденфториду у N-метилпіролідоні. Компоненти робочого електрода змішувалися з застосуванням ацетону в якості розчинника: отримана гомогенізована паста наносилась на попередньо протравлену та підготовлену нікелеву сітку, після чого отриманий електрод сушився не менше 5 год при температурі 80-90 ^oC. Електролітом слугував 1М водний розчин Li_2SO_4.

Криві циклічної вольтамперометрії для триелектродних комірок з електродами на основі матеріалів S-серії наведено на рис. 3.1.7.1-3.1.7.2. Дослідження проводились в області потенціалів -0,85 – -0,1 В. Для матеріалу S1 спостерігається, близька до прамокутної форма вольтамперної характеристики при малих швидкостях сканування, що свідчить про домінування внеску ПЕШ-механізму накопичення заряду. При зростанні швидкості сканування ЦВА крива трансформується в еліптичну, що спричинене вкладом псевдоємнісної компоненти. Для матеріалу S2 на циклічній вольтамперометрії спостерігаються два слабкі окисно-відновні піки у потенціальному діапазоні -0,85 – -0,1 В, відносно електрода порівняння Ag/AgCl, що вказує на процес фарадеївських реакцій на поверхні електрода.

Перебіг окисно-відновних процесів у електролітах спричинені переходами: $Fe^{3+}\leftrightarrow Fe^{2+}$: $Fe_3O_4+8H^++2e^-\leftrightarrow 3Fe^{2+}+4H_2O$. Використовуючи дані вимірювання ЦВА-аналізу для матеріалів S1 та S2, можна розрахувати величину питомої ємності *C,* яка задається рівнянням:

$$C = \int_{U_1}^{U_2} I(U)dU / 2m\nu(U_2 - U_1) \qquad (3.1.7.1)$$

де U_1 і U_2 – мінімальний та максимальний потенціали при яких здійснювалося сканування, m – маса активного електродного матеріалу (матеріалу, який досліджується), $I(U)$ – залежність струму від напруги, ν – швидкість сканування.

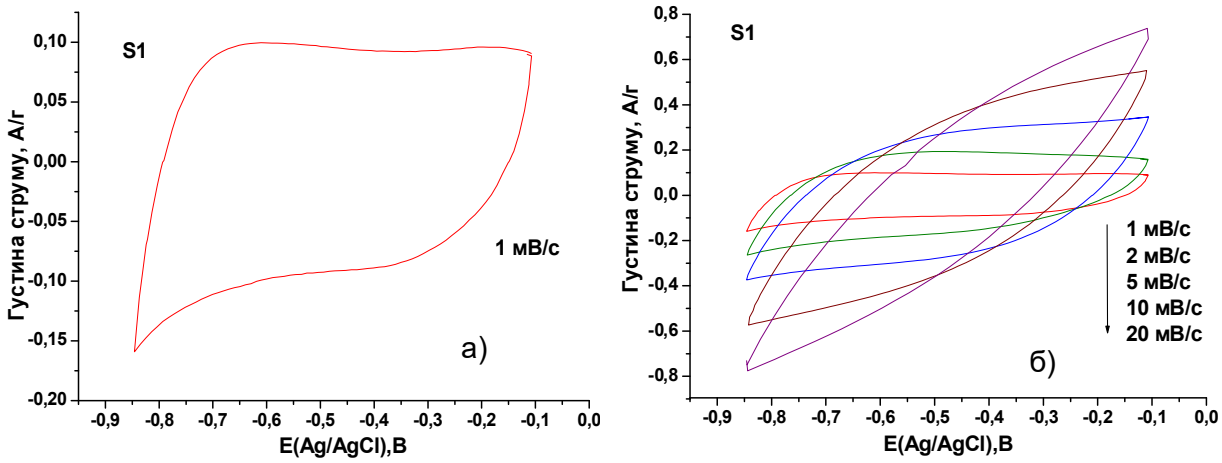


Рис. 3.1.7.1. Потенціодинамічні криві для триелектродної комірки з робочим електродом на основі матеріалу S1 при швидкості сканування 1мВ/с (а) та при різних швидкостях сканування (б).

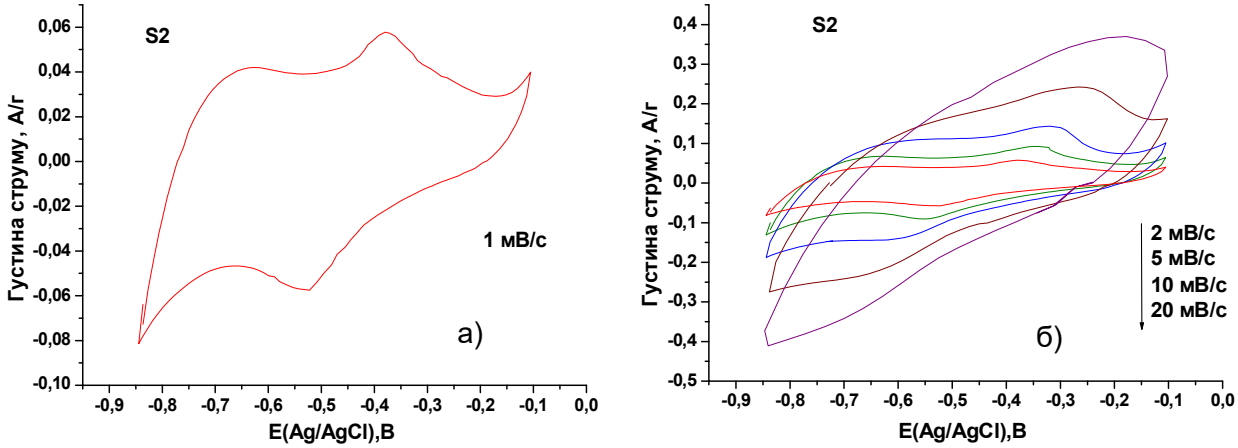


Рис. 3.1.7.2. Потенціодинамічні криві для триелектродної комірки з робочим електродом на основі матеріалу S2 при швидкості сканування 1мВ/с (а) та при різних швидкостях сканування (б).

Встановлено, що при апробації електродних матеріалів на основі отриманих методом осадження β-FeOOH та Fe_3O_4 максимальне значення питомої ємності становить 80 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с для матеріалу S1 (β-FeOOH) та 32 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с для матеріалу S2 (Fe_3O_4) (рис. 3.1.7.3).

Таким чином β-FeOOH продемонстрував значно вищі ємнісні параметри в порівнянні з магнетитом, незважаючи на відносно нижчі значення пимтої площі поверхні. Було висунуто припущення про те, що причиною спостережуваних відмінностей можна вважати відносно нижчу електропровідність матеріалу S2. Для експериментальної перевірки цього припущення досліджувалися електрохімічні властивості нанокомпозитів на основі матеріалу S2 та вуглецевих нанотрубок.

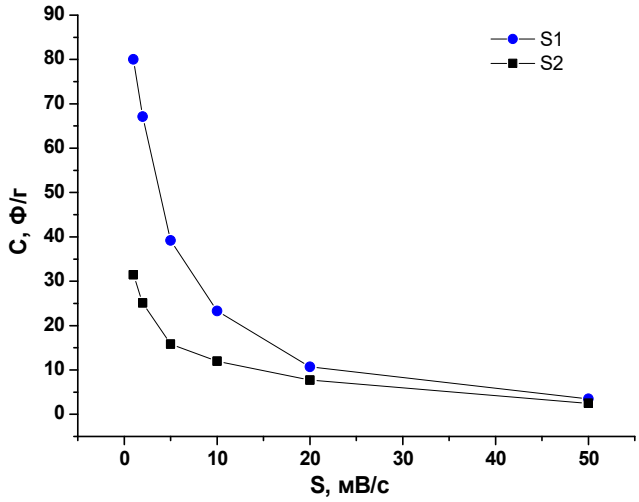


Рис. 3.1.7.3. Залежність питомої ємності матеріалів S1 та S2 від швидкості сканування потенціалу.

ЦВА-аналіз для композиту S2 / вуглецеві нанотрубки

Композитний матеріал на основі матеріалу S2 (ультрадисперсний Fe_3O_4) та вуглецевих нанотрубок отримували методом механічного змішування в середовищі етилового спирту з наступною ультразвуковою диспергацією. Вуглецеві багатошарові нанотрубки було отримано в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка (Фізичний факультет, НДЛ «Фізика металів та кераміки», кафедра фізики металів, Характеристики застсованих нанотрубок описана в [194]). Середній діаметр нанотрубок склав 10-20 нм, питома поверхня, визначена за даними адсорбційної порометрії складала близько 300-350 $м^2/г$, насипна густина коливалася у діапазоні 25-35 $г/дм^3$, зольний залишок складав близько 15%. Зображення окремої нанотрубки представлено на рис. 3.1.7.4.

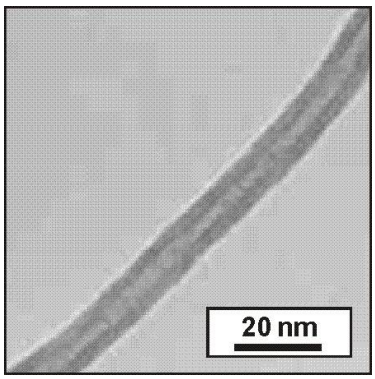


Рис. 3.1.7.4. Зображення окремої багатошарової вуглецевої нанотрубки, масив яких було використано при підготовці нанокомпозитів з оксидів заліза [194].

Масове співвідношення Fe_3O_4:вуглецеві нанотрубки становило 20:1. Гомогенізація суміші здійснювалася за допомогою ультразвукового диспергатора протягом 30 хв в середовищі етанолу. Вольтамперограми електроду на основі ультрадисперсного Fe_3O_4/вуглецеві нанотрубки отримувалися із використаням трьохелектодної схеми в діапазоні напруг [-0,85В; -0,1В] при різних швидкостях сканування (1-50мВ/с) (рис. 3.1.7.5). Формування ємності для композиту Fe_3O_4 / вуглецеві нанотрубки в електроліті 1М Li_2SO_4 відбувається в результаті утворення ПЕШ та окисно відновних реакцій $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$, про що свідчать окисно-відновні піки на ЦВА.

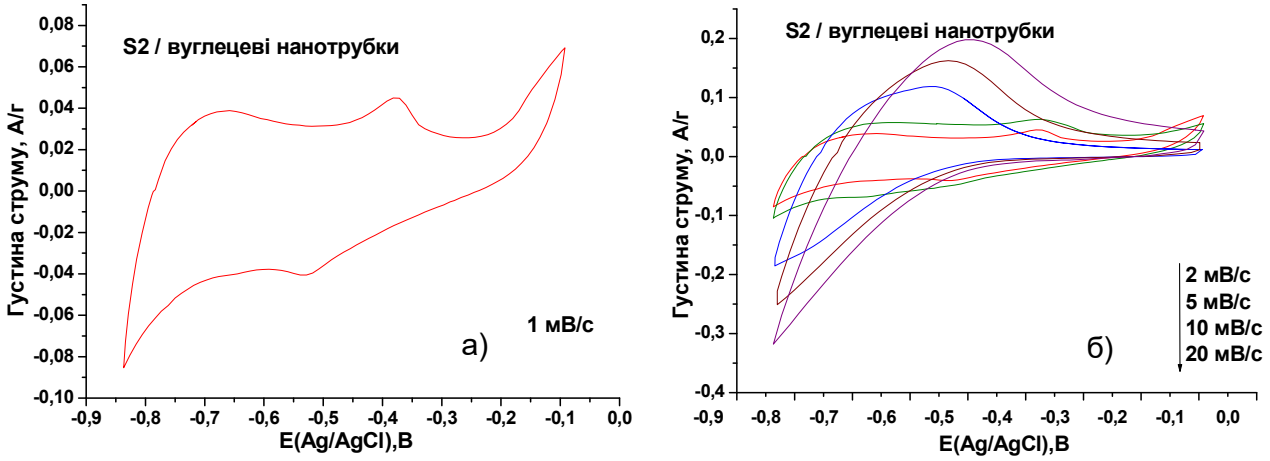


Рис. 3.1.7.5. Потенціодинамічні криві для триелектродної комірки з робочим електродом на основі композиту S2 / вуглецеві нанотрубки при швидкості сканування 1мВ/с (а) та при різних швидкостях сканування (б).

На рис. 3.1.7.6 зображено залежність ємності від швидкості сканування в порівнянні з ємністю чистого матеріалу. Можна спостерігати експоненційне зменшення питомої ємності від 26 до 4 Ф/г при зростанні швидкості сканування від 1 до 50 мВ/с. Порівняно з електродами на основі Fe_3O_4 композитний матеріал характеризується дещо гіршою електрохімічною активністю. Отримане з результатів ЦВА значення питомої

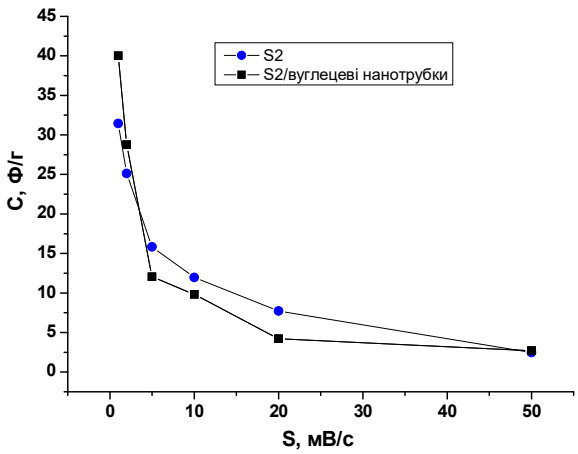


Рис. 3.1.7.6. Порівняння розрядних ємностей для матеріалу S2 та композиту S2 / вуглецеві нанотрубки.

ємності для електрода з Fe_3O_4 / вуглецеві нанотрубки матеріалом становить 40 Ф/г при значенні швидкості сканування 1 мВ/с.

Цікавим є питання відокремлення вкладу в ємність електрода ємності подвійного електричного шару і фарадеївської компоненти ємності, яка зумовлена редокс реакціями. Рівняння (3.1.7.2, 3.1.7.3) описують, залежність кожного типу накопичення ємності від швидкості сканування [195]:

$$Q = Q_{\nu=\infty} + \alpha\nu^{-\frac{1}{2}} \qquad (3.1.7.2)$$

$$Q^{-1} = Q_{\nu=0}^{-1} + b\nu^{\frac{1}{2}} \qquad (3.1.7.3)$$

де Q – загальний заряд, розрахований при різних значеннях швидкостей сканування ($Q = Cm\Delta U = \frac{S}{2\nu}$, S – загальна площа вольтаперних кривих), $Q_{\nu=0}$ – максимальний сумарний заряд, $Q_{\nu=\infty}$ – заряд подвійного електричного шару, a та b – константи. На рис. 3.1.7.7 представлено експериментальні залежності $Q(\nu^{-1/2})$ та $Q^{-1}(\nu^{1/2})$, які апроксимовано лінійними функціями.

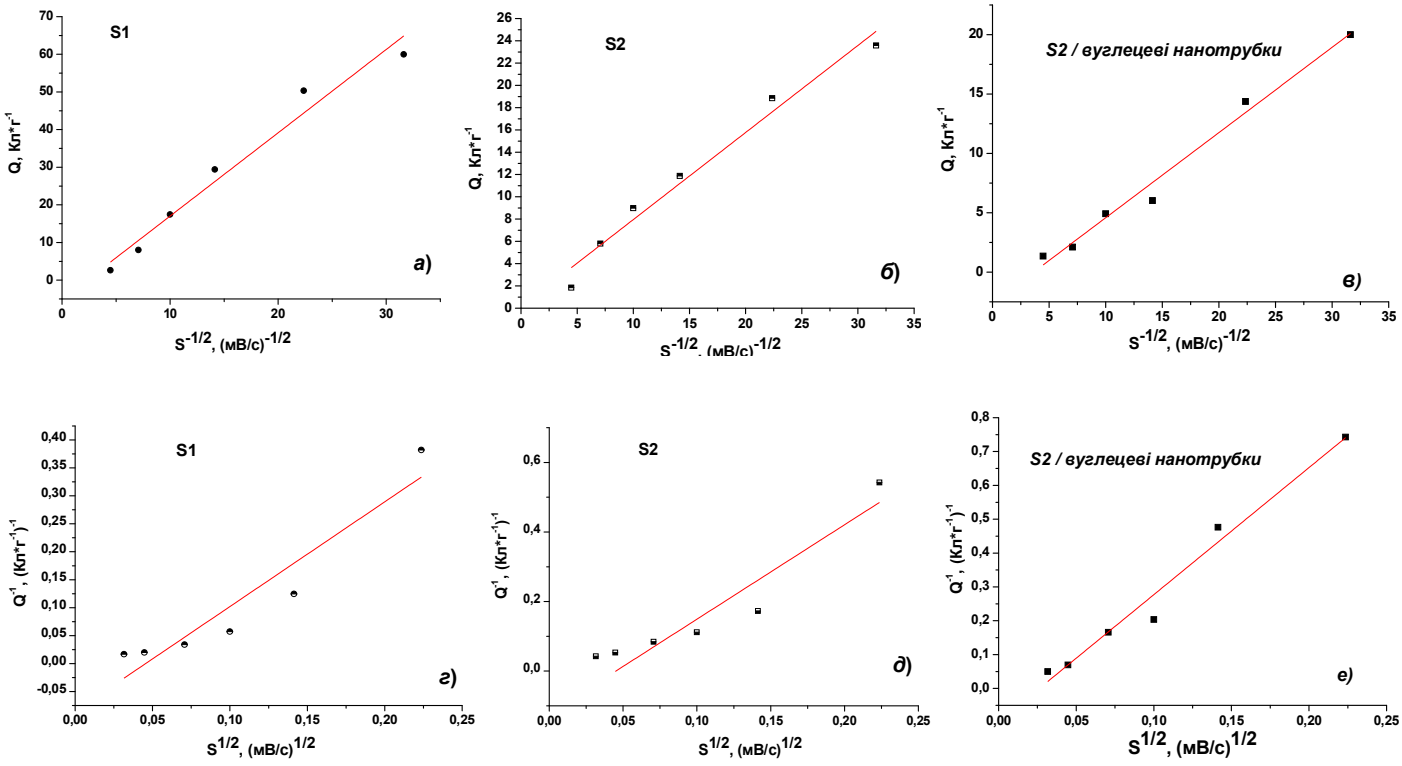


Рис. 3.1.7.7. Відношення зарядів (а, б, в) Q до $s^{-1/2}$ та (г, д, е) Q^{-1} до $s^{1/2}$ для (а, г) β-FeOOH, (б, д) Fe_3O_4 та (в, е) Fe_3O_4 / вуглецеві нанотрубки.

За експериментальними залежностями $Q(\nu^{-1/2})$ та $Q^{-1}(\nu^{1/2})$ та їх лінійною апроксимацією розраховані вклади ємності ПЕШ по відношенню до загальної ємності матеріалів β- FeOOH, Fe_3O_4 та Fe_3O_4 / вуглецеві нанотрубки, які представлені на рисунку (рис. 3.1.7.8).

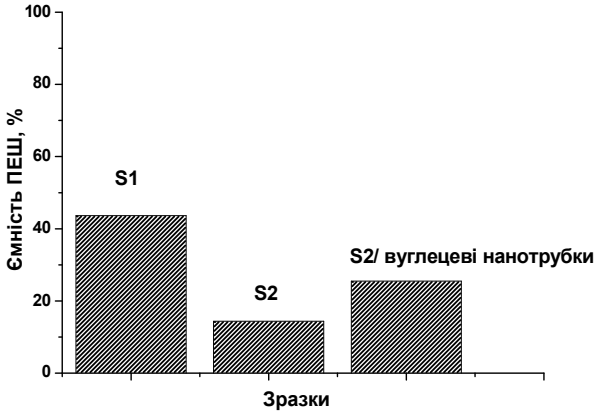


Рис. 3.1.7.8. Середній внесок ємності ПЕШ до загальної ємності матеріалів S1, S2, S2 / вуглецеві нанотрубки.

На ЦВА-кривих (рис. 3.1.7.2) отриманих для елементів з робочим електродом на основі матеріалу S2 (магнетиту), спостерігаються мало інтенсивні, проте чітко окреслені анодний та катодний піки. Прослідковується закономірність, що зі збільшенням швидкості сканування, висота та площа редокс піка збільшується. Також добре видно, що анодний пік переміщається в бік вищих потенціалів, а катодний пік зміщується до нижчих значень потенціалів. Це може свідчити про зростання необоротності процесу при зростанні швидкості сканування. Але як показано на рис. 3.7.9. піковий струм i_p володіє лінійною залежністю від кореня квадратмного швидкості сканування $\upsilon^{1/2}$, що свідчить про «виснаження» ємності електрода і окисно-відновні поверхневі процеси є дифузійно-обмеженими.

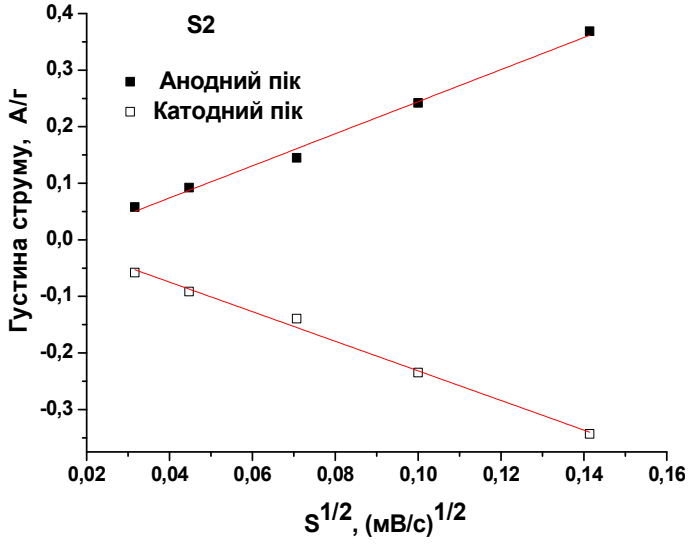


Рис. 3.1.7.9. Залежності пікових струмів на анодній та катодній вітках ЦВА-кривих для електродів на основі матеріалу S_2 (Fe_3O_4) як функція квадратного кореня швидкості сканування потенціалу.

Така залежність $i_p(\upsilon^{1/2})$ є характерною для квазіоборотних електрохімічних реакцій, описуваних рівнянням Рендлеса-Шевчика [196]:

$$i = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A \Delta C D^{1/2} \nu^{1/2} \qquad (3.1.7.4)$$

(при 25°С), де i – піковий струм, A – площа робочого електрода (см^2), n – число електронів, які приймають участь при електрохімічному процесі (n = 1 для випадку реакції $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$), D – коефіцієнт дифузії йонів Li^+ (см^2/с), ν – швидкість сканування (В/с), C – концентрація йонів Li^+ в електроліті.

Площу поверхні електрода A і середнє число частинок Fe_3O_4, який знаходиться в електродному матеріалі, оцінювали за значенням питомої площі поверхні електрода, маси електродного матеріалу і густини Fe_3O_4 (5,16 г/см^3). З отриманих даних за рівнянням:

$$D = \left(\frac{1}{2.69 \times 10^5 n^{3/2} A \Delta C} \left(\frac{i}{\nu^{1/2}} \right) \right)^2 \qquad (3.1.7.5)$$

розраховано коефіцієнти дифузії йонів Li^+ для приповерхневого шару Fe_3O_4, значення, яких наведено в таблиці 3.1.7.1. Накопичення заряду відбувається через перебіг окисно-відновної реакції при участі іонів електроліту та йонів Fe в ступенях окислення II і III. Дана окисно-відновна реакція для магнетиту запишеться:

$$Fe_3O_4 + 8Li \rightarrow 3Fe + 4Li_2O$$

Таблиця 3.1.7.1

Розраховані коефіцієнти дифузії при різних швидкостях сканування.

Швидкість сканування, мВ/с	Коефіцієнт дифузії при розряді, см^2·с$^{-1}$	Коефіцієнт дифузії при заряді, см^2·с$^{-1}$
Матеріал S2		
1	$5{,}55 \cdot 10^{-13}$	$4{,}91 \cdot 10^{-13}$
2	$8{,}69 \cdot 10^{-13}$	$7{,}68 \cdot 10^{-13}$
5	$2{,}19 \cdot 10^{-12}$	$1{,}94 \cdot 10^{-12}$
10	$3{,}82 \cdot 10^{-12}$	$3{,}39 \cdot 10^{-12}$
20	$9{,}2 \cdot 10^{-12}$	$8{,}13 \cdot 10^{-12}$

Гальваностатичні дослідження матеріалів S серії

Гальваностатичні вимірювання здійснювали в потенціальному вікні від -0,85 до -0,1 В при застосованих питомих струмах 0,05 А/г, 0,1 А/г, 0,15 А/г, 0,2 А/г, 0,25 А/г. Можна спостерігати незначне плато на розрядній кривій для зразка S2 при

струмі заряд/розряду 0,05 А/г в потенціальному діапазоні -0,5 – -0,6 В – це результат псевдоємнісного вкладу ємності даного електрода і відповідає процесу відновлення, який визначений методом ЦВА. При однакових значеннях струмів розряду ємність β-FeOOH є вищою ніж ємність Fe_3O_4, що узгоджується з даними ЦВА.

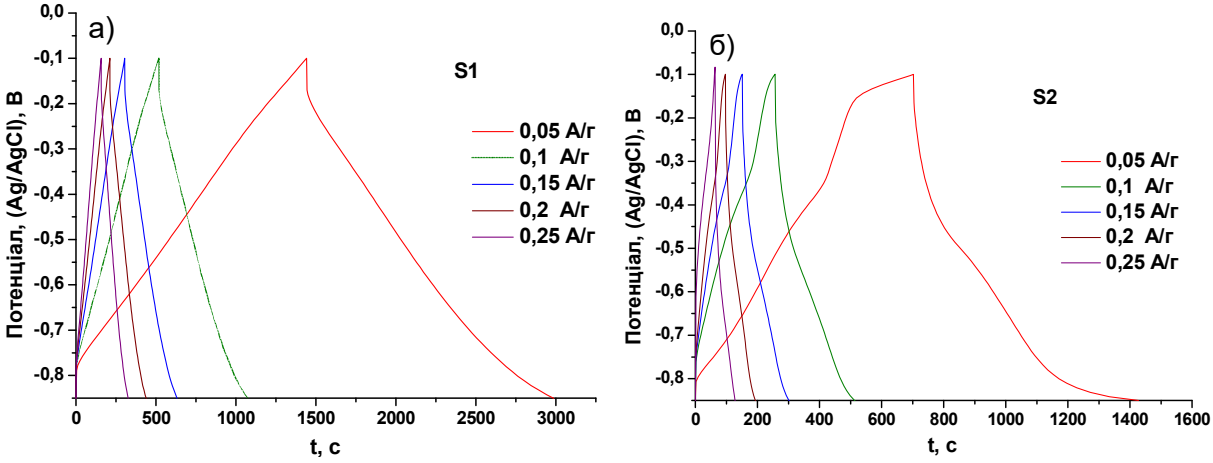


Рис. 3.1.7.10. Заряд/розрядні криві для β-FeOOH (а) та Fe_3O_4 (б) при різних значеннях густин струму.

З кривих заряд/розряду можна розрахувати питому ємність (рис. 3.1.7.10) досліджуваних матеріалів, використовуючи наступне рівняння:

$$C_{spec} = I\Delta t\, mU \qquad (3.1.7.6)$$

де I – струм розряду, m – маса активного матеріалу (г), Δt – час розряду, ΔU – потенціальне вікно розряду. Питома ємність β-FeOOH становить 104 Ф/г при густині струму 0,05 А/г, порівняно з 46 Ф/г для Fe_3O_4. Зі збільшенням струму розряду питома ємність матеріалів зменшується.

Для практичного використання матеріалів важливими є такі характеристики як питома енергія та потужність. Величину питомої енергії і середньої питомої потужності можна розрахувати за наступними співвідношеннями, використовуючи дані з гальваностатичних розрядів: $E_{spec} = C_{spec}U^2/2$ та $W_{spec} = E_{spec}/t$, де C – ємність, обчислена з гальваностатичного дослідження, U – діапазон потенціалів, в якому проводилась зйомка, t – час розряду.

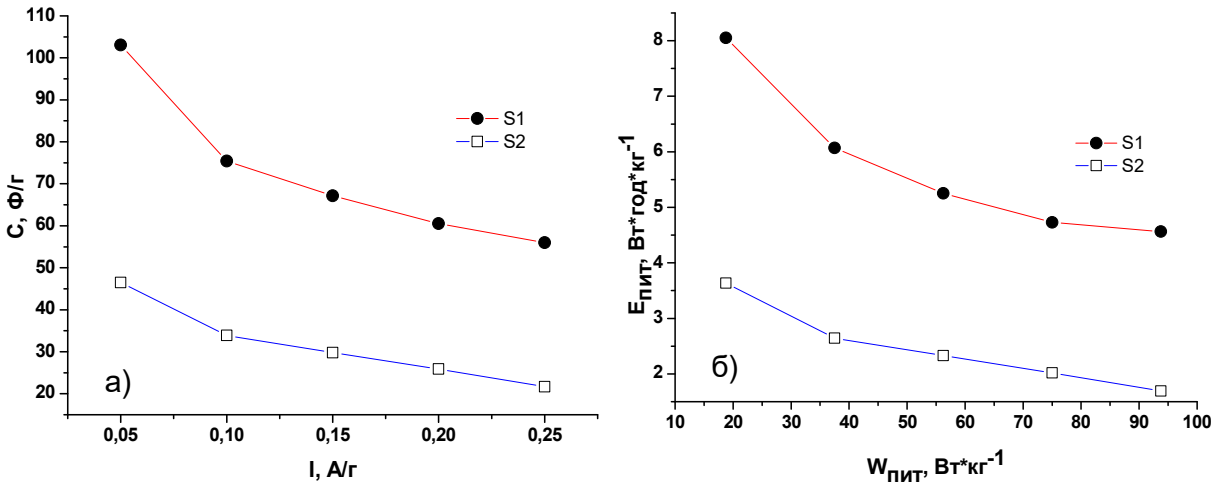


Рис. 3.1.7.11. Залежність питомої ємності електродів на основі матеріалів β- FeOOH та Fe_3O_4 від густини струму (а) та діаграми Рагоне (б) для електродів на основі β- FeOOH та Fe_3O_4.

Матеріал S1 володіє вищими значеннями питомої енергії ніж матеріал S2. Для матеріалу S2 досягається максимальна питома енергія 8 Вт/кг при значенні питомої потужності рівній 20 Вт / кг.

3.2. Застосування β-FeOOH при отриманні фериту літію методом іонного обміну (М-серія)

3.2.1. Синтез $LiFe_5O_8$ методом іонного обміну

$LiFe_5O_8$ отримувався за допомогою реакцій іонного обміну, де в якості прекурсору використовувались $LiOH·H_2O$ та попередньо отриманий β-FeOOH (S1). Водні розчини цих прекурсорів $LiOH·H_2O$ та β-FeOOH (молярне співвідношення 2:1) перемішувались з додаванням 200 мл C_2H_5OH. Вміст колби перемішувався, за допомогою магнітної мішалки IKA C-MAG HS 7, протягом 12, 24, 36, 72 год при температурах 55 – 68 °С (рис. 3.2.1.1). C_2H_5OH забезпечував проходження реакції при температурах 55 – 68 °С, в результаті чого отримувались частинки, розміри яких є меншими ніж ті, які отримують



Рис. 3.2.1.1. Установка для приготування $LiFe_5O_8$.

високотемпературними методами (500 °С). Відповідно до часу реакції іонного 12, 24, 36 та 72 год зразки маркувались М12, М24, М36, М72. Отримані матеріали промивались дистильованою водою для видалення C_2H_5OH і залишків NaCl та сушились при температурі 65 °С [197].

3.2.2. Кристалічна структура літій-залізної шпінелі $LiFe_5O_8$

Проаналізувавши дифрактограми матеріалів М12, М24, М36, М72 можна відмітити відсутність або дуже слабку інтенсивність відбивань (110), (210), (320), які відповідають далекому порядку при розміщенні катіонів Fe^{3+} і Li^{+} в октапозиціях матеріалу (рис. 3.2.2.1). Отже, синтезований методом іонного обміну ферит літію характеризується хаотичним розподілом катіонів, що розташовані в окта позиціях. Цей результат узгоджується з даними роботи [198], де було відзначено ріст інтенсивності відбивань (рис. 3.2.2.2), що відповідають за присутність надструктурного впорядкування з ростом температури відпалу в діапазоні 400-800°С.

Розміри областей когерентного розсіювання для дослід-

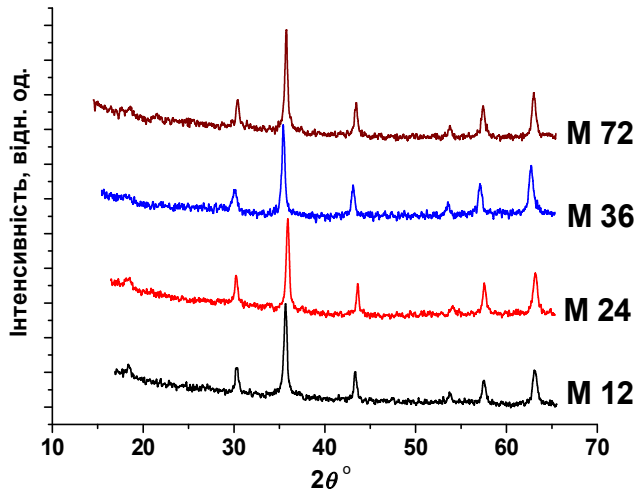


Рис. 3.2.2.1 Дифрактограми зразків М12, М24, М36, М72.

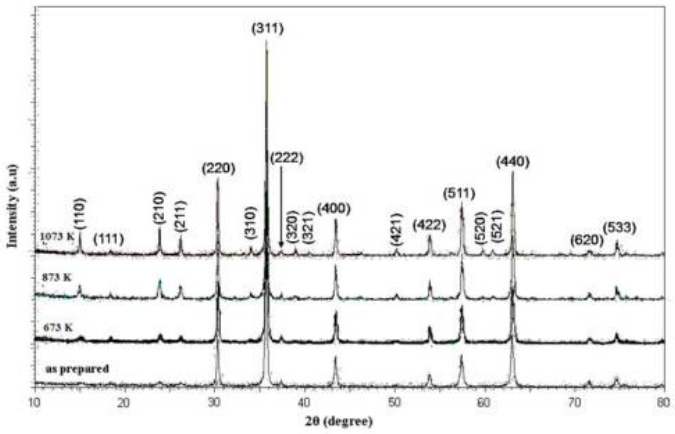


Рис. 3.2.2.2. Дифрактограми літієвого фериту отриманого золь-гель цитратним методом з наступним відпалом при температурах 400, 600 та 800 °С [198].

жуваних систем оцінювались використовуючи метод Шерера (табл. 3.2.2.1). Аналізувалися зміни повної ширини на половині висоти (FWHM) максимального за інтенсивністю рефлексу (311), коли значення кута становило 35,6 - 35,8°.

Табл. 3.2.2.1.

Результати мікроструктурного аналізу отриманих літієвих феритів.

Час реакції, діб	FWHM, град	FWHM, рад	Розмір ОКР, нм
0,5	0,3827	0,006676	21,6
1	0,3547	0,006188	23,3
1,5	0,3795	0,006620	21,8
3	0,355	0,006193	23,3

Отже, отримані зразки М12, М24, М36, М72 дуже мало відрізняються в мікроструктурному плані. Середній розмір ОКР цих матеріалів складає 22-23 нм, не зважаючи на тривалість реакції іонного обміну. На основі даних про особливість синтезу, що включав відсутність температур термообробки матеріалу, які перевищують 120 ^{o}C, можна стверджувати про близькість отриманих значень розмірів ОКР з розмірами окремих частинок літієвого фериту.

3.2.3. Залежність морфологічних характеристик літій-залізної шпінелі від умов реакції іонного обміну

Для величини питомої площі поверхні $S_{пит}$ спостерігається монотонний спад зі збільшенням тривалості синтезу матеріалу, це очевидно є наслідком того, що лінійні розміри частинок чи їх агломерати збільшуються. На основі моделі частинок сферичної форми оцінювались середні розміри частинок матеріалу. Для цього застосовувалося рівняння

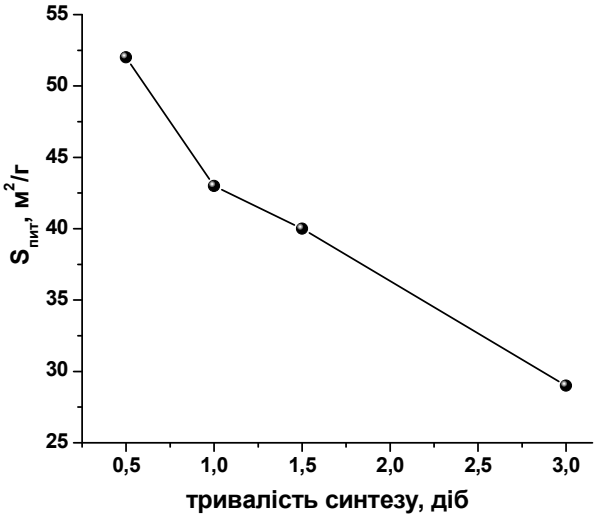


Рис. 3.2.3.1. Зміна питомої площі поверхні зразків $LiFe_5O_8$ як функція тривалості синтезу.

$D=\frac{6}{\rho \cdot S_{num}}$, де ρ– густина $LiFe_5O_8$ (ρ=4,78 г/см^3 [199]). Порівнюючи розміри ОКР і оціночні розміри частинок для матеріалів М12, М24, М36, М72, можна стверджувати, що збільшення тривалості синтезу стає причиною активізації процесів агломерації частинок і появи полікристалічних утворень.

3.2.4. Магнітна мікроструктура фериту літію, отриманого методом іонного обміну

За результатами месбауерівських досліджень можна судити про значні відмінності магнітної мікроструктури (рис. 3.2.4.1). На експериментальних месбауерівських спектрах спостерігається уширена релаксаційна секстетна структура та центральний парамагнітний дублет. Цікаво, що ріст тривалості реакції іонного обміну призводить до зменшення інтегральної інтенсивності дублетної складової спектру, яка зумовлено йонами Fe^{3+} в парамагнітному стані. Для мікрокристалічного пентафериту літію месбауерівський спектр представляється як суперпозиція двох секстетів, що спричинено резонансним поглинанням γ-квантів ядрами тетра- і октакоординованих йонів заліза [200]. Типово такий спектр спостерігається для матеріалів, які отримані за допомогою керамічної технології, чи при застосуванні відпалу при температурах, вищих 600-800 °С.

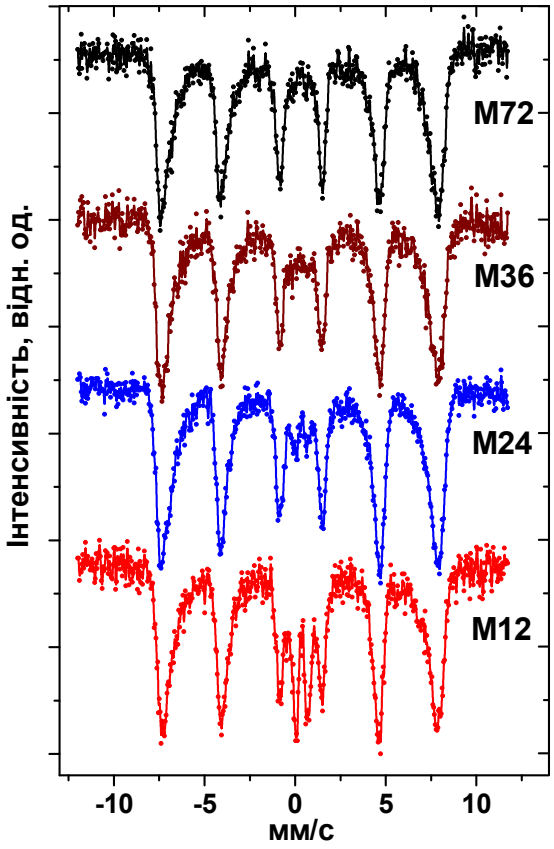


Рис. 3.2.4.1. Месбауерівські спектри зразків М12, М24, М36, М72.

Отримані експериментальні дані є подібними з результатами роботи [201], де авторами досліджено магнітні властивості для зразків пентафериту літію з

частинками різної величини, отриманих золь-гель методом з використанням полі етиленгліколю (рис. 3.2.4.2, рис. 3.2.4.3). Встановлено, що для зразка, середні розміри частинок якого 9 нм, месбауерівський спектр містить центральний парамагнітний дублет (з інтегральною інтенсивністю 17 %), інтенсивність якого стає меншою при збільшенні розмірів частинок до 30 нм та повністю зникає для матеріалу з розміром частинок 860 нм. Отже, ймовірно, присутність парамагнітної складової в месбауерівських спектрах отриманих матеріалів зумовлено ефектом суперпарамагнетизму.

Водночас, ймовірним є вклад іншого ефекту. У структурі $Fe[Fe_{1,5}Li_{0,5}]O_4$ частина йонів заліза, розміщених у тетрапозиціях, матиме немагнітні катіони Li^+ в своєму ближньому оточенні (в другій координаційній сфері), що впливатиме на компоненти месбауерівського спектру матеріалу. Утворення магнітонееквівалентних положень Fe_a^{3+} можна визначити з ймовірністю, яку можна розрахувати за допомогою біноміального розподілу [202].

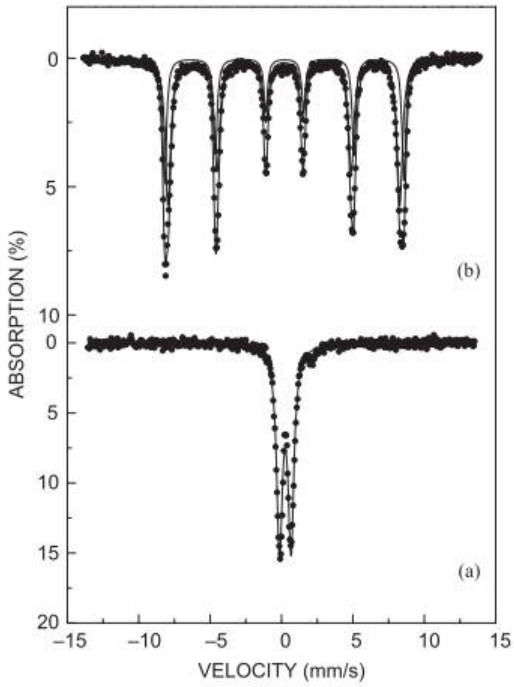


Рис. 3.2.4.2.Типовий месбауерівський спектр фериту літію, синтезованого золь гель методом: вихідний гель (a); матеріал отриманий після відпалу при температурі 1000 ^oC (b).

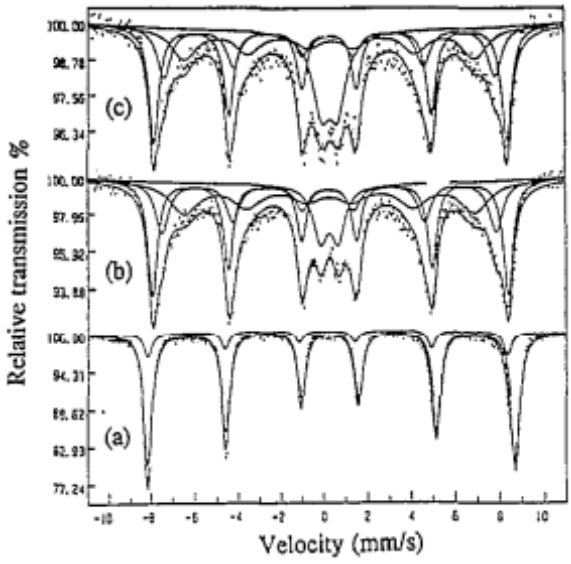


Рис. 3.2.4.3. Месбауерівські спектри зразків фериту літію розмір частинок яких складає 860 нм (a), 30 нм (b) та 9 нм (c).

$$P^{(n)} = \frac{z!}{n!(n-z)!} k^{(z-n)} (1-k)^n \qquad (3.2.4.1)$$

За допомогою виразу (3.2.4.1) можна розрахувати відносну кількість тетракоординованих йонів Fe^{3+}, що при вмісті k катіонів Li^+ в октапідгратці будуть мати у четвірці своїх сусідів кількість n немагнітних іонів при умові, що $0 \le n \le 4$. Враховуючи узагальнений вигляд рівняння шпінелі (Fe)[$Fe_{2-x}Li_x$]O_4, $k=x/(2-x)$. Розраховано P_4^n, що дозволяє передбачити розподіл відносного вкладу інтенсивностей парціальних зеєманівських секстетів для мессбауерівських спектрів матеріалу. Використовуючи наступні припущення, згідно моделі Джиллео [203], той магнітний катіон, котрий має магнітний зв'язок з йонами другої підгратки в кількості менше двох, не вносить вклад до сумарної намагніченості та поводить себе як парамагнітний іон.

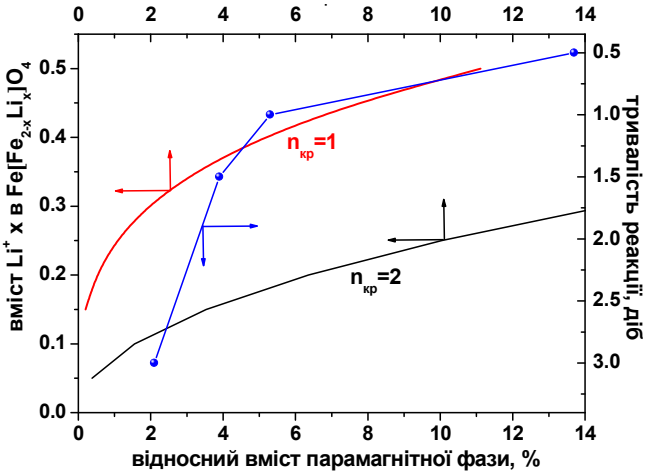


Рис. 3.2.4.4. Результат співставлення залежностей ймовірності обриву надобмінних зв'язків йонів Fe^{3+} та вмісту Li^+ у октапідгратці і відносного вмісту дублету як функції часу реакції іонного обміну.

Також потрібно врахувати той факт, що магнітне впорядкування порушиться коли число магнітних сусідів стане ≤1. Отже, сильне уширення ліній спектру мессбауера пояснюється дискретним набором величин локальних полів на ядрах заліза, які займають кілька магнітно-нееквівалентних позицій в октаположеннях. Просумовано ймовірності оточень при числі ближніх сусідів ≤1 і ≤2 (рис. 3.2.4.4) з врахуванням того, що отримана величина стає у відповідність відносному вмісту парамагнітної складової для спектру, очікується, що величина інтегральної інтенсивності дублетної компоненти для $n_{кр}=2$ і $n_{кр}=1$ при $x=0,5$ повинна становити відповідно 40,7 та 11,1 %.

Стає очевидним, що модель Джиллео з $n_{кр}=2$ є незастосовною. Водночас, експериментально отримане значення відносної дублетної компоненти становить 13,8 % (рис. 3.2.4.4.), що є близьким до розрахованого. Опис змін відносної інтегральної інтенсивності дублету при рості тривалості іонно-обмінної реакції передбачає припущення, про зменшення параметра x, що можливо коли матеріал втрачатиме літій, що не підтверджується.

Також варто відмітити, що модель Джілео, не враховує факт внутрішньопідграткової взаємодії між катіонами заліза, що не відповідає дійсності. Інша версія цієї моделі, розроблена Ісікавою [204], допускає присутність парамагнітних кластерів в заміщених феритах, а не парамагнітних центрів, але релаксаційні ефекти не враховуються. Грунтуючись на висновках огляду [205], можна говорити про те, що застосування моделей Джілео-Ісікави обмежене.

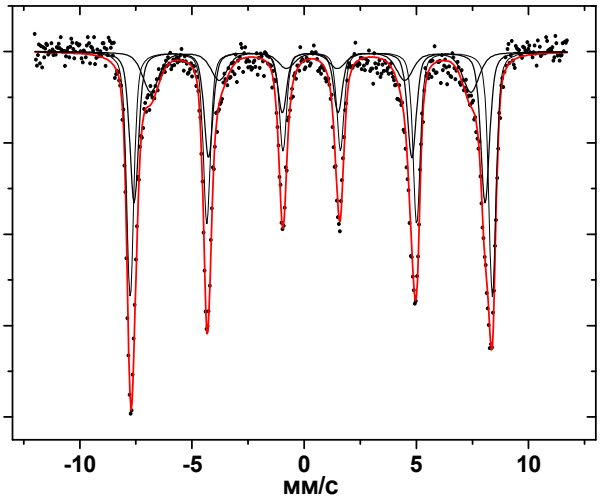


Рис. 3.2.4.5. Месбауерівський спектр зразка M12 відпаленого при 400°C впродовж 2 год.

Зразок літієвого фериту, отриманий при умові тривалості іонно-обмінної реакції 12 год, відпалювався при температурі 400°C протягом 2 год в середовищі повітря для експериментальної перевірки вищезгаданого припущення. Месбауерівський спектр відпаленого зразка не містить дублетну компоненту та добре описується за допомогою суперпозиції трьох секстетів (рис. 3.2.4.5, табл. 3.2.4.1).

Отже, частина метріалу для всіх зразків M-серії формує частинки розміри яких становлять до 8-10 нм, що перебувають в стані суперпарамагнетизму. Ріст тривалості іонообмінної реакції призводить до зменшення відносного вмісту фракції цих частинок та для M72 він близький до нуля.

Табл. 3.2.4.1.

Параметри компонент Месбауерівського спектру зразка М12 відпаленого при 400°С 2 год.

№ компоненти	Ізомерний зсув δ, мм/с	Квадрупольне розщеплення Δ, мм/с	Ефективне поле на ядрі Н, кЕ	Інтегральна інтенсивність S,%	Ширина лінії G,мм/с
1	0,3281	-0,0205	501,19	47,0	0,3781
2	0,2572	-0,0256	485,79	35,3	0,4649
3	0,3238	-0,047	443,03	17,7	0,8807

3.2.5. Влив умов синтезу на електрофізичні властивості фериту літію

Особливості мікроструктури матеріалу на пряму впливають на його електричні властивості та визначають ефективність застосування цього матеріалу в складі електродної композиції. Частотні залежності дійсної частини питомої провідності представлені на рис. 3.2.5.1 Значення провідності М-серії корелюють з даними роботи [206, 207].

Ріст провідності зі збільшенням частоти зумовлений мозаїчною мікроструктурою досліджуваних зразків – частинки матеріалу, утворюються кристалітами, в яких провідність значно вища провідності міжзеренних границь. Водночас область дотику окремих частинок володіють ще більшим опором. Припускається, що саме цей опір вноситиме основний вклад до дійсної частини опору матеріалу. Для уявної частини провідності спад в області високих (>10^4 Гц) частот пояснюється поведінкою ємнісної складової реактивного опору на міжчастинкових границях. Провідність пентафериту літію формується присутністю іонної складової, але основний вклад в провідність зумовлений перескоковим механізмом провідності, що

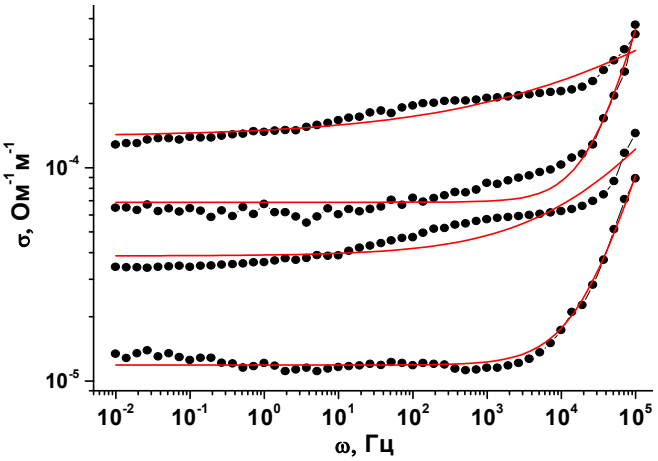


Рис. 3.2.5.1. Частотні залежності питомої провідності зразків М-серії.

пояснюється електронним обміном між іонами заліза Fe^{2+} та Fe^{3+}. Обмінна перколяційна провідність суттєва при електронному обміні між катіонами заліза, які розміщені в октапідгратці шпінелі [208]. Отримані дисперсійні криві провідності апроксимовано залежністю Джоншера [209], параметри яких наведені в табл.3.2.5.1.

Табл. 3.2.5.1.

Параметри отримані як результат апроксимації частотних залежностей питомої провідності М-серії співвідношенням Джоншера.

Зразок	$\sigma_{dc}\cdot10^{7}$, $Ом^{-1}м^{-1}$	A	n
M12	101±2	$1{,}6\cdot10^{-10}\pm0{,}5\cdot10^{-10}$	1,14±0,02
M24	403±15	$3{,}7\cdot10^{-7}\pm2{,}1\cdot10^{-7}$	0,47±0,05
M36	1400±59	$1{,}0\cdot10^{-5}\pm0{,}4\cdot10^{-5}$	0,27±0,03
M72	700±17	$7{,}9\cdot10^{-11}\pm5{,}5\cdot10^{-11}$	1,33±0,06

Кореляція ходу значень провідності σ_{dc} і параметра n підтвержує достовірність отриманих значень (рис. 3.2.5.2). Найбільше значення провідності зафіксовано для зразка M36 та мінімальне значення параметра n спостерігається для цього ж зразка.

Немонотонний хід залежності $\sigma_{dc}(\omega)$ пояснюється впливом двох конкуруючих факторів на провідність матеріалу. Перше, зменшення розмірів частинок призводить до росту кількості міжчастинкових границь, з іншої сторони, збільшується кількість точок в яких відбувається омічний контакт між частинками і в межах частинки скорочуються шляхи електронного транспорту. Ріст розмірів частинки призводить до зменшення складової реактивного опору, але погіршуються умови транспорту носіїв струму між частинками. Отже, для матеріалу M36 (при часі синтезу 1,5 доби) спостерігається оптимальний набір мікроструктурних параметрів.

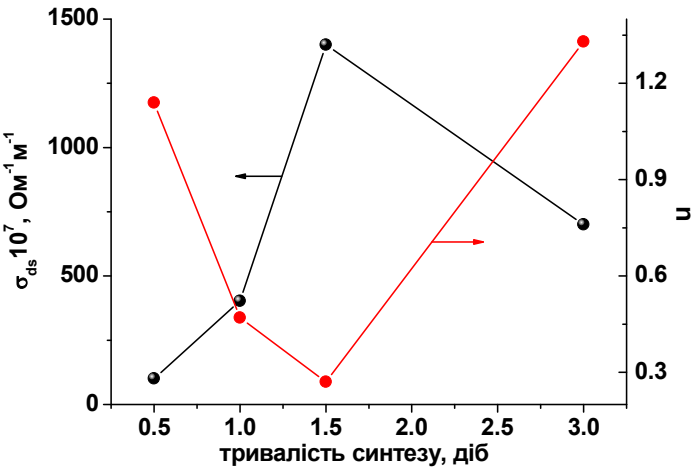


Рис. 3.2.5.2. Залежність провідності σ_{dc} та параметру n, що характеризує процес переносу заряду в зразках М-серії від тривалості іонообмінної реакції.

В цьому розділі на основі теорії часткового заряду побудовано та перевірено модель структуроутворення оксид-гідроксидів та оксидів заліза при їх осадженні з водного розчину солей заліза. Встановлено, що при pH = 6,0-6,5 та 10,5-11,0 оляційно-оксоляційна взаємодія між гідрокомплексами призводить до нуклеації фаз β-FeOOH та Fe_3O_4, відповідно. Середній розмір ОКР для Fe_3O_4 є меншим порівняно з β-FeOOH та складають 3,0 та 4,2 нм, відповідно, при значеннях $S_{пит}$ = 135 та 101 $м^2/г$. Перехід з суперпарамагнітного в магнітовпорядкований стан для частинок β-FeOOH відбувається при 100-120 К, тоді як для Fe_3O_4 частина матеріалу при кімнатній температурі перебуває у магнітовпорядкованому стані внаслідок відмінностей у величині магнітної анізотропії. Частотні залежності електропровідності β-FeOOH та Fe_3O_4 проявляють суперлінійну поведінку. Зразки β-FeOOH та Fe_3O_4, в якості основи електродів для суперконденсаторів, демонструють електрохімічні властивості з значеннями питомої ємності 80 та 32 Ф/г, відповідно.

Розроблено та апробовано спосіб синтезу ультрадисперсного літієвого фериту $LiFe_5O_8$ зі структурою шпінелі методом іонно-обмінної реакції на основі, попередньо отриманого β-FeOOH з тунельною структурою, в середовищі етанолу, що забезпечило проходження реакції при температурі < 68°С. Розглянуто залежність магнітної мікроструктури синтезованих матеріалів від тривалості іонно-обмінної реакції та обґрунтовано незастосовність моделі Джилео-Ісікави при інтерпретації їх месбауерівських спектрів. Розміри частинок отриманих матеріалів лежать в діапазоні величин 25-40 нм при наявності фракції з розмірами 8-10 нм, яка перебуває в стані суперпарамагнетизму. Спостерігається монотонний спад питомої площі поверхні 53 до 30 $м^2/г$ синтезованих зразків шпінелі β-$LiFe_5O_8$ з ростом тривалості синтезу.

Література до розділу

9, 14, 15, 22, 86, 130-209.

РОЗДІЛ IV. ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА СТРУКТУРУ, МОРФОЛОГІЮ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ β-FeOOH ТА КОМПОЗИТІВ β-FeOOH / ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ

Вступ

Зменшення частинок акаганіту до ультрадисперсного розміру відкриває іншу сферу використання β-FeOOH як електродного матеріалу гібридних суперконденсаторів [18]. Важливою умовою ефективного практичного застосування є встановлення залежностей електрофізичних властивостей матеріалу згідно параметрів синтезу і структурно-морфологічних характеристик.

Ефективність застосування β-FeOOH в якості електродного матеріалу суперконденсаторів росте зі збільшенням питомої площі поверхні матеріалу, що призводить до збільшення ємності ПЕШ та псевдоємності [18]. Використання ультрадисперсного β-FeOOH в якості основи електродної композиції забезпечує перебіг окисно-відновних реакцій при участі різних типів йонів (H^+, Na^+, K^+ і Li^+). Тому ймовірно, що величина питомої ємності буде вищою ніж ємність для електродів на основі вуглецевих матеріалів, що працюють на принципі перезарядки ПЕШ.

Суттєвим недоліком використання β-FeOOH в електрохімічних джерелах живлення це низьке значення електропровідності, що веде до зменшення псевдоємності. Способом підвищення електричної ємності β-FeOOH є застосування композитів β-FeOOH з вуглецевими нанотрубками.

4.1. Структурно-морфлогічні, електрофізичні та електрохімічні властивості β-FeOOH, отриманого методом осадження за умови варіації молярної концентрації прекурсорів (F-серія)

4.1.1. Синтез β-FeOOH при різних значеннях молярної концентрації прекурсорів

Зразки F – серії синтезували використовуючи відтестовану методику, яка передбачала гідроліз тривалентного заліза (прекурсор заліза у сполуці $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) та подальшим осадженням. При цьому основною ідеєю стала перевірка впливу

молярної концентрації прекурсору на структурно-морфлогічні характеристики матеріалу.

У типовому синтезі 1 М водний розчин NaOH покрапельно додавався у водний розчин $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при неперервному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки IKA C-MAG HS 7, при температурі при 55-65 ^oC. Структурну схему міцели отримуваного золю може бути записано як: $\{m[Fe(OH)_3]nFe(OH)_2^+(n-x)Cl^-\}^{x+} xCl^-$. Колоїдні розчини зберігалися при температурі 65 °C для початку гелеутворення та старіння гелю протягом 24 год. Осад відділявся центрифугуванням, його промивали дистильованою водою кілька разів до нейтрального (5,5-6,0) pH і, нарешті, сушили при 100 °C протягом ночі. Три системи (F1, F2 і F3) були отримані при різній молярній концентрації прекурсора $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в вихідному розчині (0,1 М, 0.37М і 0,55 М, відповідно).

Ми можемо запропонувати наступну модель впливу молярності прекурсора на нуклеацію оксид-гідроксидів заліза. Перший етап синтезу матеріалу включає гідроліз $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ та формування $[Fe(OH_2)_6]^{4+}$ мономерів, де іони Fe^{3+} знаходяться у восьмигранній координації [141]. Застосовуючи теорію часткового заряду [138], розраховували сталу гідролізу h для мономерів $[Fe(OH)_h(OH_2)_{6-h}]^{(4-h)+}$ як функція pH. Продукти гідролізу є мономерами $[Fe(OH)(OH_2)_5]^{3+}$, коли pH реакційного середовища менше 2. Якщо pH становить близько 4 та 7, гідроліз призводить до утворення $[Fe(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$ та $[Fe(OH)^3(OH^2)_3]^+$, відповідно. Для pH> 8 золь складається з $[Fe(OH)_4(OH_2)_2]^0$ мономерів і порушуються умови стійкості золя. У нашому випадку використовували водний розчин NaOH як регулятор pH (остаточний pH становив 8,5-9,0). На цьому етапі відбудеться утворення гідроксид-полімерів заліза завдяки оляційній взаємодії між гідрокомплексами. Формування мостів під час реакції окислення закінчується розвитком структури β-FeOOH [210]. Тенденція до зменшення середніх розмірів частинок із збільшенням молярної концентрації попередника пояснюється особливостями утворення гелю. Режим повільної агрегації призводить до збільшення кількості взаємодіючих кластерів і частинок (механізм агрегації кластерів обмежений реакцією стає домінуючим). Збільшення молярної концентрації в цих умовах призводить до зменшення розмірів

первинних кластерів на етапі формування гелю [211].

4.1.2. Рентгеноструктурні дослідження матеріалів F-серії

Результати рентгеноструктурного аналізу матеріалів F-серії (рис. 4.1.2.1) дозволяють зробити висновок про те, що ріст молярної концентрації призводить до зниження середніх розмірів кристалітів β-FeOOH. За даними рентгенографічного аналізу матеріали F1 та F2 чітко ідентифікуються як монофазний β-FeOOH, щодо зразка F3, то більш детальну інформацію про його фазовий склад отримано методом месбауерівської спектроскопії. Середні розміри областей когерентного розсіювання (ОКР), розраховані за методом Шерера для матеріалів F1 та F2 складають близько 15-20 нм та 5-6 нм, відповідно. У той же час матеріал F3 перебуває в стані, близькому до рентгеноаморфного [212, 213].

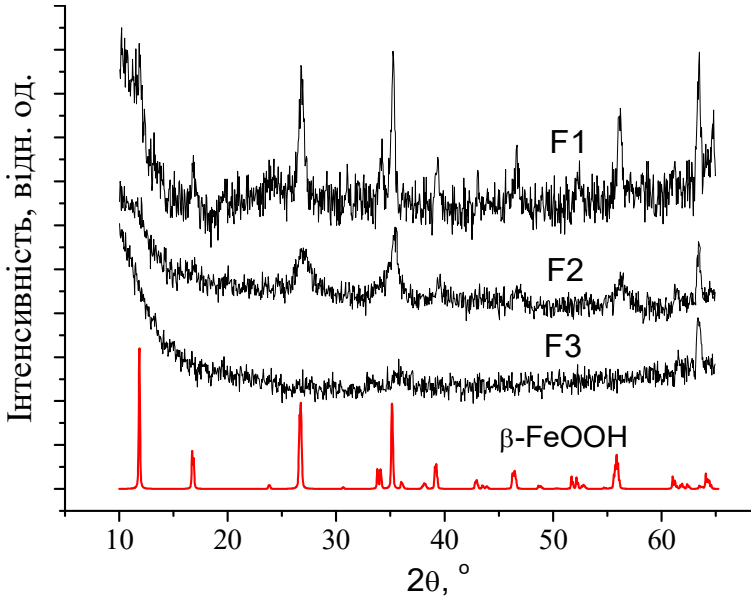


Рис. 4.1.2.1. Рентгенограми β-FeOOH, отриманих при різних молярних концентраціях $FeCl_3$ $6H_2O$.

4.1.3. Дослідження морфології β-FeOOH та композитів β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки методом адсорбційної порометрії

Морфологічні властивості матеріалів F-серії аналізувалися методом адсорбційної порометрії. Отримані ізотерми адсорбції-десорбції азоту при 77 К представлено на рис. 4.1.3.1. Значні відмінності у формі ізотерм свідчать про відмінності в морфології цих матеріалів.

Ізотерма, отримана для матеріалу F1 може бути віднесена за міжнародною класифікацією IUPAC до третього типу з гістерезисом H3, що передбачає присутність щілиннoподібних пор, сорбцію азоту всередині мікропор, процеси капілярної конденсації всередині мезопор та адсорбцію на зовнішній поверхні наночастинок [214]. Для зразка F2 ізотерма є розімкнутою. Такий варіант можна пояснити наявністю циліндричних чи щілиноподібних мезопор зі звуженим виходом на поверхню. Низькі значення коефіцієнта дифузії молекул азоту при температурі 77 К в поєднанні з такою специфікою морфології визначатимуть обмеження кінетики процесу десорбції, спостережувані нами як широка відкрита петля гістерезису [215]. Ізотерма адсорбції для зразка F3 близька до V типу, причому гистерезис H4 відповідає вузьким щілиноподібним мезопорам за умови наявності мікропор [216].

На основі отриманих експериментальних ізотерм адсорбції з використанням багатоточкового методу БЕТ розраховувалася значення питомої площі поверхні, які для матеріалів F1, F2 і F3 складають 138, 143 і 190 $м^2/г$. Водночас, важливими є не просто абсолютні значення величини

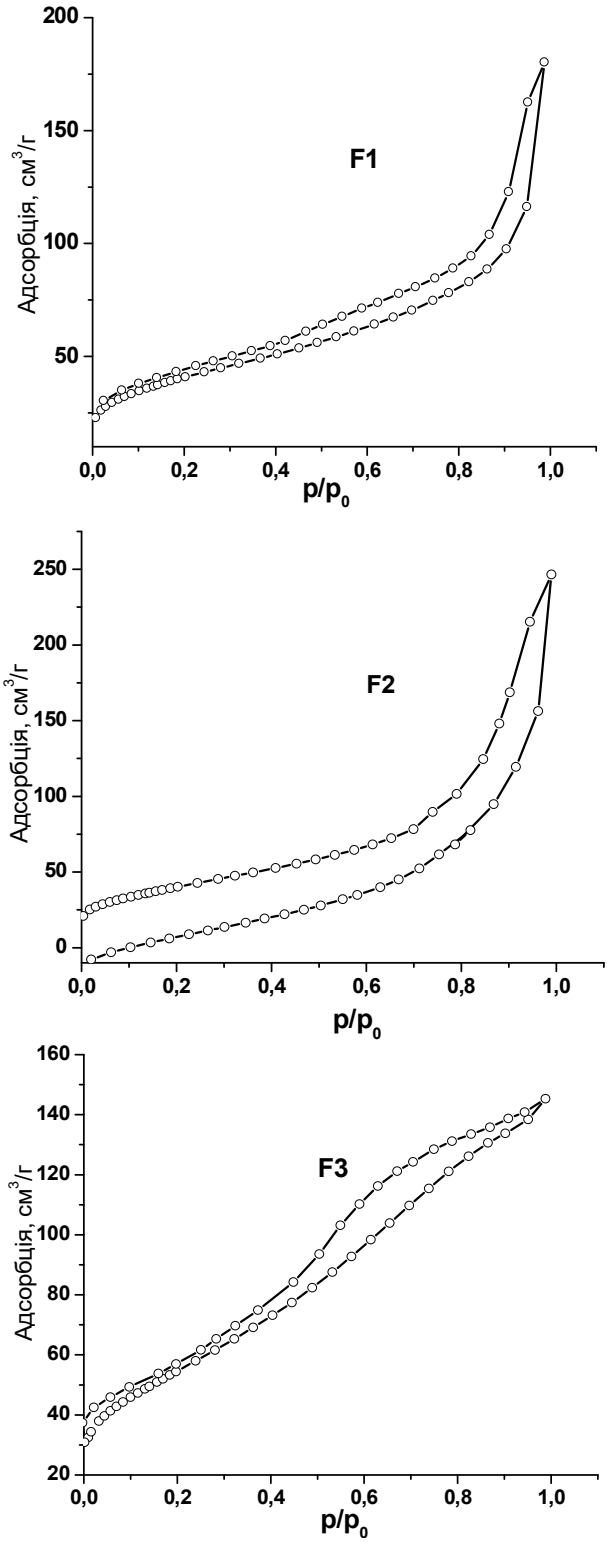


Рис. 4.1.3.1. Ізотерми адсорбції/десорбції β-FeOOH отриманих при різній молярній концентрації $FeCl_3$.

площі поверхні, а прив'язка до форми домінуючих для певного матеріалу морфологічних одиниць. Для визначення розподілів пор за розмірами для матеріалів F-серії застосовувався NLDFT метод, причому застосована модель передбачала наявність в матеріалів саме щілиноподібних пор. Результати розрахунків представлено на рис. 4.1.3.2.

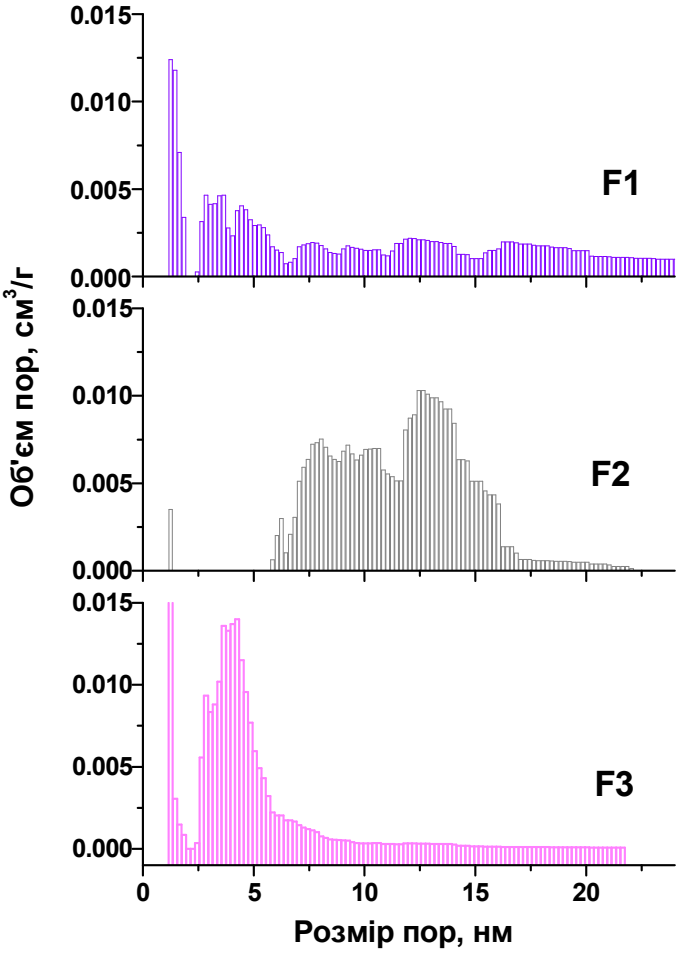


Рис. 4.1.3.2. Розподіл пор за розмірами β-FeOOH отриманих при різній молярній концентрації $FeCl_3$.

Для матеріалу F1 спостерігається неперервний розподіл пор за розмірами з домінуванням мезопор, причому крім мезор у діапазоні розмірів 2-25 нм присутні мікропори відносний вміст яких складає < 10%. Однак, зі збільшенням молярної концентрації $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ до 0,37 М спостерігається ріст загального адсорбованого об'єму азоту, причому мікропори зникають і практично всі розміри пор є вищими за 5 нм, що передбачає коалесценцію мікропор. За умови відсутності мікропор для зразка F2 присутні пори з ромірами у діапазоні 6-16 нм. Адсорбція при високих значеннях відносного тиску ($P/P_0 > 0,8$) для цього зразка є максимальною до 265 $см^3/г$. Водночас матеріал F3 характеризується розподілом мезопор у вузькому діапазоні 2-10 нм з наявністю мікропор (до 10%). t-графік для зразків F-серії дозволяє отримати додаткову інформацію про його морфологію. t-ділянка є характерною з двома лінійними областями для мікропористих матеріалів, як правило – перша область, пов'язана із заповненням мікропор і охопленням моношару, в той час як друга область відповідає за пошарове заповнення адсорбованими молекулами мезопор [217].

Додатково отримувалися композитні матеріали на основі зразків β-FeOOH F-серії та вуглецевих нанотрубок, використовуючи методику, попередньо описану для випадку композитних матеріалів S-серії. Композит β-FeOOH/вуглецеві нанотрубки отримували в результаті механічного змішування. Масове співвідношення між β-FeOOH та вуглецевим матеріалом становило 4:1. Гомогенізація суміші здійснювалася за допомогою ультразвукового диспергатора протягом 2 год в середовищі ацетону. Отримані композитні три зразки даної серії позначалися як F1+MWNT, F2+MWNT, F3+MWNT.

Дослідження морфології отриманих композитних систем та вуглецевої складової композиту здійснювалося методом адсорбційної порометрії (рис. 4.1.3.3).

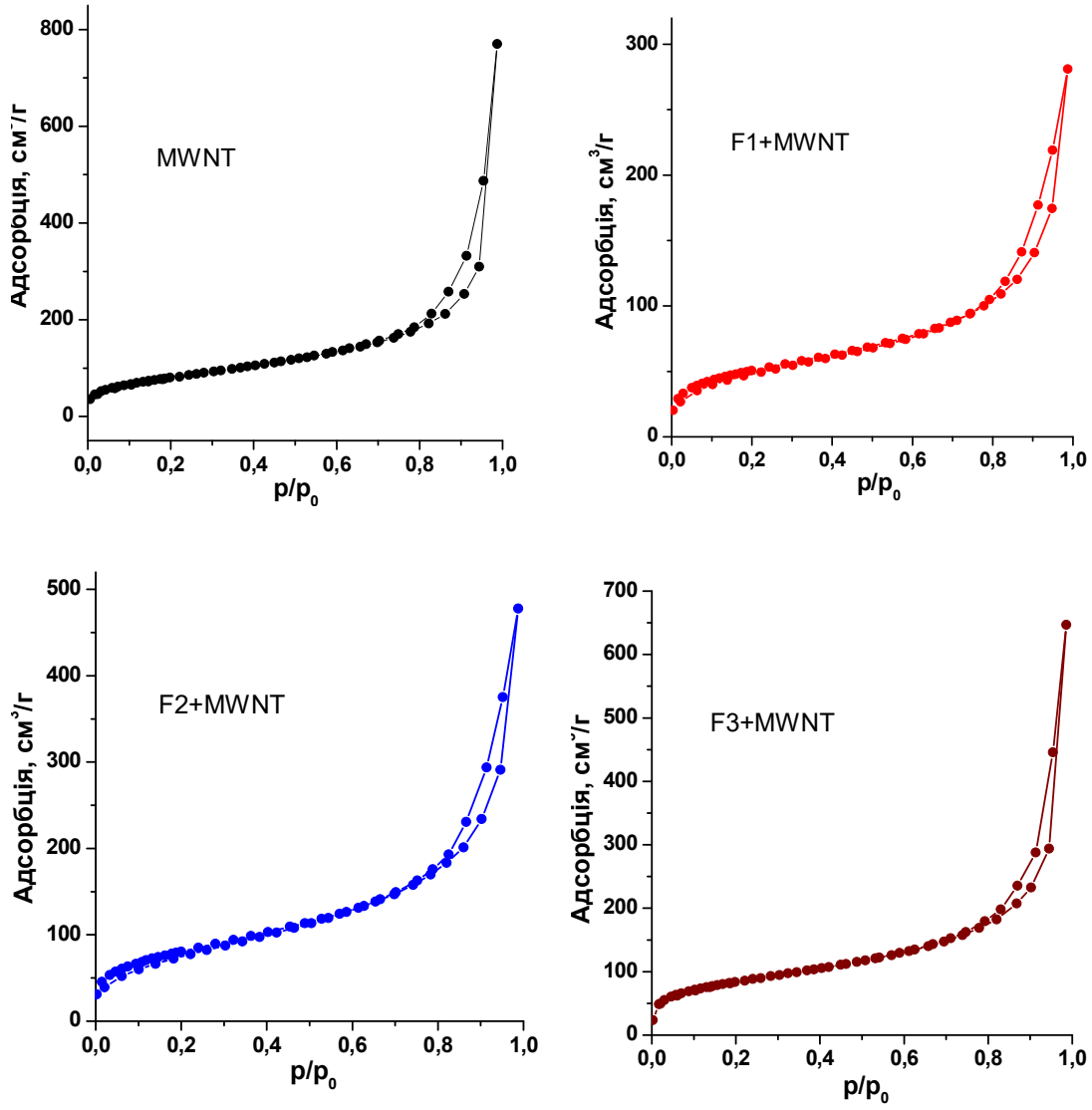


Рис. 4.1.3.3. Ізотерми адсорбції/десорбції композитних систем на основі матеріалів F- серії та багатошарових вуглецевих нанотрубок.

Виявлено, що ізотерма адсорбції-десорбції для багатошарових вуглецевих нанотрубок загалом має типовий вигляд і відповідає багаточисельним літературним даним, наприклад [218]. Ізотерму для матеріалу MWNT можна віднести до третього типу, причому петля гістерезису на ізотермі, що розпочинається при значеннях відносного тиску близьких до 0,8, відповідає комбінації типів H1 та H3, що передбачає присутність як циліндричних, так і щілиноподібних пор. Таку якісну оцінку можна пояснити частковою фрагментацією нанотрубок. Ці закономірності простежуються і для ізотерм, отриманих для композиційних систем на основі матеріалів F-серії та вуглецевих нанотрубок. Таким чином, можна зробити висновок, основний вклад в формування ізотерми створює саме вуглецева компонента композиту.

Водночас поведінка системи в області гістерезису (діапазон відносних тисків $0{,}8 < p/p_0 \leq 1$) визначається оксид-гідроксидною складовою композиту. Чітко простежується ріст максимальної кількості адсорбованого азоту зі збільшенням полярності прекурсору, використаного під час синтезу β-FeOOH як компоненти композиту (рис. 4.1.3.4).

Величина питомої площі поверхні (БЕТ модель) багатошарових нанотрубок становить 287 $м^2/г$, що відповідає літературним даним, наприклад [219]. Для композиту F1+MWNT питома площа поверхні становить 186 $м^2/г$, проте для систем F2+MWNT та F3+MWNT зафіксовані значення, які дещо перевищують величину питмої площі поверхні вихідних нанотрубок – 299 та 304 $м^2/г$. Отриманий результат можна інтерпритувати як наслідок ультразвукової диспергації матеріалу на стадії приготування композиту.

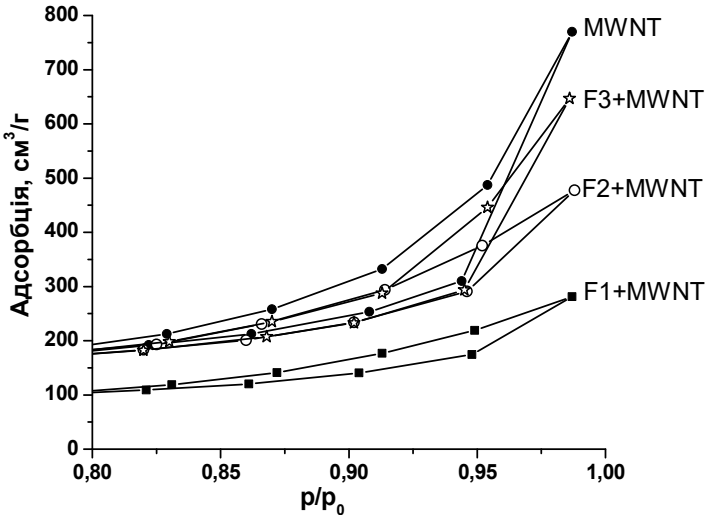


Рис. 4.1.3.4. Порівняння області гістерезису ізотерм адсорбції/десорбції композитів на основі матеріалів F- серії та багатошарових вуглецевих нанотрубок.

Якісні оцінки типу ізотерм та форми петлі гістерезису були використані при розрахунках розподілів пор за розмірами для композитних систем. Застосовувався метод NLDFT для випадку наявності як циліндричних, так і щілиноподібних пор, аналогічно до [220]. Результати розрахунків неведено на рис. 4.1.3.5.

Отримані результати свідчать про те, що пристуність вуглецевих фрагментів різного розміру та складної мікроморфології спричинює формування квазіне-перевного спектру розподілу пор за розмірами. Виключенням є матеріал F1+MWNT, особливістю якого є порівняно більші розміри частинок оксид-гідрокидної фази. Для систем F2+MWNT та F2+MWNT особливості розподілу, в значній мірі, пов'язаною з картиною, зафіксованою для вуглецевої компонети композиту.

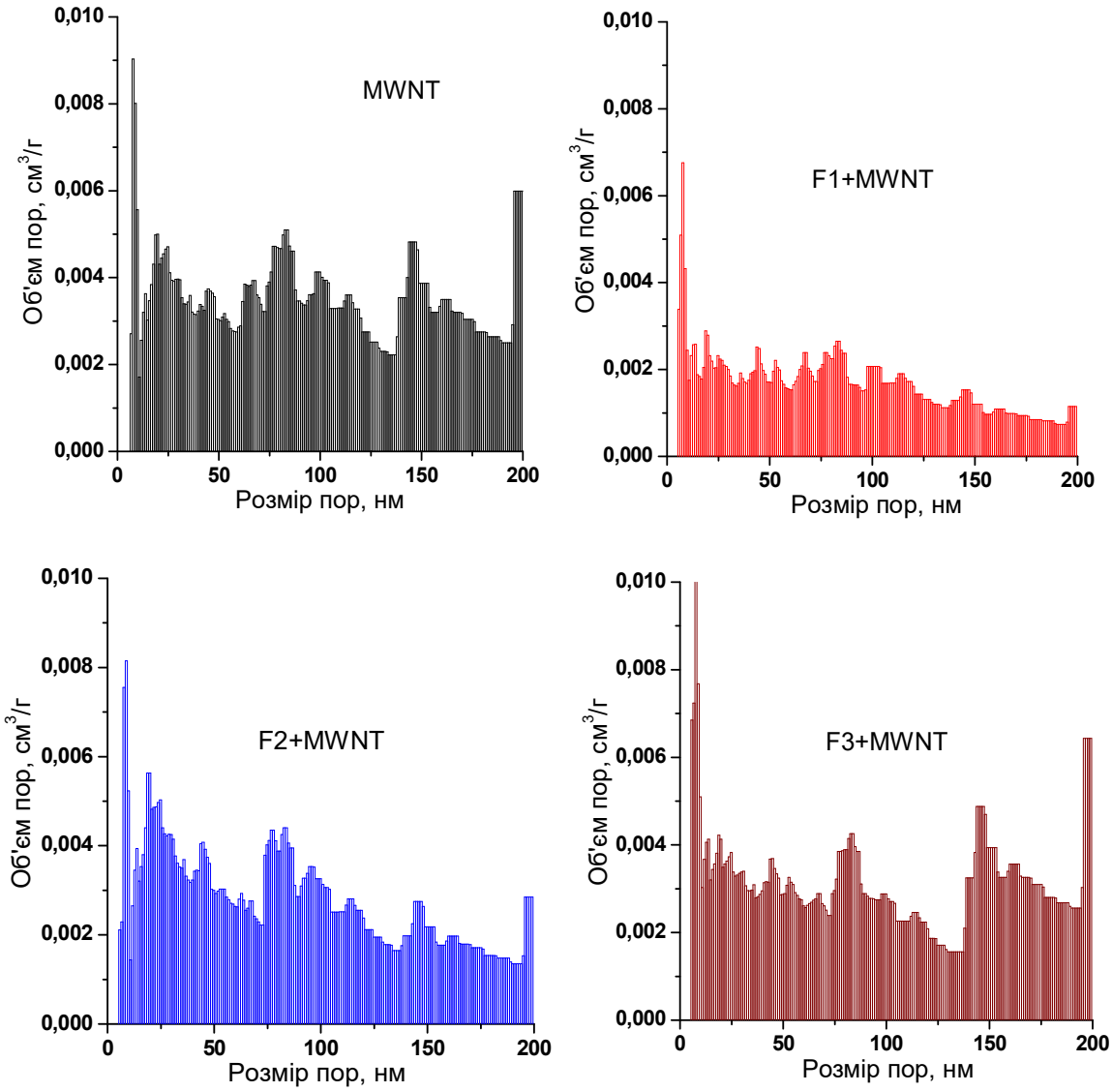


Рис. 4.1.3.5. Розподіл пор за розмірами для композитів на основі матеріалів F- серії та багатошарових вуглецевих нанотрубок.

Висновки, отримані методом адсорбційної порометрії підтверджуються прямими спостереженнями морфології отриманих матеріалів методом ТЕМ. Зображення частинок матеріалів F-серії отриманих при різній молярній концентрації (0,1 М, 0,37 М і 0,55 М, відповідно) аквакомплексів прекурсора Fe(III) представлено на рис. 4.1.3.6. Встановлено, що матеріл F1 формується еліпсоїдальними частинками з розмірами близько 20х60 нм, причому розміри частинок є близькими між собою. Агломерування матерілу спостерігається також для зразка F3, при цьому розміри окремих частинок є значно меншими і відрізняються між собою. Матеріал F2 характеризується окремими частинками з середніми розмірами не більше 10-30 нм.

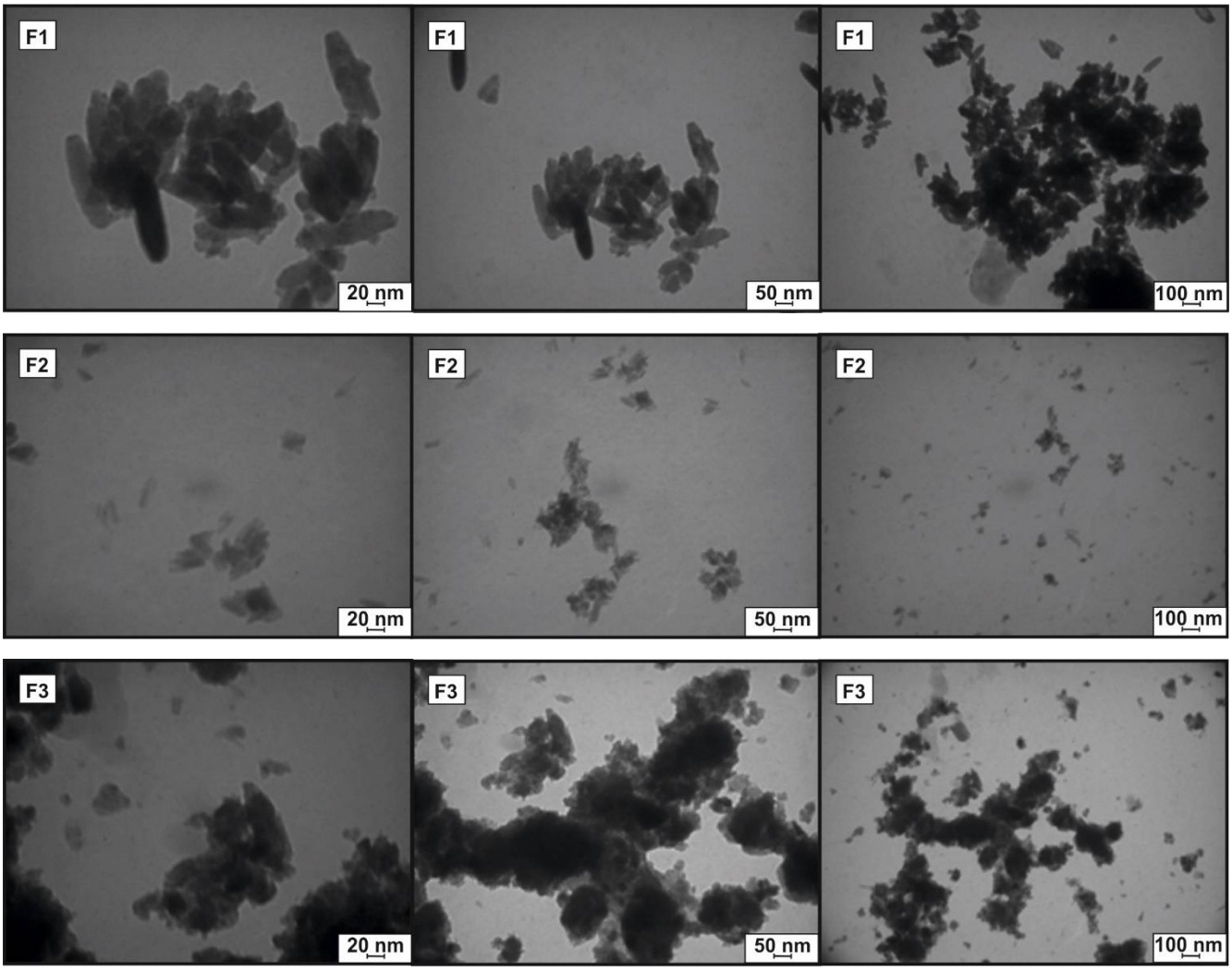


Рис. 4.1.3.6. Зображення з ТЕМ для зразків F1, F2, F3 при масштабі 20 нм, 50 нм та 100 нм.

4.1.4. Вплив умов синтезу на магнітну мікроструктуру β-FeOOH та композитів β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки

Месбауерівські спектри всіх зразків F-серії (рис. 4.1.4.1) характеризуються наявністю домінуючої дублетної компоненти, що відповідає резонансному поглинанню ядрами іонів Fe^{3+} в тетраедричних позиціях у високоспіновому стані. Формування дублетної компоненти є результатом розмірних ефектів і явища суперпарамагнетизму [221]. Отримані матеріали можуть бути представлені у вигляді систем монодоменних кластерів, в яких коливаються магнітні моменти. Для частинок з одновісною магнітною анізотропією час релаксації τ_r магнітних моментів можна оцінити за співвідношенням: $\tau_r = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right)$, де τ_0 $\approx 10^{-9}$ s, V– об'єм частинок, K– константа магніто-кристалічної одновісної анізотропії, T – температура блокування. Якщо час релаксації τ_r менший ніж життя збудженого стану Co^{57} (близько 10^{-7} с), то частинки фіксуватимуться методом месбауеріської спектроскопії як парамагнітні. Осциляції магнітного моменту викликають зникнення магнітного надтонкого розщеплення при певній комбінації параметрів V, K і T. Константа магніто-кристалічної анізотропії K для β-FeOOH з частинками нанорозмірів рівна $2{,}1 \cdot 10^3$ Дж/м^3 [153]. Таким чином, для спектрів

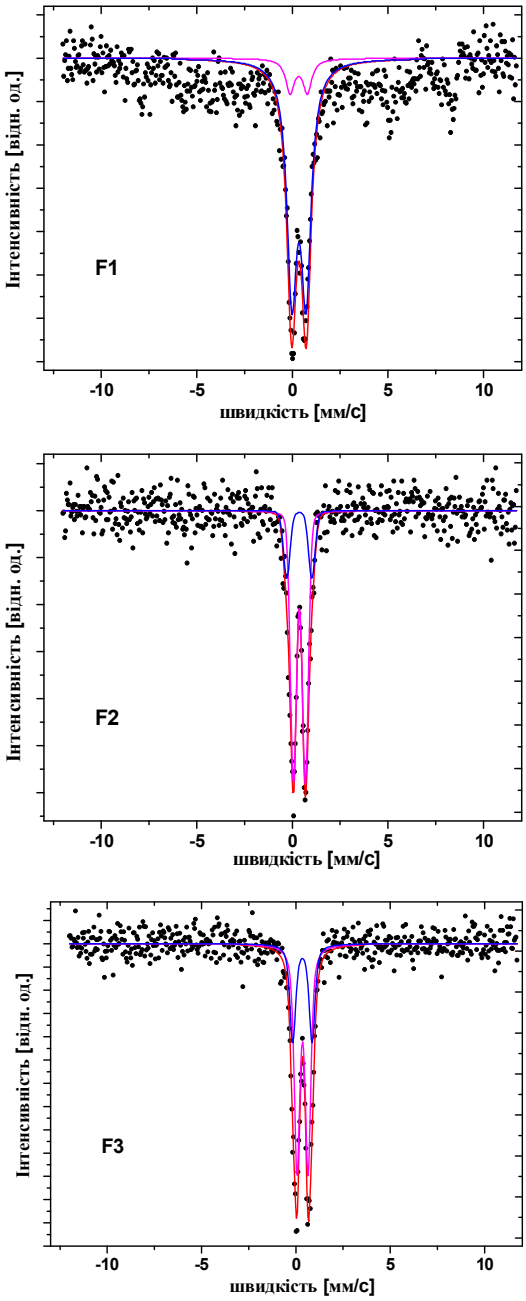


Рис. 4.1.4.1. Месбауерівські спектри матеріалів F-серії (β - FeOOH отримані при різних молярних концентраціях $FeCl_3 \cdot 6H_2O$).

отриманих при кімнатній температурі (293 К) перехід від магнітно-впорядкованого стану в суперпарамагнітний стан відбувається для частинок з розмірами меншими близько 25 нм через порівняно низькі значення магніто-кристалічної анізотропії. Варто відзначити, що наведена оцінка здійснена у припущенні про сферичну форму частинок, що не може бути прямо застосовано в нашому випадку.

Загалом, можна відзначити, що результати узгоджуються з даними рентгеноструктурного аналізу щодо середніх розмірів ОКР. Всі отримані експериментальні спектри є суперпозицією двох дублетів з близькими значеннями ізомерного зсуву δ_s (близько 0,35-0,37 мм/с) і різними значеннями квадрупольного розщеплення Δ (табл. 4.1.4.1, рис. 4.1.4.1). Збільшення квадрупольного розщеплення для другорядного компонента в діапазоні 0,91-1,31 мм/с спостерігаються при близьких значеннях квадрупольного розщеплення для домінуючого компонента.

Таблиця. 4.1.4.1.

Параметри месбауерівських спектрів зразків F-серії

Sample	δ_s, mm/s	Δ_s, mm/s	ω, mm/s	S, %
F1	0,353	0,583	0,35	83,5
	0,364	1,102	0,37	16,5
F2	0,348	0,641	0,52	77,9
	0,333	0,908	0,45	22,1
F3	0,368	0,620	0,38	68,1
	0,362	1,311	0,41	31,9

Тільки для випадку зразка F1 на месбауерівських спектрах спостерігається дуже широка релаксаційна магнітна компонента, походження якої можна пояснити диполь-дипольною міжчастинковою взаємодією для випадку, коли частинка компонент Месбауерівського спектра. Таким чином, середній розмір частинок, близьких до 20-25 нм. Наявність двох дублетів пояснюється різницею в найближчому оточенні ядер ^{57}Fe, розташованому в нееквівалентний положеннях кристала у внутрішніх і зовнішніх частинах частинок β-FeOOH, які утворюють мезопористу сітку [222]. Співвідношення між відносними площами цих дублетів залежить від молярної

концентрації прекурсорів для всіх зразків і є мінімальним для зразка F1. Можна припустити, що ці дублети відповідають резонансному поглинанню ядер йонів заліза в приповерхневих та внутрішніх областях частинок (рис. 4.1.4.2).

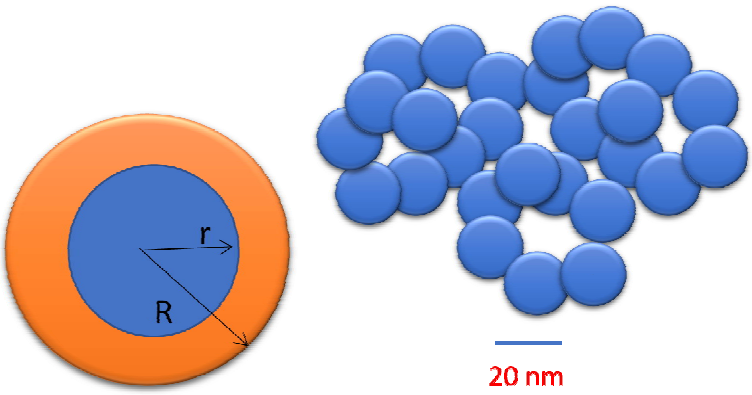


Рис. 4.1.4.2. Модельне представлення частинок β-FeOOH, як системи ядро-оболонка.

В цьому разі площі дублетних компонент відповідають відносній кількості йонів заліза в приповерхневій та внутрішній зонах. Для випадку сферичного наближення можна записати наступне співвідношення:

$$\frac{S_{out}}{S_{inn}} = \frac{4/3\pi\left(R^3 - r^3\right)\rho}{4/3\pi r^3 \rho} = \left(\frac{R}{r}\right)^3 - 1, \qquad (4.1.4.1)$$

де R та r – радіус частинки та внутрішньої області, відповідно. Як показують розрахункки, максимальне співвідношення між R та r спостерігається для матеріалу F1 (R_{F1}=1,06r), тоді як для матеріалів F2 та F3 можна записати R_{F2}=1,09r та R_{F3}=1,14r. Таким чином, відношення r/R для зразків F1, F2 та F3 складає 94, 92 та 88%. Отримані результати корелюють з даними рентгеноструктурного аналізу та адсорбційної порометрії про зменшення розмірів частинок матеріалів F-серії з ростом молярної концентраї прекурсора та збільшенням товщини приповерхневого дефектного шару. Спостережувана кореляція між значеннями питомої площі

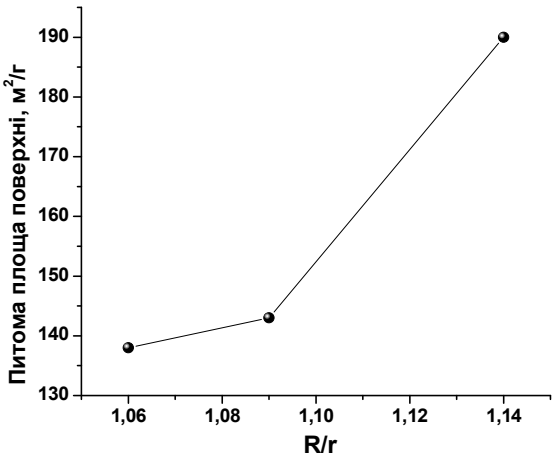


Рис. 4.1.4.3. Залежність питомої площі поверхні матеріалів F-серії та співвідношенням радіусів «оболонки» та «ядра» частинок β-FeOOH.

поверхні матеріалів F-серії та співвідношенням R/r підтверджує гіпотезу про наявність в складі частинок β-FeOOH «ядра» та «оболонки».

Дослідження магнітної мікроструктури композитів на основі матеріалів F-серії та вуглецевих нанотрубок

Вплив вуглецевої компопоненти на структру матеріалів F-серії досліджувався методом месбауерівської спектроскопії. Отримані спектри (рис. 4.1.4.4) для зразків F1+MWNT та F2+MWNT свідчать про парамагнітні властивості цих матеріалів, причому оптимальна апроксимація і в цьому випадку передбачала використання двох дублетних складових, що відповідають внутрішньому (ядро) та зовнішнішньому (оболонка) об'ємам частинок β-FeOOH. Водночас, на спектрах матеріалу F3+MWNT чітко проявляються секстетні складові, що свідчить про присутність магнітовпорядкованої фази.

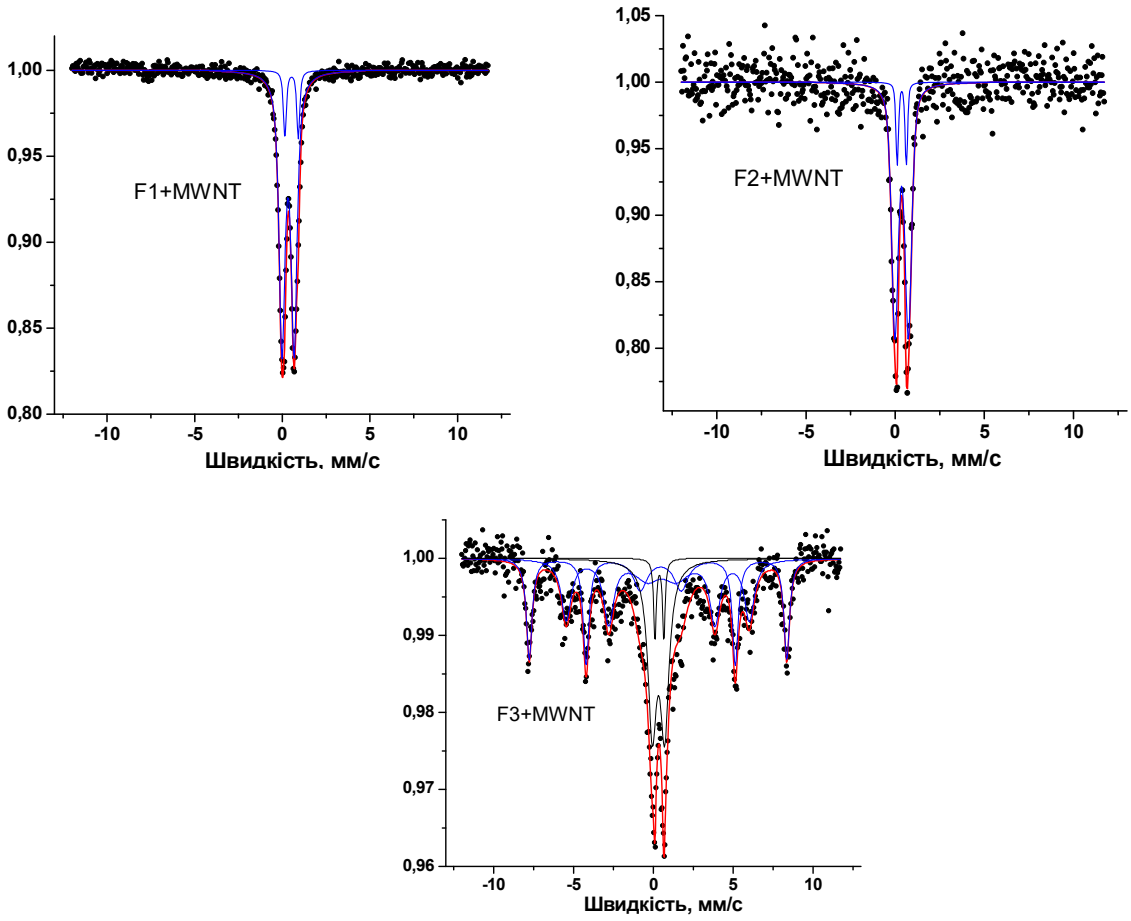


Рис. 4.1.4.4. Месбауерівські спектри композитів F1+MWNT, F2+MWNT, F3+MWNT.

Таблиця. 4.1.4.2.

Параметри месбауерівських спектрів F1+MWNT, F2+MWNT, F3+MWNT.

Sample		δ_s, mm/s	Δ_s, mm/s	*H, kOe*	ω, mm/s	*S*, %
F1+MWCN	D1	0,33	0,69	–	0,41	89,0
	D2	0,43	0,77	–	0,21	11,0
F3+MWCN	D1	0,36	0,75	–	0,46	88,6
	D2	0,37	0,51	–	0,21	11,4
F3+MWCN	D1	0,32	0,78	–	0,66	29,0
	D2	0,38	0,55	–	0,21	4,2
	S1	0,37	-0,17	500,7	0,42	32,7
	S2	0,40	-0,25	356,0	0,74	34,2

Застосувавши модель «ядро-оболонка» для частинок в складі композиту, з використанням експериментальних значень відносних інтегральних інтенсивностей дублетних складових D1 та D2 (табл. 4.1.4.2) було розраховано співідношення між радіусами частинки та ядра (R/r). Для матеріалів F1+MWNT та F2+MWNT значення R/r близькі і становлять близько 1,04. Для матеріалу F3+MWNT цей показник становить 1,05. Таким чином в усіх випадках радіус ядра складає близько 96 % радіусу частинки тобто спостерігається зменшення товщини дефектного приповерхневого шару.

4.1.5. Оптичні властивості оксид-гідроксидів заліза, отриманих методом осадження при різних значеннях молярної концентрації прекурсорів

Отримані матеріали характеризуються величиною ширини забороненої зони - 2,79; 3,0; 2,73 еВ для зразків F1, F2 та F3 відповідно, що відповідає прямому оптичному переходу (рис. 4.1.5.1). Таким чином, значення забороненої зони для F1, F2 і F3 вище, ніж об'ємного β-FeOOH в результаті квантового ефекту ущільнення. Повідомляється про різні значення величини ширини забороненої зони для β-FeOOH від 1,74 еВ [29] чи 2,12 еВ як зазначається в [183] для об’ємного β-FeOOH до 2,27 еВ для дисперсного порошку β-FeOOH з питомою площею поверхні 30м^2/г [223].

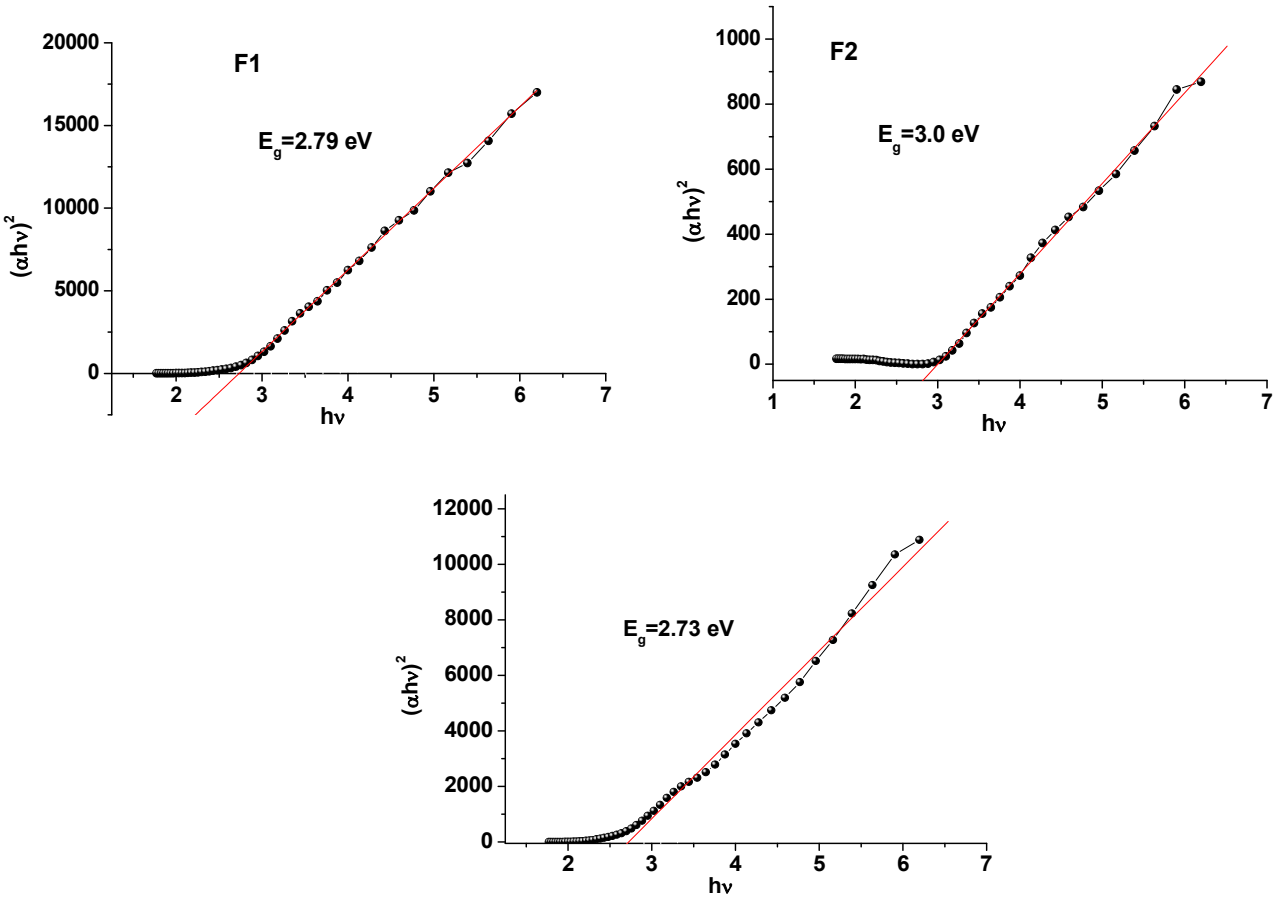


Рис. 4.1.5.1. Визначення ширини забороненої зони для зразків F-серії.

Залежність величини ширини забороненої зони від розміру частинок обчислюється базуючись на кореляції між змінами енергії екситона зі зміною розмірів та описується формулою Брюса [224]:

$$E_g(R) = E_g^{Bulk} + \frac{h^2}{8R^2}\left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_p^*}\right] - \frac{1.8e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 R} \qquad (4.1.5.1)$$

де $E_g(r)$ – величина ширини забороненої зони наночастинки, $E_{g,}^{bulk}$=2,12 еВ – величина ширина забороненої зони мікрокристалічного матеріалу, ε – діелектрична проникність матеріалу = 4,1, ε_o – діелектрична стала , R – радіус наночастинки, h – стала Планка (6,6260 × 10^{-34} м^2 кг/с), m_e і m_h – ефективні маси електрона та дірки для оксиду заліза. Оскільки відсутні літературні дані, щодо величини $\frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$ для β-FeOOH, використаємо $\frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$=0,335·$10^{-31}$ кг для дефектного оксиду заліза.

Обчислена залежність зміни величини ширини забороненої зони від зміни розміру частинок матеріалу дала можливість оцінити середній лінійний діаметр окремих структурних одиниць (рис. 4.1.5.2). Встановлено, що для зразків F1, F2, F3 відповідні розміри часток становлять 8, 5, 10 нм.

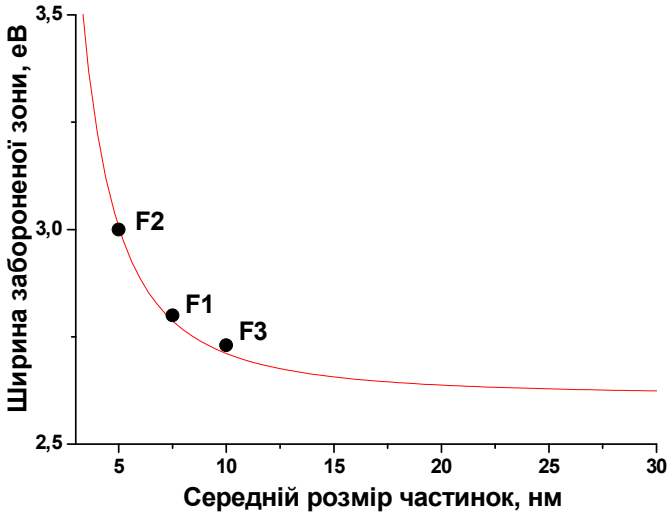


Рис.4.1.5.2. Залежність зміни ширини забороненої зони від розміру частинок

4.1.6. Електрофізичні властивості β-FeOOH та композитів β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки

Отримані методом імпедансної спектроскопії частотні залежності повної (суперпозиції дійсної та уявної частин) питомої провідності для матеріал F-серії характеризуються чітким симетричним максимумом при однакових значеннях частоти – $3 \cdot 10^3$ Гц, що можна пояснити резонансним ефектом впливу зовнішнього електричного поля на транспорт малих поляронів, виникнення яких є результатом сильної електрон-граткової взаємодії в β-FeOOH та домінування для цього матеріалу перескокового поляронного механізму провідності [225].

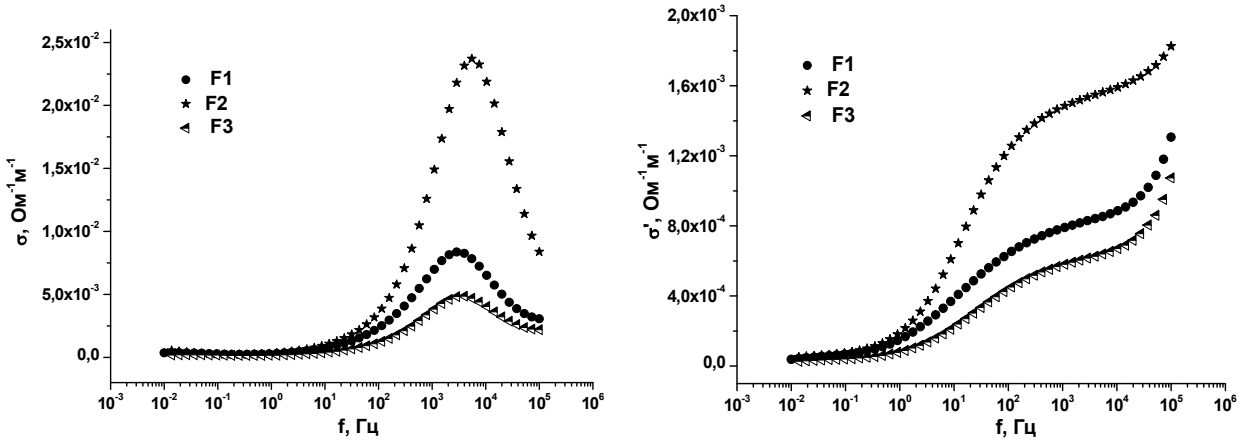


Рис. 4.1.6.1. Частотні залежності повної питомої електричної провідності (а) та її дійсної частини (б) для зразків оксид-гідроксидів заліза F-серії.

Для опису спостережуваних експериментальнх даних можна застосувати модель базовану на результатах робіт [225] та [226]. Як вже згадувалося в Розділі 1, структура β-FeOOH формується октаедрами [FeO_6] які формують гратку моноклінну кристалічну гратку (просторова група симетрії), що характеризується каналами в кристалографічному напрямку [010] (рис. 4.1.6.2) [29].

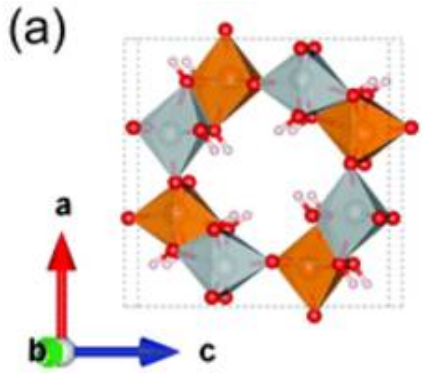


Рис. 4.1.6.2. Фрагмент кристалічної гратки β-FeOOH [29].

Відповідно до теорії кристалічного поля лігандів, електронна конфігурація йона заліза визначається вливом електростатичного поля, що створюється йонами кисню в октаедричному ближньому оточенні. Як результат відбувається розщеплення рівнів d-орбіталей, причому енергія орбіталей d_{xy}, d_{xz} і d_{yz} є порівняно нижчою, ніж для d_{z2} і d_{x2-y2} орбіталей (рис. 4.1.6.3) [227].

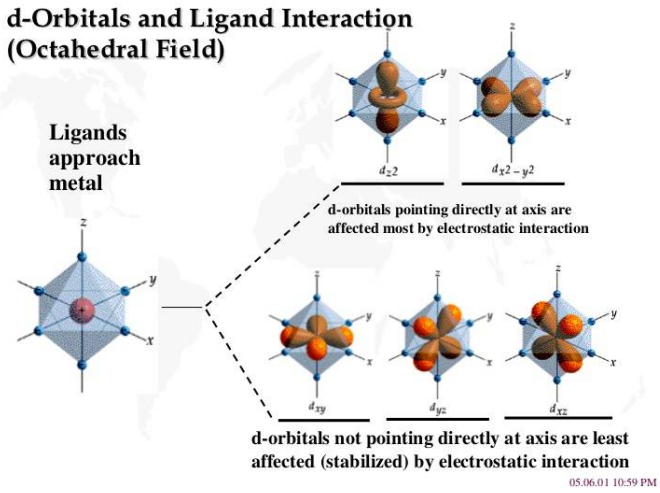


Рис. 4.1.6.3. Розщеплення 3d-орбіталей в октаедричному кристалічному полі лігандів [227].

Відповідно до результатів месбауерівської спектроскопії, зокрема, відповідно до калібрування ізомерних зсувів, йони заліза для β-FeOOH, зокрема, для матеріалів F-серії перебувають у високо спіновому стані, що передбачає відносно низьку енергію розщеплення рівнів полем лігандів. Для йонів Fe^{3+} (електронна конфігурація $3d^5$) та Fe^{2+} (електронна конфігурація $3d^6$) високоспіновий стан відповідає електронной конфігурації, наведеній на рис. 4.1.6.4.

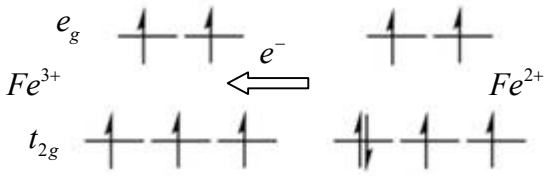


Рис. 4.1.6.4. Електронна конфігурація йонів Fe^{3+}та Fe^{2+} в октаедричному полі лігандів у високо спіновому стані та можливий варіант електронного транспорту який передбачає формування малих поляронів.

Абсолютна більшість йонів заліза в β-FeOOH володіє електронною конфігурацією $3d^5$, проте вплив дисперсності матеріалу визначатиме появу в його частинках приповерхневої дефектної області, для якої не тільки симетрія аніонного оточення йонів заліза відрізняється від параметрів, характерних для внутрішніх областей частинок, але й стає ймовірним аніонна не стехіометрія, причому зменшення розмірів частинок буде стимулювати ці процеси [228]. Можна припустити, що результатом таким процесів стане поява йонів заліза в електронній конфігурації $3d^6$, що визначатиме можливість початку перколяційних процесів з формуванням локально-спотвореної області кристалічної гратки, яку можна асоціювати з малим поляроном (рис. 4.1.6.5).

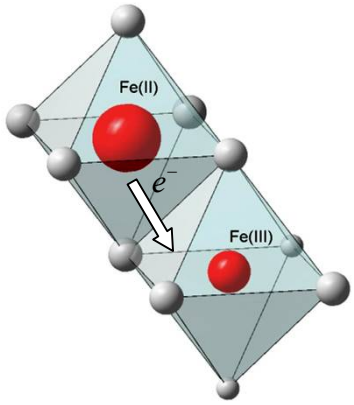


Рис. 4.1.6.5. Схематичне зображення двох координаційних октаедрів з йонами Fe^{3+}та Fe^{2+} в центрі, що формують фрагмент кристалічної гратки β-FeOOH та можливий варіант електронного транспорту який передбачає формування малих поляронів.

Запропонована модель передбачає, що процес генерації носіїв повинен бути активаційно-чутливий як за температурою так і за частотою зовнішнього електричного поля. Ріст нестехіометрії β-FeOOH, викликаючи ріст концентрації йонів Fe^{2+} на перший погляд повинно призводити до росту провідності. Водночас, необхідно врахувати вплив розсіювання носіїв на дефектах, в першу чергу на

поверхні частинок, вплив якого різко зростає при зменшенні розмірів частинок. Таким чином, спостережуваний експериментально максимум провідності для зразка F2, структурний стан якого відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу є проміжним між метаріалами F1 та F3, може бути інтерпретований як результат з одного боку балансу росту провідності внаслідок збільшення числа дефектів в аніонній підгратці, і водночас зменшення провідності внаслідок розсіювання носіїв в при поверхневій дефектній області. Важливим моментом є стабільність значення резонансної частоти збільшення провідності для всіх матеріалів F-серії, що сваічить про єдиний характер процесів, що лежать в основі транспорту носіїв заряду в цих матеріалів, незалежно від їх морфологічних відмінностей. Домінуючий вплив розсіювання на поверхні в області високих частот підтверджує той факт, що дійсна частина провідності монотонно зростає в усьому досліджуваному діапазоні з чітким перегином в області резонансної частоти, тобто при високих частотах різко зростає вплив границь зерен та індуктивна складова опору матеріалу.

Для випадку композитів матеріалів F- серії з вуглецевими нанотрубками, то максимальні значення спостерігається для композиту F3+MWNT (рис. 4.1.6.6). Аналізуючи характер частотно залежних кривих дійсної частини питомої провідності, можна зробити висновок про основний вклад в провідність композитів F+MWNT здійснюється вуглецевою складовою композиту.

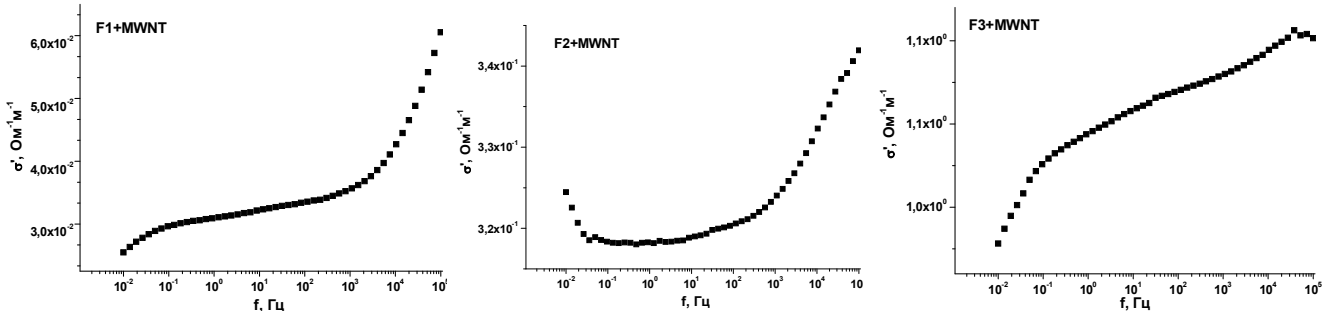


Рис. 4.1.6.6. Частотні залежності дійсної частини питомої композитів F1+MWNT, F2+MWNT, F3+MWNT.

4.1.7. Вплив морфологічних та електрофізичних властивостей β-FeOOH та композитів β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки на ефективність їх застосування в якості електродного матеріалу гібридних суперконденсаторів

Інформацію про кінетику процесів накопичення заряду при використанні матеріалів F-серії в якості основи електродної композиції було отримано методом циклічної вольтамперометрії. Застосовувався відпрацьований варіант тестування електродів з використанням триелектродної комірки. Робочий електрод виготовлявся з суміші β-FeOOH, ацетиленової сажі та PVDF у масовому співвідношенні 85:10:5. Суміш гомогенізувалася механічним способом з застосуванням n-метилпіролідону в якості розчинника, наносилась на нікелеву сітку та пресувалась. Електрод висушувався при температурі 85-90^{o}C впродовж доби. В якості електроліту застосовувався 1 М водний розчин Li_2SO_4 [229]. Експертиментальні ЦВА криві наведено на рис. 4.1.7.1 – 4.1.7.2.

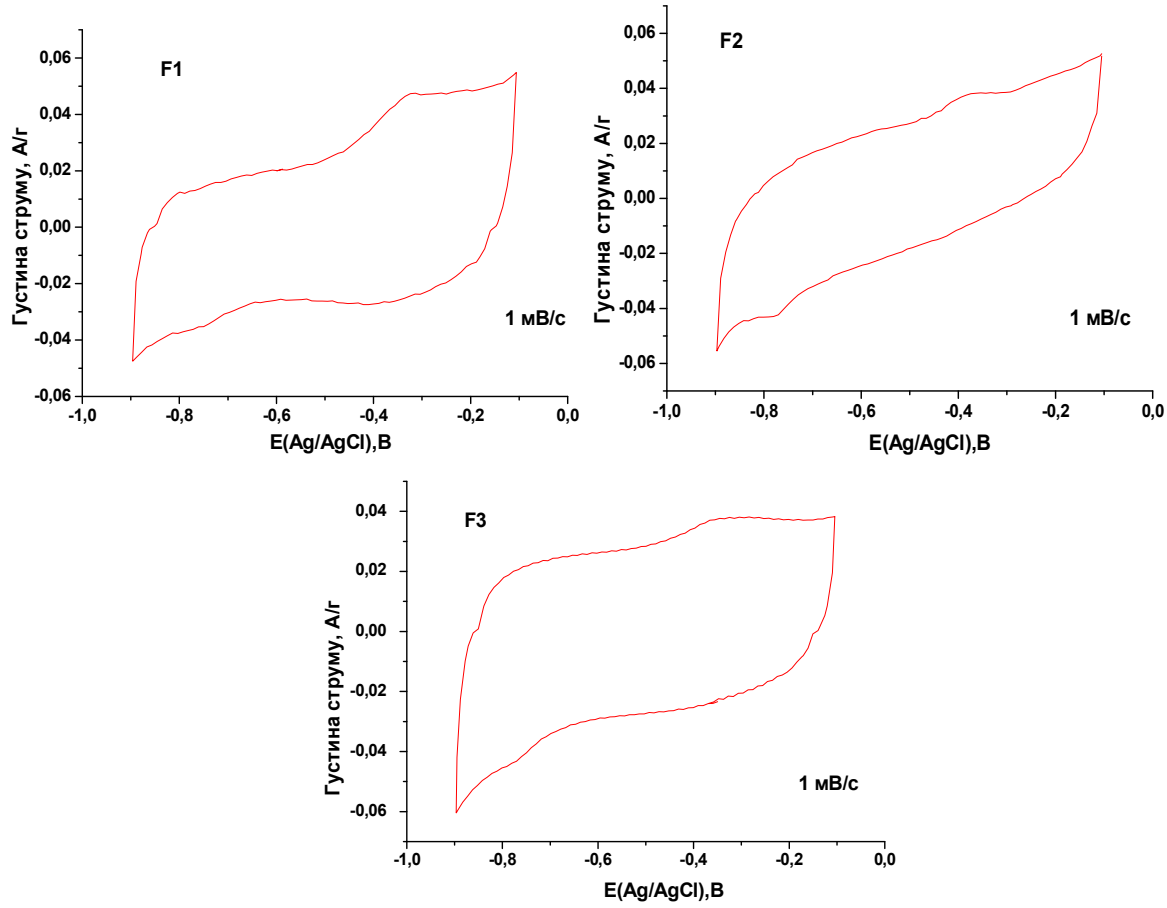


Рис. 4.1.7.1. ЦВА криві отримані для матеріалів F- серії при швидкості сканування потенціалу 1 мВ/с

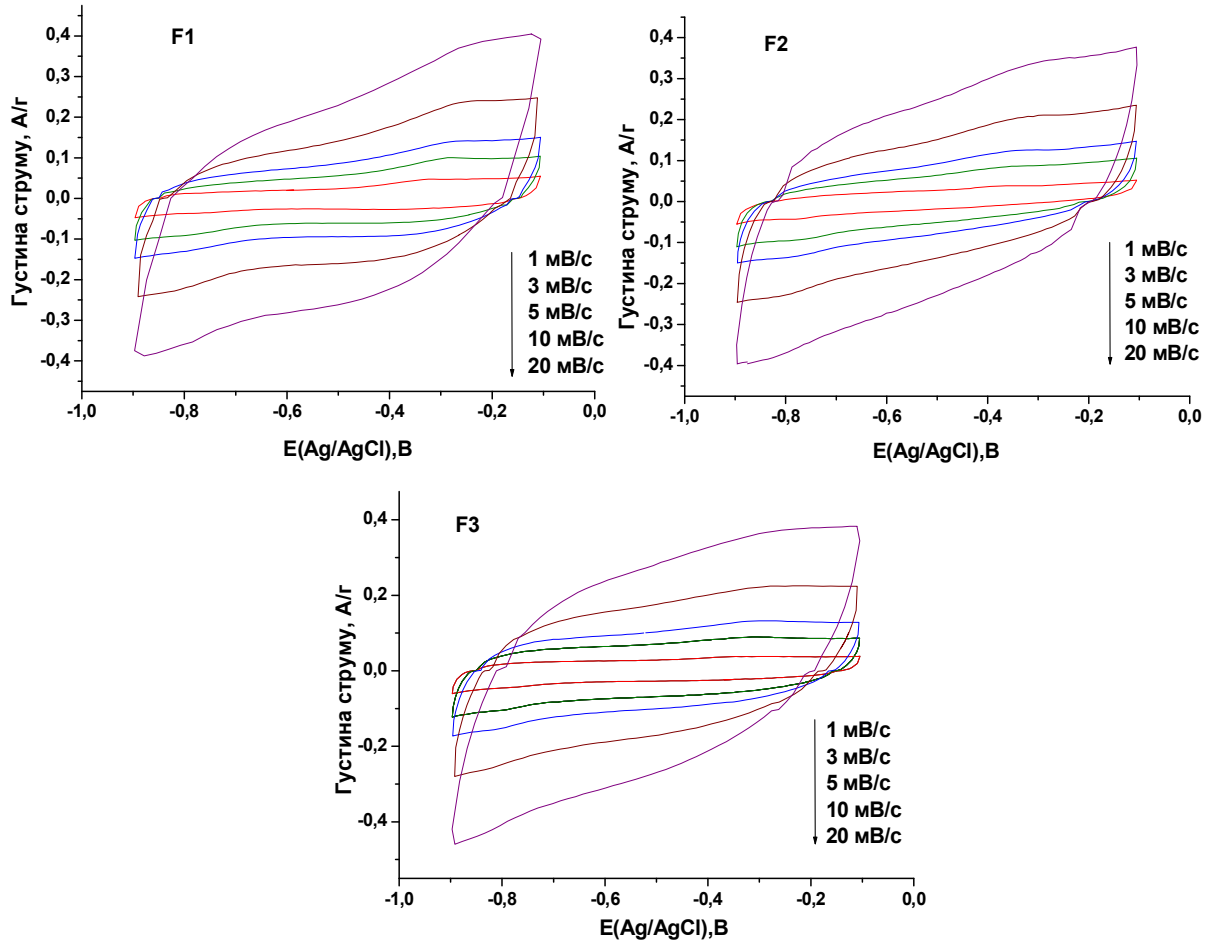


Рис. 4.1.7.2. ЦВА криві отримані для матеріалів F - серії при різних швидкостях сканування потенціалу.

Найпростіша система включає в себе квазіреверсивну окисно-відновну реакцію з одиничним електронним перенесенням. Реакція заряд-розряду для β-FeOOH запишеться: $\beta\text{-FeOOH}+Li^{+}+e^{-}\leftrightarrow LiFeOOH$, де Fe(III) переходить в Fe(II) під час розряду, а Fe(II) переокислюється до Fe(III) під час заряду.

ЦВА криві (рис. 4.1.7.1 - 4.1.7.2) характеризуються парою слабких окисно-відновних піків, що вказують на те, що ємність індукується як за допомогою окисно-відновних Фарадеївських реакцій, так і утворенням електричного подвійного шару. Збільшення частот сканування призводить до збільшення піків окислення та скорочення до більш позитивних або негативних потенціалів, відповідно. Це вказує на збільшення внутрішнього опору електродів під час циклічного руху.

Питома ємність електродів була розрахована з кривих ЦВА: $C=\frac{\Delta Q}{\Delta U\cdot m}$ де $\Delta Q=\frac{1}{\nu}\int_{U_1}^{U_2} I(U)dU$, C – питома ємність (Ф/г), I – густина струму (А/см^2), U_1 та U_2 –

потенційне вікно (В), ν – потенціал швидкість сканування (мВ/с), m – маса електроактивних матеріалів (г/см^2). Ємність електродів β-FeOOH зростає з збільшенням питомої поверхні матеріалу (рис. 4.1.7.3). Найвища питома ємність F2 може бути отримана при 1 мВ/с для F2 84 Ф/г. Коли швидкість сканування збільшується до 50 мВ/с, питома ємність цього електрода зменшується до 25 Ф/г. Для всіх систем питома ємність знижується зі збільшенням швидкості сканування, що обумовлено обмеженням дифузії електролітних іонів при високих швидкостях сканування.

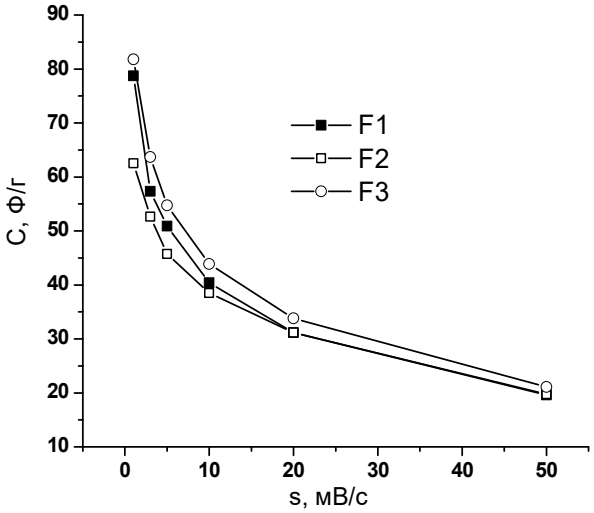


Рис. 4.1.7.3. Залежність питомої ємності матеріалів F1, F2 та F3 від швидкості сканування потенціалу.

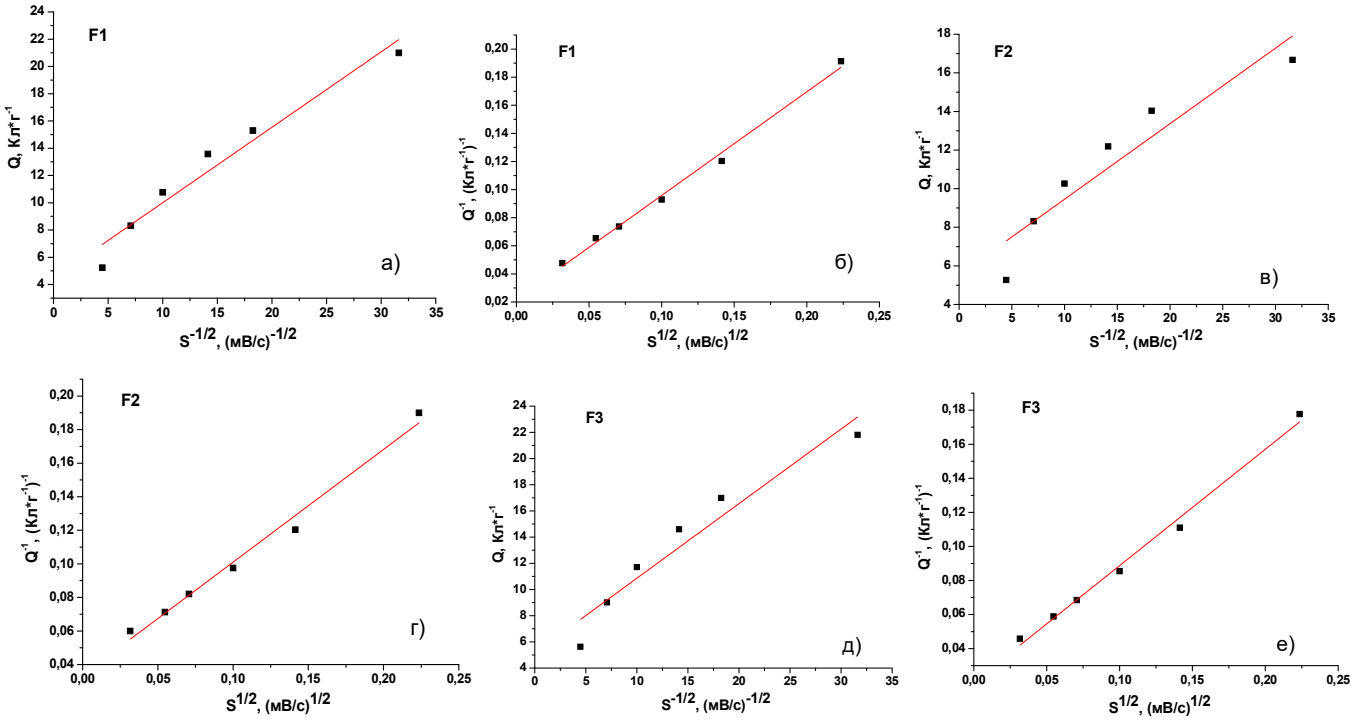


Рис. 4.1.7.4. Відношення зарядів (а, в, д) Q до $s^{-1/2}$ та (б, г, е) Q^{-1} до $s^{1/2}$ для зразків F-серії.

Для визначення вкладу ємності ПЕШ в повну ємність матеріалу, використовувались ті ж співвідношення, які використовувались для S-серії:

$Q = Q_{v=\infty} + \alpha v^{-\frac{1}{2}}$, $Q^{-1} = Q_{v=0}^{-1} + b v^{\frac{1}{2}}$. На рис. 4.1.7.4. представлено експериментальні залежності $Q(v^{-1/2})$ та $Q^{-1}(v^{1/2})$, які апроксимували лінійними функціями.

За експериментальними залежностями $Q(v^{-1/2})$ і $Q^{-1}(v^{1/2})$ та їх лінійним наближенням, розраховано відношення ємності ПЕШ до загальної ємності матеріалів F-серії, які представлені на рис. 4.1.7.5.

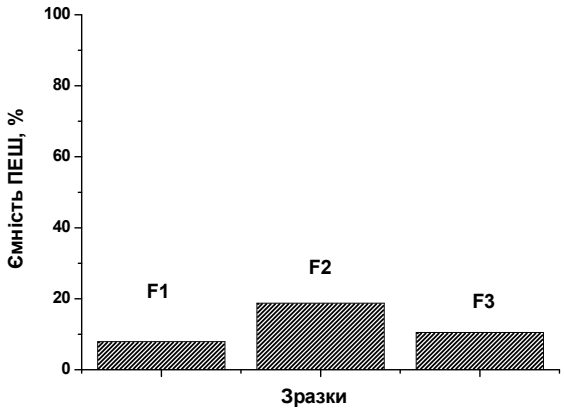


Рис. 4.1.7.5. Середній внесок ємності ПЕШ до загальної ємності матеріалів F1, F2, F3.

На ЦВА кривих (рис. 4.1.7.1) спостерігаються слабкі окисно-відновіні піки. Піки відновлення зміщуються до більш негативних, а піки окислення зміщуються до більш позитивних при збільшенні швидкості сканування. Коефіцієнт дифузії (D) був розрахований з даних ЦВА, використовуючи лінійну апроксимацію ділянки i_p від $v^{1/2}$ (рис. 4.7.4.): $i_p = 2.99\times10^5(\alpha n)^{1/2} A\Delta C D_{Li}^{1/2} v^{1/2}$ (де i_p – піковий струм, v – швидкість сканування, A – площа електроду, α – коефіцієнт передачі, C – молярна концентрація літій-іонів в електроді, n - кількість електронів, перенесених в окисно-відновному процесі (n=1), стала F – Фарадея, R – універсальна газова стала, T – температура. Отримані значення коефіцієнта дифузії (табл.4.1.7.1., рис. 4.1.7.6) знаходиться в діапазоні (1,0-3,0)·10^{-13} $см^2 \cdot с^{-1}$.

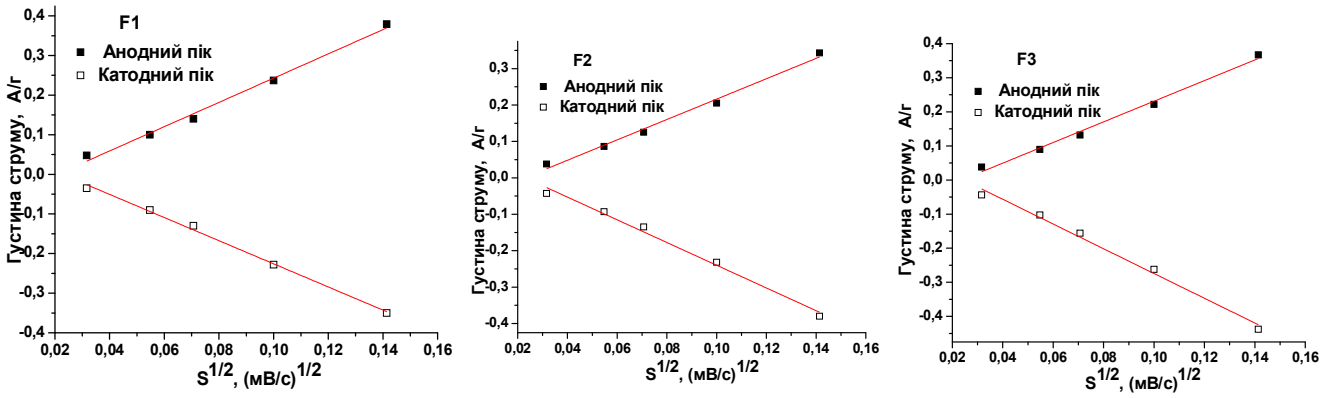


Рис. 4.1.7.6. Залежності i_p $(v^{1/2})$ для зразків F-серії.

Таблиця 4.1.7.1.

Розраховані коефіцієнти дифузії при різних швидкостях сканування.

Швидкість сканування, мВ/с	D при розряді, $см^2 \cdot с^{-1}$	D при заряді, $см^2 \cdot с^{-1}$	D при розряді, $см^2 \cdot с^{-1}$	D при заряді, $см^2 \cdot с^{-1}$	D при розряді, $см^2 \cdot с^{-1}$	D при заряді, $см^2 \cdot с^{-1}$
	Зразок F1		Зразок F2		Зразок F3	
1	$3,32 \cdot 10^{-13}$	$3,02 \cdot 10^{-13}$	$5,13 \cdot 10^{-14}$	$6,38 \cdot 10^{-14}$	$2,15 \cdot 10^{-13}$	$3,08 \cdot 10^{-13}$
2	$4,38 \cdot 10^{-13}$	$3,98 \cdot 10^{-13}$	$7,24 \cdot 10^{-14}$	$9,01 \cdot 10^{-14}$	$3,53 \cdot 10^{-13}$	$5,08 \cdot 10^{-13}$
5	$9,18 \cdot 10^{-13}$	$8,34 \cdot 10^{-13}$	$9,59 \cdot 10^{-14}$	$1,19 \cdot 10^{-13}$	$4,79 \cdot 10^{-13}$	$6,88 \cdot 10^{-13}$
10	$1,07 \cdot 10^{-12}$	$9,71 \cdot 10^{-13}$	$1,35 \cdot 10^{-13}$	$1,68 \cdot 10^{-13}$	$7,45 \cdot 10^{-13}$	$1,07 \cdot 10^{-12}$
20	$9,78 \cdot 10^{-12}$	$8,89 \cdot 10^{-13}$	$2,06 \cdot 10^{-13}$	$2,56 \cdot 10^{-13}$	$1,26 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$

Електрохімічні властивості композиту F2+MWNT

Дослідження електрохімічних властивостей композиту F2+MWNT здійснювались з використанням триелектродної схеми в водному електроліті Li_2SO_4, аналогічно як і для зразків F-серії. ЦВА криві електроду на основі композиту F2+MWNT отримувались при різних швидкостях сканування (1-50 мВ/с) в діапазоні напруг (-0,85 – -0,1) В. Проаналізувавши вигляд ЦВА кривих (рис. 4.1.7.7.) можна зробити висновок про те, що формування ємності композиту F2+MWNT відбувається в результаті утворення ПЕШ та ймовірно псевдоємності.

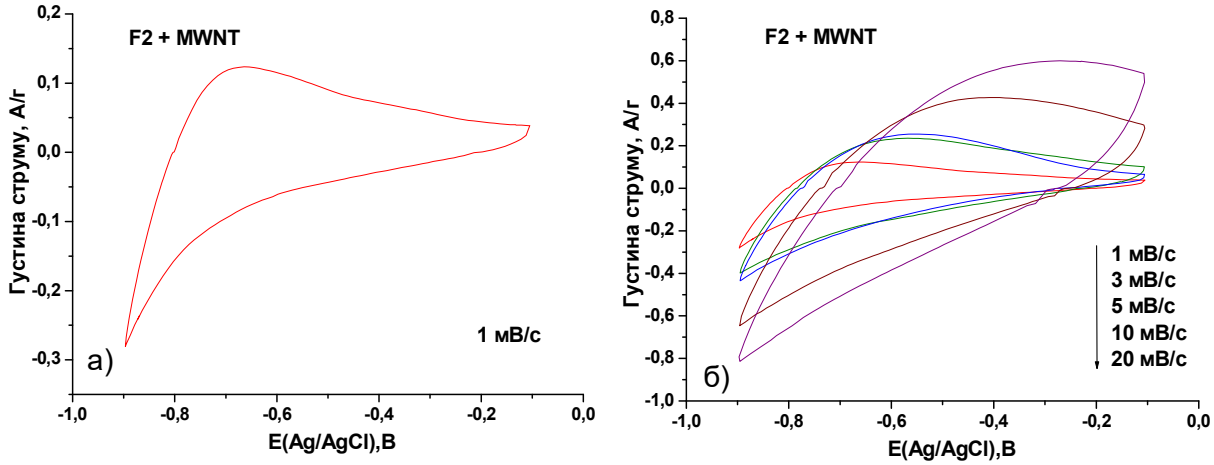


Рис. 4.1.7.7. ЦВА криві при швидкості сканування 1 мВ/с (а) та при різних швидкостях сканування (б) для композиту F2+MWNT.

Електроди на основі композитного матеріалу F2+MWNT порівняно з електродами на основі зразка F2 характеризується гіршою електрохімічною активністю. Розраховані з ЦВА значення питомої ємності (рис. 4.1.7.8) для електрода з композитом F2+MWNT становить близько 59 Ф/г, в той час як для матеріалу F2 – 63Ф/г при значенні швидкості сканування 1 мВ/с. Зі збільшенням швидкості сканування до 50 мВ/с ємність для композиту F2+MWNT становить близько 6 Ф/г, а для матеріалу F2 близько 20Ф/г. Таким чином, утворення композитів зразків F-серії з вуглецевими нанотрубками призводить до спаду значень питомої ємності. Припускається, що такий спад питомої ємності зумовлений зменшенням коефіцієнту дифузії і, як наслідок, погіршення умов транспорту носіїв струму.

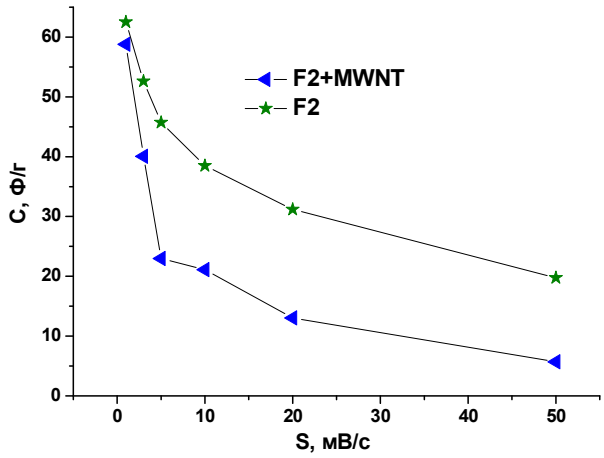


Рис. 4.1.7.8. Порівняння розрядних ємностей для зразка F2 та композиту F2+MWNT.

4.2. Отримання, магнітна мікроструктура, оптичні властивості та фотокаталітична активніть композитів β-FeOOH / TiO_2

На сьогодні гетерофазний фотокаталіз розглядається як найбільш ефективний, екологічно безпечний та порівняно низьковартісний метод деструкції органічних молекул, що критично важливо при очистці середовища від забруднювачів різного типу. Ефективність методу визначається в першу чергу фізико-хімічними властивостями фотокаталізатора, що визначатиме основні напрямки наукових пошуків в цій галузі. Усі матеріали-фотокаталізатори мають порівняно широку зону провідності (E_g > 2,0-2,2 еВ), причому число реакції, в яких потенційно можуть приймати участь вузькозонні напівпровідники (E_g < 2,0 еВ) обмежена, що зумовлюється умовами функціонування каталітичної системи. Зокрема, потенціал дна зони провідності фотокаталізатора повинен бути більш негативним порівняно з

потенціалом відновлення одного з реагентів (електроакцептора), а потенціал стелі валентної зони – більш позитивним порівняно з потенціалом окислення іншого реагента (електронодонора) [230]. Найбільш поширеним та вивченим ефективним фотокаталізатором на сьогодні є діоксид титану [231]. Збільшення фотокаталітичної активності TiO_2 можливе при затосуванні ультрадисперсних матеріалів частинок TiO_2, оскільки в цьому випадку зменшуються довжини шляхів транспорту електронів та дірок за умови зменшення ймовірності формування на поверхні розділу фаз потенціального бар'єру, який утруднює перехід через неї електронів. Результатом є прискорення фотоіндукованих редокс-реакцій на поверхні наночастинок напівпровідників в порівнянні з масивними частинками того ж складу [232].

Використання TiO_2 в якості фотокаталізатора обмежене значенням ширини забороненої зони матеріалу – 3,1 - 3,2 еВ для анатазу, поліморфа TiO_2 з максимальною фотокаталітичною активністю, – передбачає ефективне поглинання тільки фотонів з довжиною хвилі < 400 нм. Перспективним способом розширення області спектральної чутливості TiO_2 є його допування іонами перехідних металів, зокрема заліза [233]. Загалом, вплив такого допування є комплексним, проте основними факторами можна вважати зменшення ширини забороненої та ріст ймовірності формування кисневих вакансій (рис. 4.2.1) в поєднані з структурним розвпорядкуванням матеріалу, що веде до збільшення величини питомої площі поверхні.

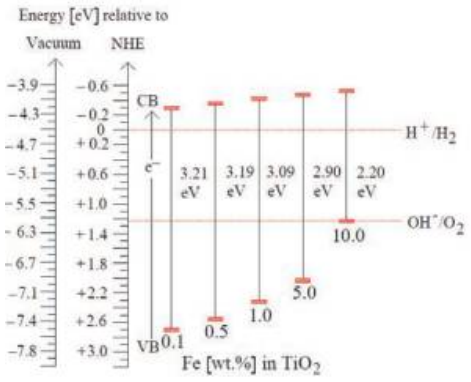


Рис. 4.2.1. Електрохімічний потенціал країв смуг порошків TiO_2, легованих Fe (з 0,1, 0,5, 1, 5 та 10 мас.% Fe) [234].

Дослідження фотокаталітичних властивостей систем Fe-TiO_2 типово здійснюється при аналізі фотодеградації азобарвників, зорема метиленового блакитного (МБ) у водному розчині, як це було зроблено авторами [235] для випадку Fe(III)/TiO_2-монтморилоніт. В усіх випадках фотодеградація призводить до

зміни (зменшення) відносної концентрації барвника (C/C_o) в реакційному середовищі в залежності від часу опромінення. Чинниками, які впливають на швидкість деградації барвника крім інтенсивності та спектрального складу потоку фотонів, що потрапляє на поверхню каталізатора, є наявність в реакційному середовищі молекул H_2O_2.

Компоненти фотогенерованої пари електрон-дірка при виході на поверхню здатні відновлювати чи окислювати адсорбат, утворюючи окремі електрони-донори в реакціях відновлення, чи електрони-акцептори в реакціях окислення, відповідно до реакцій.

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2\left(e^-, h^+\right)$$

$$TiO_2\left(h^+\right) + RX_{ads} \rightarrow TiO_2 + RX_{ads}^{\bullet +}$$

$$TiO_2\left(h^+\right) + H_2O_{ads} \rightarrow TiO_2 + OH_{ads}^{\bullet} + H^+$$

$$TiO_2\left(h^+\right) + OH_{ads}^- \rightarrow TiO_2 + OH_{ads}^{\bullet}$$

$$TiO_2\left(e^-\right) + O_{2,ads} \rightarrow TiO_2 + O_2^{\bullet -}$$

$$TiO_2\left(e^-\right) + H_2O_{2,ads} \rightarrow TiO_2 + OH^- + OH_{ads}^{\bullet}$$

Гідроксил-радикали обумовлюють протікання реакції розкладу органічних сполук ініціюючи захоплення дірки у валентній зоні. Водночас, перший розвиток каскаду реакцій можливе тільки за умови ефективного усунення можливостей рекомбінації елелктронно-діркових пар, що генеруються на першому етапі процесу. Таким чином ефективність фотокаталітичної реакції визначатиметься ефективністю розділення фотоносіїв, що передбачає підбір розмірів кристалітів, контроль концентрації домішок і т.д. [236]. Перспективним і порівняно новим способом є застосування композитних фотокаталітичних систем, властивості компонент яких підібрані таким чином, щоб максимально подовжити час життя компопнет фотогенерованої пари електрон-дірка.

Зокрема, авторами [187] виявлено, що композит β-FeOOH/TiO_2 демострує відносно кращі фотокаталітичні властивості порівняно з окремими компонентами β-FeOOH та TiO_2. Спостережуваний експериментальний факт посилення фотокаталі-

тичної активності матеріалу за умови наявності гетеропереходу β-FeOOH/TiO_2 можна пояснити особливостями трансферу носіїв між компонентами, що зумовлюються відносними положеннями дна зони провідності та стелі валентної зони для β-FeOOH та TiO_2 компонент. Пропонована схема зонної структура та ймовірний механізм перебігу фотокаталітичного процесу для гетеропереходу β-FeOOH/TiO_2 передбачає швидку міграцію генерованого в TiO_2 фотоелектрона в частинку β-FeOOH, в той час, як генеровані в гідроксиді заліза фотодірки переходять у валентну зону діоксиду титану. Розраховані значення потенціалів E_{CB} для TiO_2 та β-FeOOH становлять ть -0,29 та 0,81 еВ відповідно (відносно стандартного водневого електрода). Схему функціонування системи β-FeOOH/TiO_2 наведено на рис. 4.2.2.

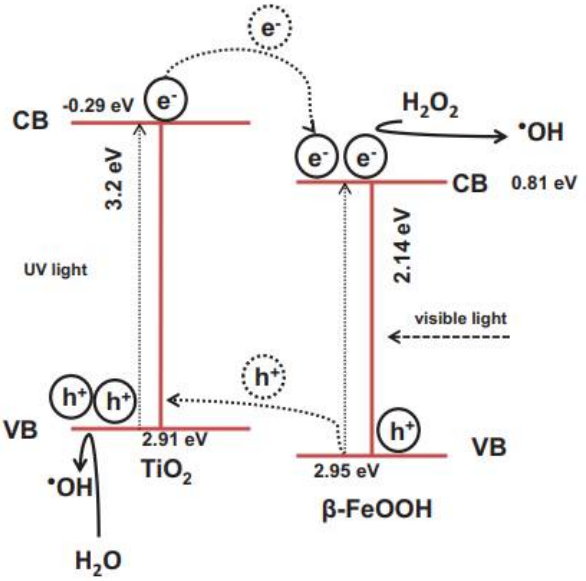


Рис. 4.2.2. Зонна структура та ймовірний механізм перебігу фотокаталітичного процесу для випадку гетеропереходу між частинками β-FeOOH та TiO_2 в складі композиту (значення потенціалів наведено відносно NHE) [187].

Таким чином, абсолютні значення та відносне положення країв зон для компонентів композиту має критичне значення для прояву синергетичного ефекту посилення фотокаталітичної активності у випадку композиту. Водночас, необхідно враховувати ще декілька факторів. Перш за все, матеріал-акцептор електронів повинен володіти максимально високими значеннями електронної провідності. Водночас, компонент композиту, що виступає акцептором дірок, повинен характеризуватися високою рухливістю для носіїв цього типу. Загалом діоксид титану, незалежно від типу структурного впорядкування, володіє достатньо високим питомим опором близько 10^{15} Ом·см, проте ці значення стосуються відносно слабо дефектних матеріалів з частинками мікрометричних розмірів. Дефекти кисневої підгратки,

характерні для наночастинок TiO_2, відіграють критично важливу роль, викликаючи появу електронної провідності, яка зростає при збільшенні концентрації аніонних вакансій. Для анатазу в роботі [237] передбачається наявність кисневих вакансій двох типів, які формуватимуть в забороненій зоні матеріалу донорні рівні на глибині 0 - 200 та 600 - 750 меВ відносно дна зони провідності. Близьку схему зонної структури дефектного TiO_2 представлено в роботі [238] (рис. 4.2.3).

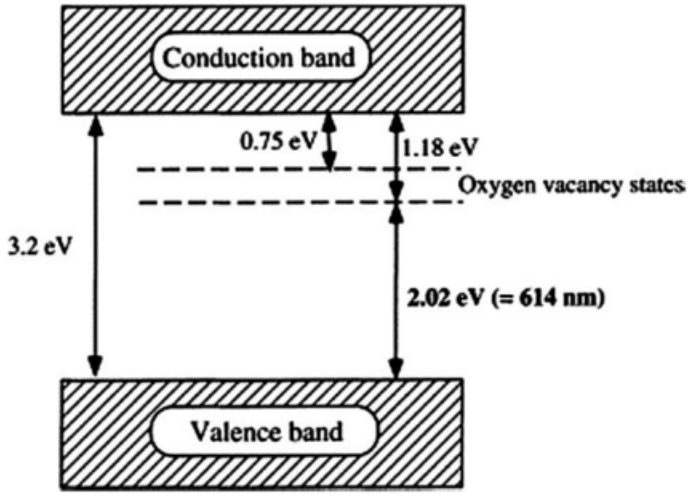


Рис. 4.2.3. Зонна структура анатазу з вакансіями в аніонній підгратці.

Для дефектного анатазу значення величини енергії активації носіїв струму невелике і становить 4 меВ [239]. Таким чином, можна припустити, що ріст каталітичної активності для випадку композиту β-FeOOH/TiO_2 визначається і відносно високими значеннями електронної та діркової провідності компонент.

Додатково впливають і особливості кристалічного впорядкування – TiO_2 (анатазна модифікація) володіє нещільно упакованою тетрагональною структурою [240], тоді як β-FeOOH характеризується тунельною будовою. Ці логічні міркування підтверджуються результатами роботи [187], в якій додатково тестувалася фотокаталітична активність композиту β-FeOOH / ZnO. Хоча потенціали положень країв енергетичних зон для ZnO (2,89 та -0,31 еВ для дна зони провідності та стелі валентної зони, відповідно) є близькими до даних величин для TiO_2, проте, композит β-FeOOH/ZnO проявляє порівняно дуже слабку фотокаталітичну активність.

Отримання композитів β-FeOOH/TiO_2.

Композити β-FeOOH/TiO_2 отримувалися методом механічногої гомогенізації зразків β-FeOOH F-серії та ультадисперсного TiO_2 (комерційний матеріал Degussa P25). Отримувалися композити з різним масовим вмістом β-FeOOH (10, 20 та 30 мас. %). В якості середовища, в якому впродовж 3 год здійснювалася ультразвукова обробка суміші β-FeOOH та TiO_2 використовався етанол та лимонна кислота при температурі при температурі 140-150^oC, висушений матеріал відпалювався на повітрі при температурі 250 ^oC протягом 2,5 год. Загалом було отримано 9 зразків, позначених як FX-10, FX-20, FX-30, де X- номер матеріалу F-серії, а число- масовий вміст β-FeOOH в композиті. Принциповою відмінністю здійснених досліджень в порівнянні з [187] необхідно вважати відносно вищі концентрації залізовмісної компоненти композиту, та відносно вищі розміри частинок β-FeOOH (8-10 нм в порівнянні з 2-6 нм). Водночас розміри частинок TiO_2 в нашому випадку були значно нижчими (20-30 нм порівняно з 100 нм та вище). Таким чином, були створені умови, при яких середня очікувана довжина вільного пробігу носіїв в частинках композиту були близькою до їх власних розмірів.

Структурні та морфологічні властивості діоксиду титану Degussa P25

Додатково були проведені дослідження структурно-фазових та морфологічних характеристик діоксиду титану. Відповідно до результатів рентгеноструктурного аналізу (рис. 4.2.4) ультрадисперсний діоксид титану Degussa P25, отримуваний корпорацією Evonic пірогенним способом в промислових масштабах містить суміш двох алотропних модифікацій TiO_2 – анатазу (вміст близько 84 мас. %) та рутилу (вміст близько 16 мас. %). Розміри частинок (областей когерентного розсіювання) для анатазу та рутилу складають 27-28 нм та 40-42 нм, відповідно (розрахунок за методом Шерера).

Велична питомої поверхні (дані адсорбційної порометрії (рис.4.2.5) становить 65 $м^2$ Середній розмір частинок матеріалу, відповідно до даних просвічуючої трансмісійної мікроскопії, становить 24-26 нм (рис. 4.2.4, б).

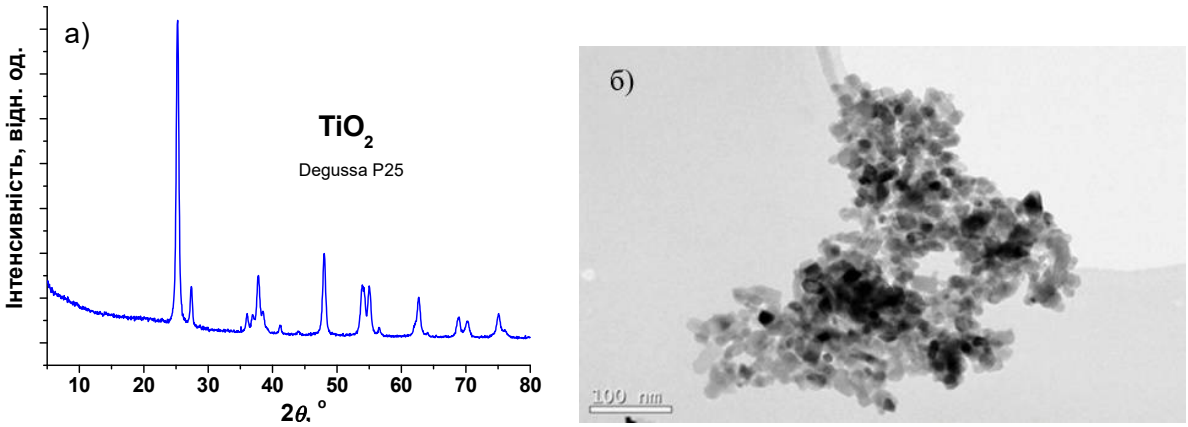


Рис. 4.2.4. Рентгенодифрактограма (а) та ТЕМ зображення (б) титан діоксиду Degussa P25 [241].

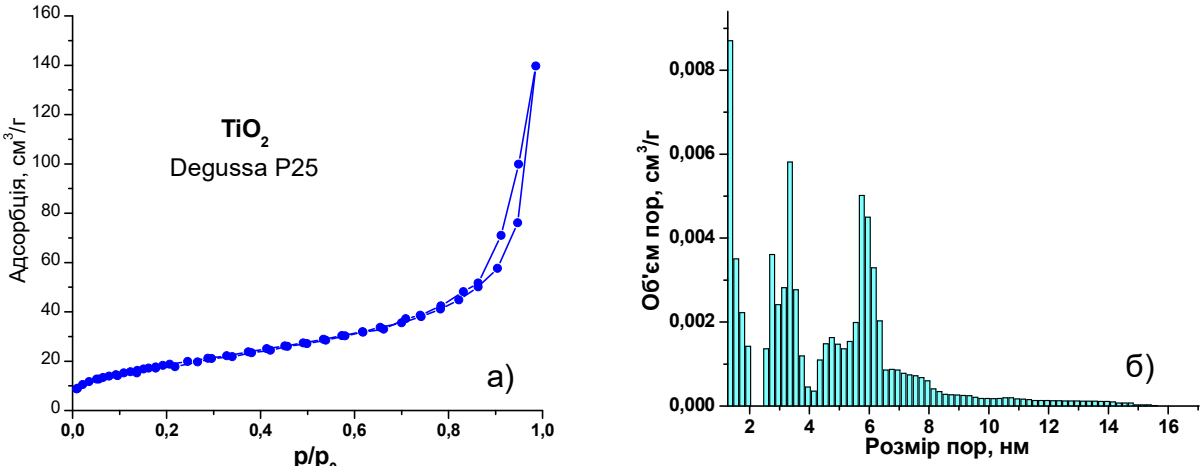


Рис. 4.2.5. Ізотерми адсорбції-десорбції (а) та розподіл пор за розмірами (б) для титан діоксиду Degussa P25.

Магнітна мікроструктура композитів β-FeOOH/TiO₂

Методом месбауерівської спектроскопії досліджувалися ймовірні зміни магнітної мікроструктури залізовмісної складової композиту після ультразвукової гомогенізації та термічної обробки (рис. 4.2.6, табл. 4.2.1). Попередній досвід показує, що месбауерівська спектроскопія при дослідженні фазового стану ультрадисперсних аморфізованих залізовмісних матерілів має переваги над рентгеноструктурним аналізом. Водночас, варто зауважити, що для матеріалів з мінімальним масовим вмістом оксигідроксиду заліза (10 мас. %) метод не дозволив отримати науково-достовірну інформацію.

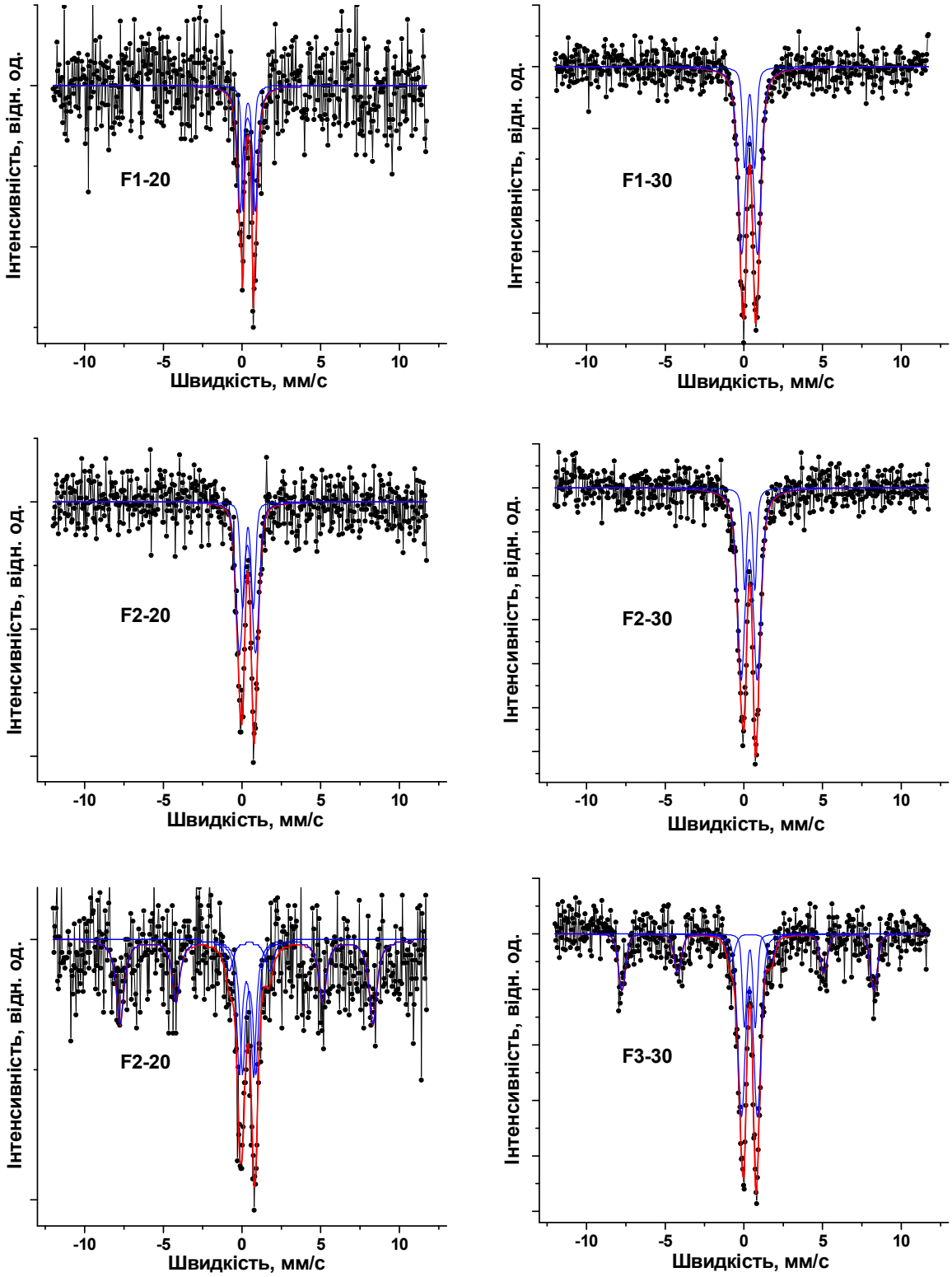


Рис. 4.2.6. Месбауерівські спектри композитів β-FeOOH/TiO_2, отриманих на основі матеріалів F-серії.

Таблиця 4.2.1.

Параметри месбауерівських спектрів композитів β-FeOOH/TiO_2

Зразок	Компонента	δ_s, mm/s	Δ_s, mm/s	*H, kOe*	ω, mm/s	*S*, %
F1-20	D1	0,363	0,973	–	0,38	67,6
	D2	0,385	0,667	–	0,19	32,4
F2-20	D1	0,349	1,023	–	0,56	69,4
	D2	0,383	0,681	–	0,35	30,6
F3-20	D1	0,458	0,845	–	0,42	25,5
	D2	0,282	0,906	–	0,40	24,9
	S	0,377	-0,172	499	0,59	49,6
F1-30	D1	0,364	1,00	–	0,57	76,7
	D2	0,370	0,64	–	0,32	23,3
F2-30	D1	0,339	1,024	–	0,58	78,5
	D2	0,377	0,646	–	0,29	21,5
F3-30	D1	0,356	1,012	–	0,56	50,5
	D2	0,382	0,689	–	0,32	14,9
	S	0,347	-0,182	497	0,55	34,6

Знову використавши модель «ядро-оболонка» для частинок β-FeOOH в складі композиту з діоксином титану здійснювався розрахунок співвідношення між радіусами частинки та ядра (R/r). Для матеріалів F1-20, F2-20 та F3-20 радіус ядра складає 88, 89 та 82% від радіуса частинки, тобто спостерігається очікувати збільшення товщини дефектного при поверхневого шару. Водночас, збільшення вмісту β-FeOOH в композиті до 30 масових відсотків призводить до того, що середні значення радіусу ядра для всіх трьох систем F1-30, F2-30 та F3-30 складає близько 92%.

Тестування фотокаталітичної активності композитів β-FeOOH/TiO_2

Всі отримані системи були апробовані в якості фотокаталізаторів при знебарвленні розчину барвника метиленового блакитного (МБ) під дією ультрафіолетового (УФ) випромінювання та деструкції формальдегіду внаслідок опромінення світлом видимого діапазону. Вибір МБ зумовлений тим, що він

належить до класу азобарвників, широко застосовних в промисловості і присутній у промислових стоках. Формальдегід є найпростішим з альдегідів, що також широко використовується в промисловості, зокрема для виробництва полімерних матеріалів, багатоатомних спиртів, ізопрену та інших продуктів, і в значній мірі міститься в стічних промислових водах, що робить його одним із основних органічних забруднювачів. Метиленовий блакитний – катіонний барвник з лінійною структурою молекули. Розмір молекули приблизно рівний 1,5 нм (рис. 4.2.7). Одним з основних переваг використання МБ для оцінки фотокаталітичних характеристик є інтенсивне забарвлення, що дозволяє легко визначати його концентрацію методом спектрофотометрії, а в деяких випадках навіть візуально.

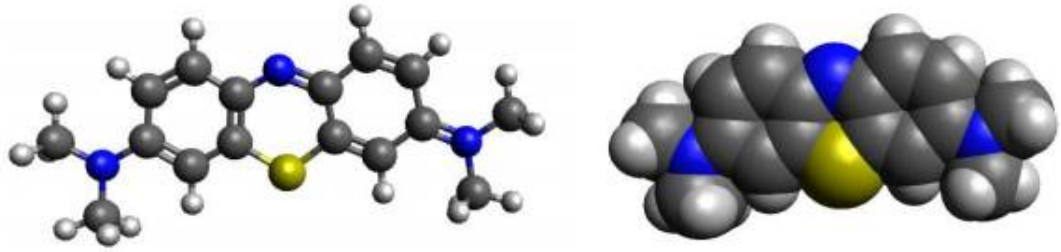


Рис. 4.2.7. – Просторова структура молекули метиленового блакитного (МБ).

Концентрацію розчинів визначали фотометричним методом із застосуванням спектрофотометра ULAB 102 UV та стандартизованих методик аналізу. Експериментальні дослідження повинні були дати можливість встановити швидкість зміни з часом концентрації розчину МБ дії УФ-випромінювання в присутності фотокаталізатора, тобто визначити кінетичні характеристики процесу деструкції органічної сполуки.

При експериментах 50 мг діоксиду титану чи композиту β-FeOOH/TiO_2 додавали до 100 мл розчину МБ (15 мг/л) і перемішували магнітною мішалкою в темряві протягом 30 хв для встановлення рівноваги адсорбції/десорбції. Отриману суспензію піддавали впливу УФ-випромінювання при постійному перемішуванні. Джерелом випромінювання служила ртутна лампа ПРК-1000, інтенсивність спектра випромінювання лампи – 3,2 Вт/$м^2$. Перед проведенням експерименту лампу прогрівали протягом 30 хв для стабілізації спектральних характеристик. Відстань розчин-лампа становила 10 см. Кожні 0, 5, 10, 15, 20, 25 хв відбирали аліквоти

(10мл), які потім центрифугували при 8000 об/хв для відділення композиту. На цьому етапі експеримент зіткнувася з серйозною проблемою. Навіть тривалість процесу центрифугування 10-15 хв з використанням центрифуги ЦЛУ-1 “Орбіта” внаслідок малих розмірів частинок не дозволяла досягнути якісного розділення фаз колоїдного розчину. Водночас, пік, що відповідає поглинанню молекулами МБ з максимумом при 665 нм чітко спостерігається на фоні широкої смуги поглинання, зумовленої частинками комопозитів β-FeOOH/TiO_2. Таким чином, зміни відносної концентрації барвника в розчині фіксувалися з точністю, достатньою для формулювання висновків, про відмінності у фотокаталітичній активності композитних метеріалів з різним співвідношенням компонент.

Результати дослідження фотокаталітичної активності діоксиду титану Degussa P25

Спектри поглинання розчину МБ, після фотокаталітичного розкладу з застосуванням в якості каталізатора порошкоподібного діоксиду титану Degussa P25 наведено на рис. 4.2.8. Чіткі піки при 610-615 та 665-670 нм відповідають поглинанню димерною та мономерною формами барвника, причому мономерна форма є домінуючою. Крок отримання спектру становив 5 хвилин, час отримання спектру не перевищував 45 с. Експеримент дозволив простежити кінетику процесу деструкції МБ.

Перебіг фотокаталітичної деструкції МБ можна описати рівнянням першого порядку (модель Ленгмюра-Хіншелфуда): $C = C_0 \exp(-Kt)$, де C_0 – початкова концентрація барвника в розчині; C – концентрація барвника в момент часу t. Кінетику перебігу процесу фотокаталізу визначає константа швидкості реакції (K, $хв^{-1}$) та час пів реакції МБ ($t_{1/2}$). Для розрахунку константи швидкості реакції і концентрації реагуючої речовини у будь-який момент часу виконується співвідношення: $K = \frac{1}{t} \ln C_0 / C$. Час піврозпаду, після проходження якого концентрація барвника зменшується вдвічі визначається як: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0,693}{K}$.

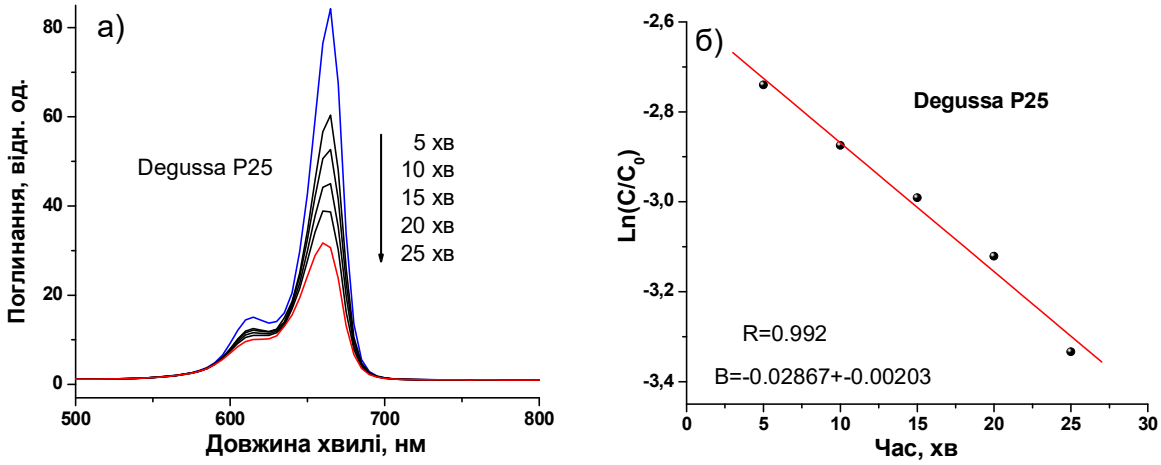


Рис. 4.2.8. Спектри поглинаня розчину МБ після опромінення в присутності каталізатора діоксиду титану Degussa P25 (а) та кінетична залежність зміни відносної концентрації барвника з часом (б).

Концентрація МБ пропорційна коефіцієнту поглинання розчину МБ на довжині хвилі 668 нм. Обробка експериментальних спектрів поглинання, отриманих з кроком 5 хвилин (рис. 4.2.8, а), було побудовано залежність $ln(C/C_0)=f(t)$ (рис. 4.2.8, б). Реалізація кінетичного процесу першого порядку передбачала близький до лінійного характер цієї залежності. Апроксимація експериментальних даних лінійною функцією (використовувався програмний пакет Origin 6.1), було розраховано кутовй коефіцієнт нахилу, чисельно рівний константі швидкості реакції K, вираженій в хв$^{-1}$. Встановлено, що для випадку застосування в якості каталізатора комерційного TiO_2 Degussa P25 значення константи реакції фотодекструкції барника МБ в водному середовищі становить 0,028 хв$^{-1}$, тобто час піврозпаду органічних молекул барвника за застосованих умов експерименту становить 24,7 хв.

Результати дослідження фотокаталітичної активності композитів β-FeOOH/TiO$_2$

Спектри поглинання розчинів МБ після опромінення в присутності композитів β-FeOOH/TiO_2 на основі матеріалів F-серії та відповідні кінетичні залежності зміни відносної концентрації барвника з часом представлено на рис. 4.2.9, рис. 4.2.10 та рис. 4.2.11, для випадку матеріалів F1, F2 та F3, відповідно. Як бачимо, хоча розміри частинок β-FeOOH не дозволили в повній мірі розділити рідку та тверду фази

колоїду методом центрифугування, проте отримані спектр поглинання дозволяють зафіксувати зміни концентрації барвника внаслідок фото каталітичної деструкції.

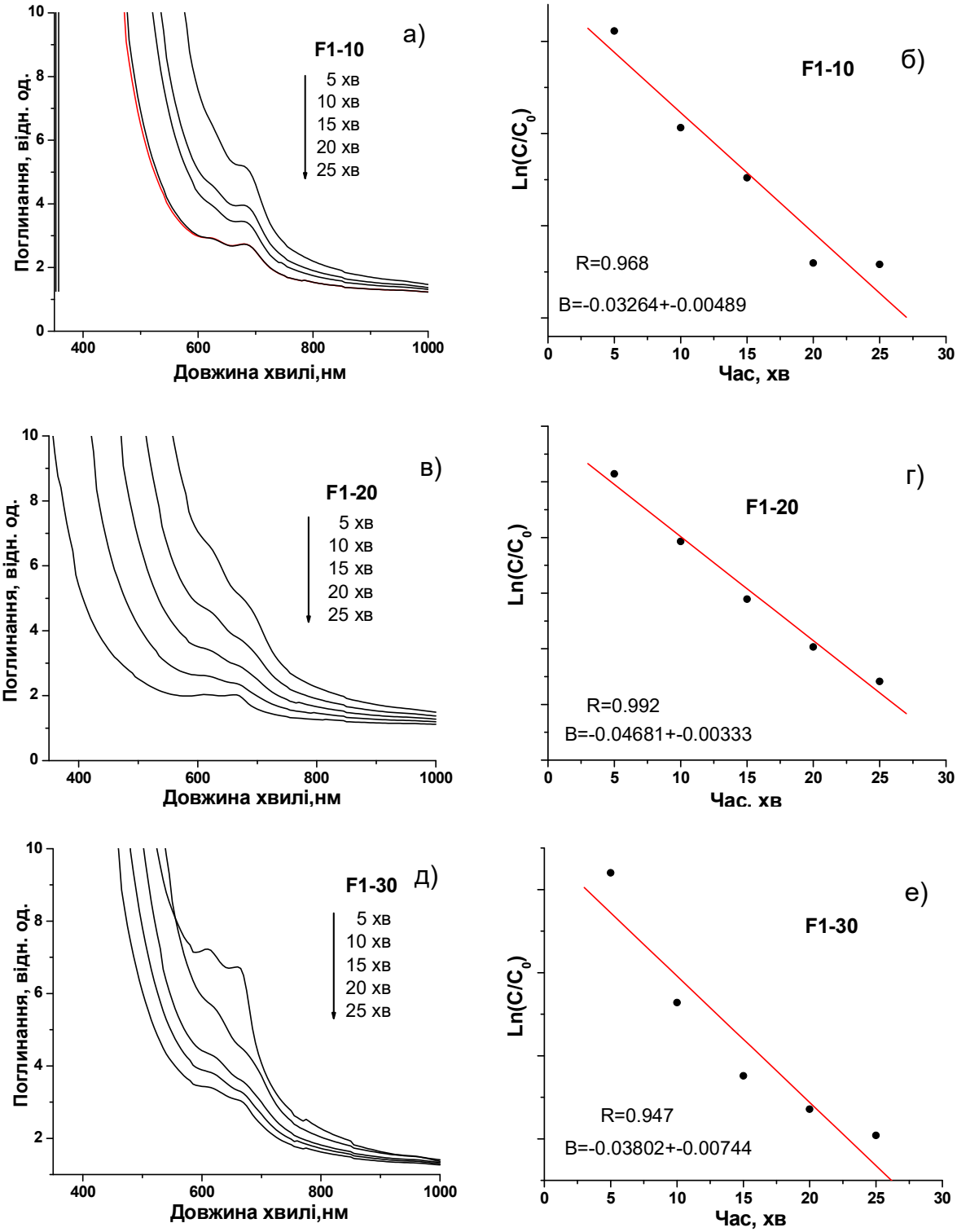


Рис. 4.2.9. Спектри поглинання розчину МБ після опромінення в присутності композиту β-FeOOH/TiO_2 на основі матеріалу F1 (а, в, д) та кінетична залежність зміни відносної концентрації барвника з часом (б, г, е) в цьому випадку.

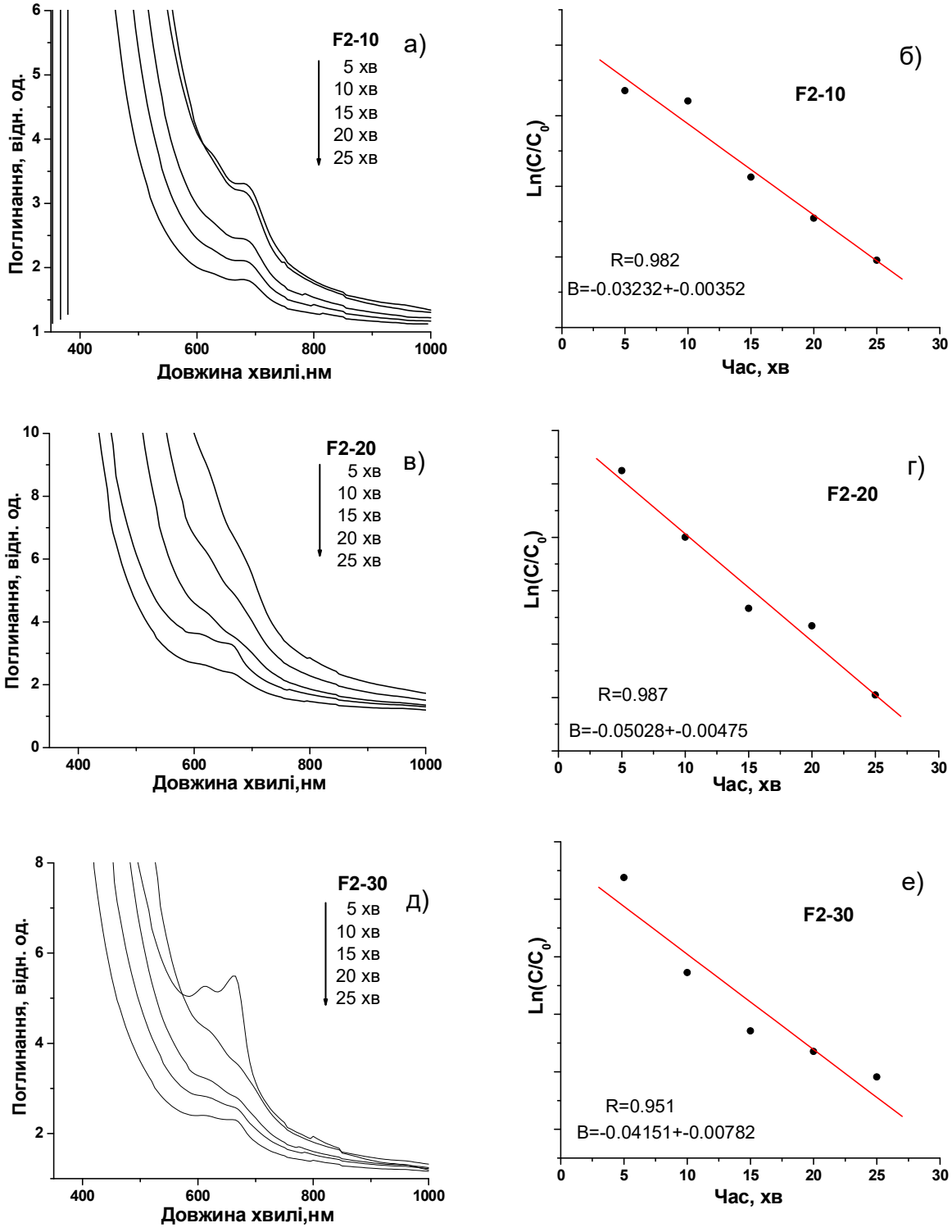


Рис. 4.2.10. Спектри поглинаня розчину МБ після опромінення в присутності композиту β-FeOOH/TiO_2 на основі матеріалу F2 (а, в, д) та кінетична залежність зміни відносної концентрації барвника з часом (б, г, е) в цьому випадку.

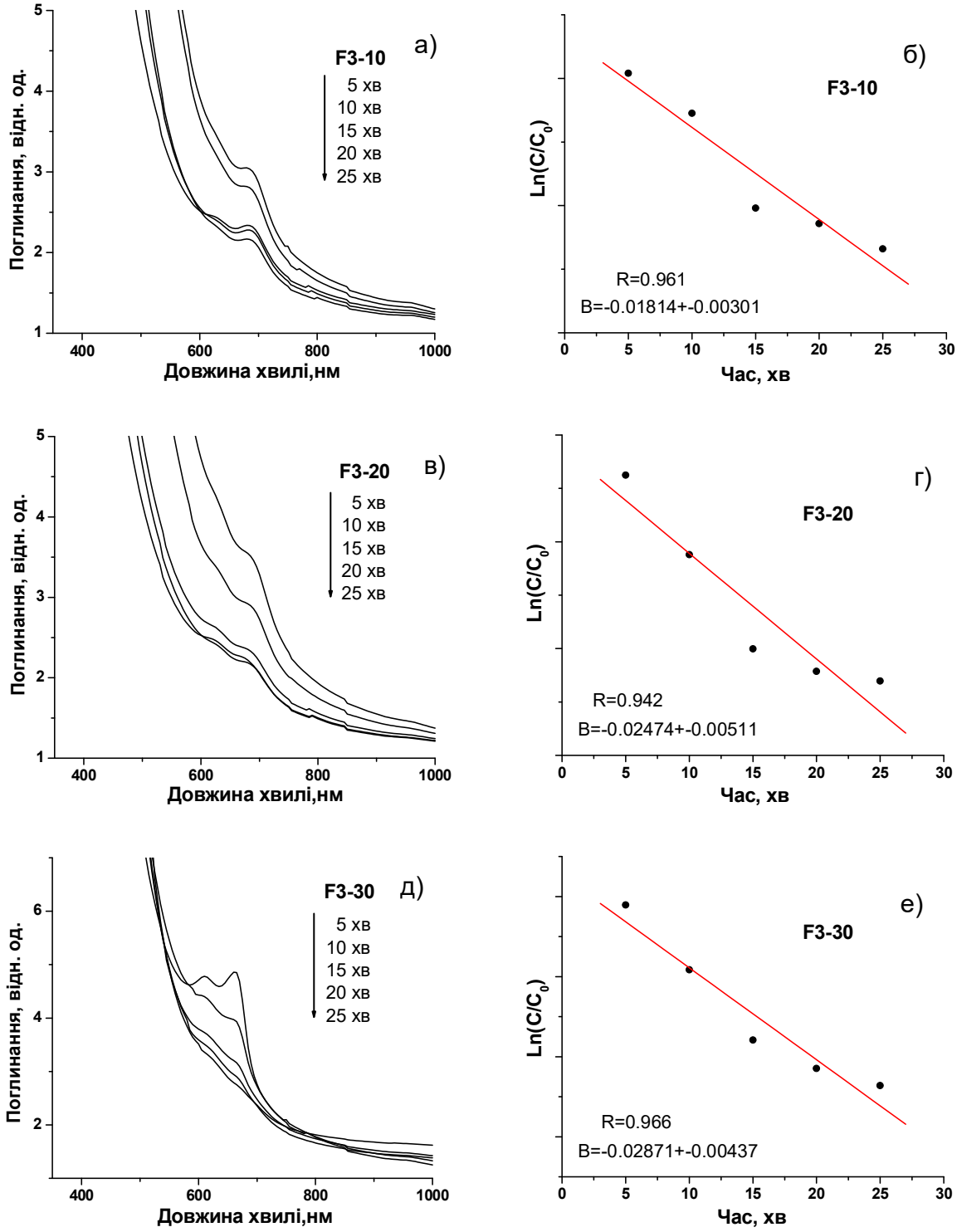


Рис. 4.2.11. Спектри поглинаня розчину МБ після опромінення в присутності композиту β-FeOOH/TiO_2 на основі матеріалу F3 (а, в, д) та кінетична залежність зміни відносної концентрації барвника з часом (б, г, е) в цьому випадку.

Результати розрахунку констант реакції для випадку використання в якості компонента композиту різних матеріалів F- серії систематизовано в таблиці 4.2.2.

Таблиця. 4.2.2.

Константи рекції фотокаталітичного розкладу МБ при використанні в якості компоненти композиту матеріалів композиту зразків β-FeOOH, різної морфології.

	Система β-FeOOH, використана при формуванні композиту		
Вміст β-FeOOH компоненти, масс.%	F1	F2	F3
10	0,032±0,005 $хв^{-1}$	0,033±0,004 $хв^{-1}$	0,018±0,003 $хв^{-1}$
20	0,047±0,003 $хв^{-1}$	0,050±0,005 $хв^{-1}$	0,025±0,005 $хв^{-1}$
30	0,038±0,007 $хв^{-1}$	0,041±0,008 $хв^{-1}$	0,028±0,004 $хв^{-1}$

Встановлено, що тип β-FeOOH впливає на результати фотокаталітичної деструкції МБ. В більшості випадків (крім β-FeOOH/TiO_2 на основі матеріалу F3 при вмісті залізовмісної компоненти 10 мас. %) значення константи реакції є більшими, чи близькими до цієї характеристики, визначеної у випадку використання «чистого» TiO_2 0,028 $хв^{-1}$. Загалом можна відзначити, що для випадку використання матеріалу F3 значення констант реакції є мінімальними в порівнянні з двома іншими серіями – F1 та F2, причому в обох випадках простежується однакова тенденція залежності К для композиту від масового вмісту залізовмісної компоненти. При вмісті β-FeOOH 10 мас. % значення константи реакції F1 та F2 – базованих композитів є близькими і незначно вищими за К для «чистого» TiO_2 (різниця загалом знаходиться в межах похибки розрахунку). Водночас, при вмісті β-FeOOH 20 та 30 мас. % константи реакції фоторозкладу МБ значно збільшуються, залишаючись загалом близькими для композитів на основі різних зразків β-FeOOH (F1 та F2) за умови однакового вмісту залізовмісної компоненти (20 та 30 мас. % , відповідно).

Отримані результати можна пояснити виходячи з наступних моделей:

Модель 1

Молекули барвника МБ (рис. 4.2.11) адсорбуються поверхнею фотокаталізатора.

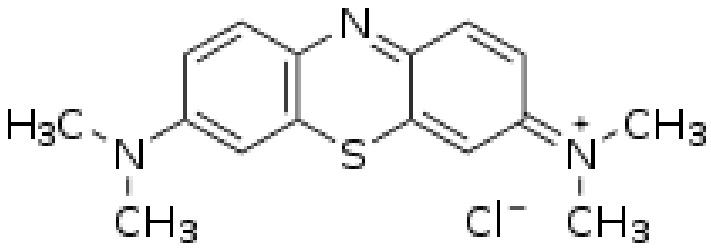


Рис. 4.2.11. Хімічна формула барвника метиленового блакитного.

Молекула може перейти в збуджений стан (МВ*) при поглинанні фотона, релаксація якого супроводжується інжекцією електрона в зону провідності напівпровідника (TiO_2 чи β-FeOOH):

$$МВ^* + TiO_2 \rightarrow МВ^{\bullet +} + e_{cb}^-(TiO_2)$$

При цьому утворюється катіонний радикал $МВ^{\bullet +}$ який або взаємодіє з групою ОН- з відновленням молекули барвника та формуванням гідроксил радикалу:

$$МВ^{\bullet +} + OH^- \rightarrow МВ + OH^{\bullet}.$$

Водночас стає можливим утворення супероксид-аніонів:

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet -}$$

Наступним кроком може бути деструкція адсорбованого $МВ^{\bullet +}$ за схемами:

$$МВ^{\bullet +} + OH^{\bullet} \rightarrow \text{продукти розкладу;}$$

$$МВ^{\bullet +} + O_2^{\bullet -} \rightarrow \text{продукти розкладу;}$$

Водночас цей процес малоймовірний в нашому випадку, оскільки для стандартизації умов експерименту використовувалося фото збудження ультрафіолетовим випромінюванням. Тому більш ймовірним буде наступний механізм.

Модель 2

Молекули барвника МБ адсорбуються поверхнею фотокаталізатора, проте формування катіонних радикалів $МВ^{\bullet +}$ хоча і ймовірне, проте не обов'язкове (рис. 4.2.12).

Світло поглинається в TiO_2 і β-FeOOH, формуються фото генеровані електронно-діркові пари (e^-+h^+), які розділяються гетеропереходом – електрони накопичуються в β-FeOOH, дірки домінують в діоксиді титану. Висока рухливість носіїв обох типів в поєднанні з мінімальним омічним опором переходу є критично важливими вимогами до успішного процесу сепарації носіїв різних знаків. В цьому випадку стають можливими реакції утворення гідроксил радикалу через захоплення дірки з валентної зони TiO_2:

$$TiO_2\ (h^+)+H_2O \rightarrow TiO_2+H^+ + OH^\bullet,$$

а також утворення пероксид-аніонів шляхом захоплення електрона з зони провідності β-FeOOH:

$$\beta\text{-FeOOH}\ (e^-)+O_2 \rightarrow \beta\text{-FeOOH}+ O_2^\bullet.$$

Утворені радикали ефективно взаємодіють з молекулами МБ, ініціюючи їх деструкцію.

Для ефективного процесу фотокаталізу важливими є баланс трьох факторів: висока ефективність фонон-електронного перетворення (висока швидкість генерації фотоносіїв), максимально тривалий час життя носіїв та ефективний механізм їх транспорту як в межах частинок певної фази, так і через міжчастинковий гетероперехід.

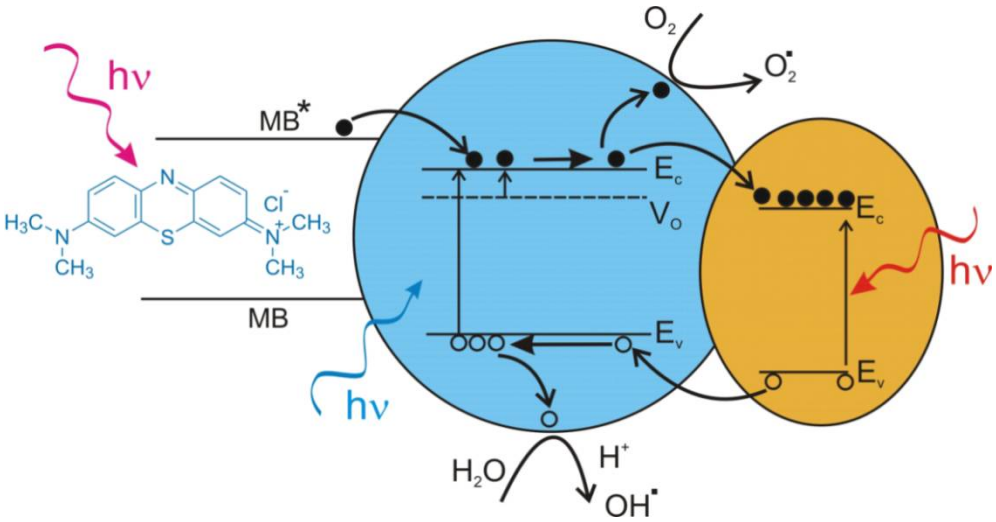


Рис. 4.2.12. Запропонований механізм деградації МБ при УФ випромінюваням.

Додатковим фактором може стати зміна ширини забороненої зони матеріалу в області гетеропереходу та вигин зон на межі розділу тверда фаза - рідка фаза.

Оптична спектроскопія у видимому діапазоні дозволила отримати інформацію про інтегральні значення ширини забороненої зони композитних матеріалів (рис. 4.2.13).

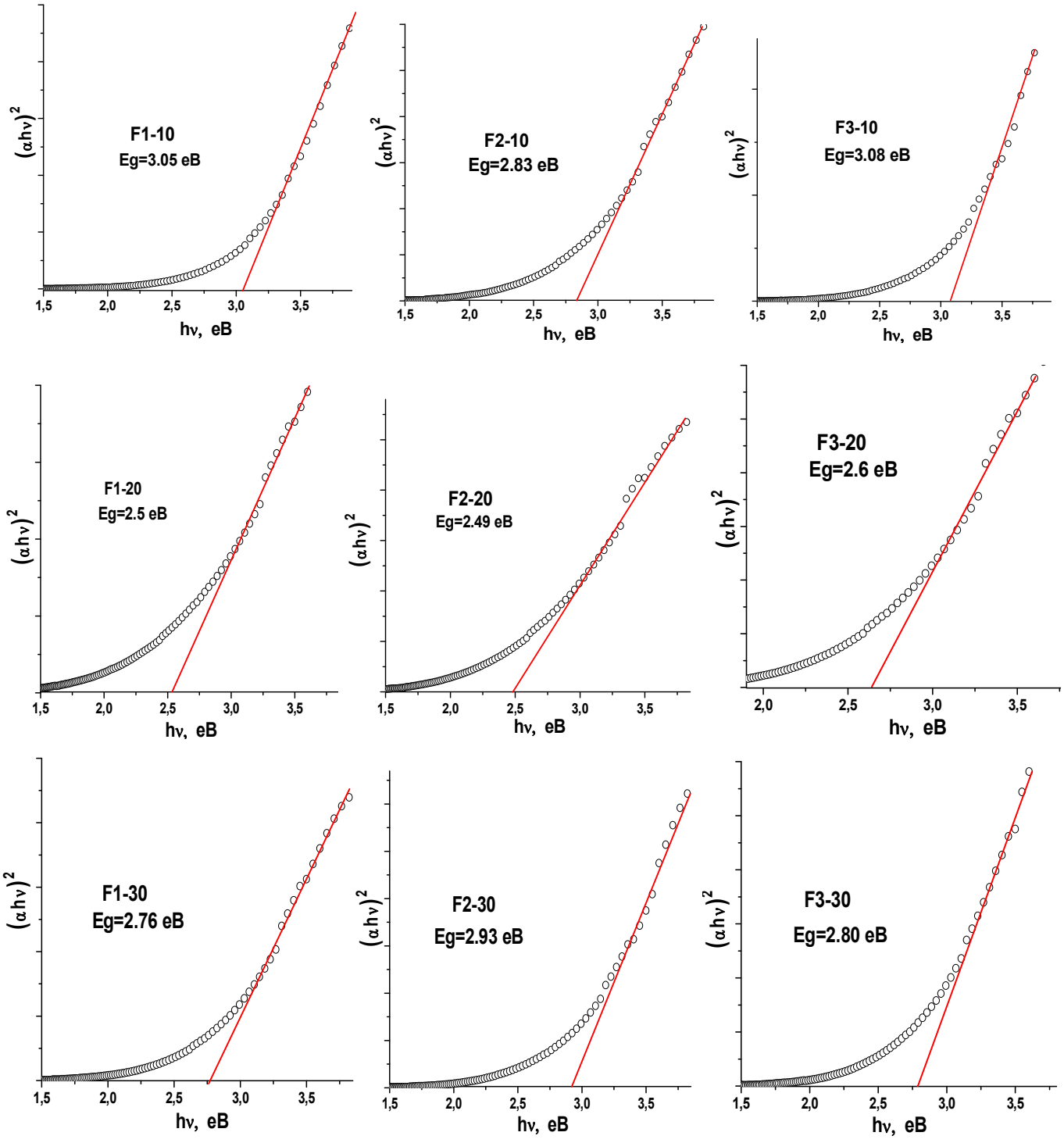


Рис. 4.2.13. Побудови Таука для композитів β-FeOOH/TiO_2 на основі матеріалів F-серії та діоксиду титану Degussa P25.

Отримані результати були використані для знаходження кореляційного зв'язку між значеннями ширини заборонеої зони композитів (інтегрально-усередненими) та константами реакції фоторозкладу барвника МБ (рис. 4.2.14).

Встановлено, що у випадку врахування параметрів композитної системи на основі матеріалу F3 кореляція слабка (коефіцієнт кореляції Пірсона рівний -0,61). Проте, якщо до уваги брати тільки пари параметрів для композитів на основі β-FeOOH F1 та F2, то простежується сильний негативний кореляційний зв'язок між значеннями E_g та K (тобто зменшення ширини забороненої зони веде до росту фотокаталітичної активності матеріалу). Отриманий результат можна пояснити короткочасним впливом на колоїд денного світла, а також немонохроматичністю випромінювання лампи.

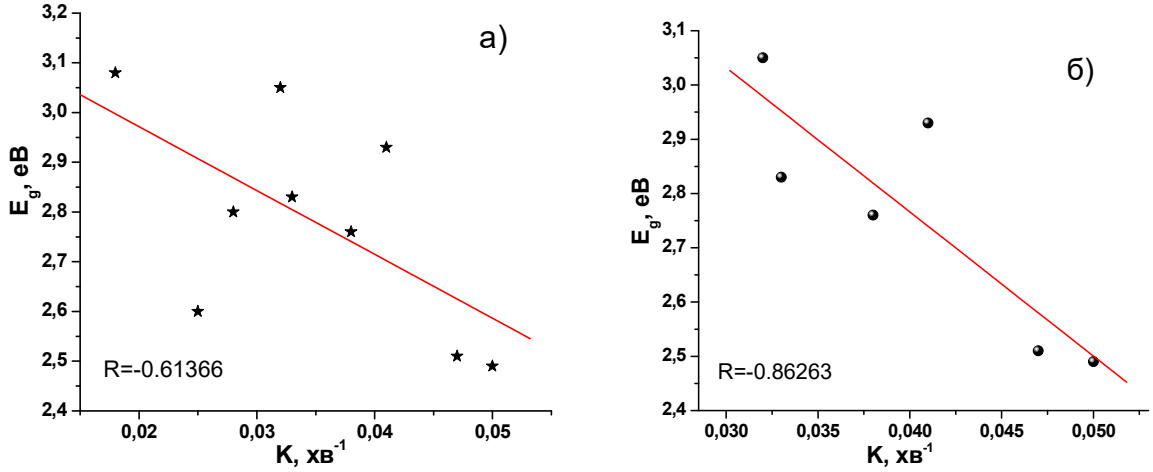


Рис. 4.2.14. Поля кореляції між інтегральною шириною забороненої зони композиту β-FeOOH/TiO_2 та константою реакції фототеструкції барвника МБ з використанням цього композиту в якості гетерогенного каталізатора з (а) та без (б) врахування параметрів композитної системи на основі матеріалу F3.

4.3. β-FeOOH та композити β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки, отримані гідротермальним методом (К-серія)

Гідротермальний метод синтезу – поширений спосіб отрмання наноматеріалів, який ґрунтується на утворенні наноматеріалів при високій температурі та тиску водяної пари розчину в результаті гетерогенних реакцій. За допомогою таких реакцій таких реакцій отримують матеріали з різною морфологією та властивостями. Перевагами гідротермального синтезу порівняно з іншими методами синтезу є:

1) даний метод синтезу дозволяє отримати матеріали з станами окиснення (сполук перехідних металів), котрі важко досягти іншими методами;

2) дозволяє отримати частинки з близькими значеннями розмірів кристалів та високим ступенем чистоти;

3) матеріал формується в один крок;

4) можливість отримання низькотемпературних фаз (при температурах (~90 ^{o}C) де вже не є суттєвими реакції хімічного транспорту газоподібною фазою;

5) швидкість гідролізу в перенасиченому розчині є високою, що зумовлює швидке зародкоутворення під час кристалізації і як наслідок сформовані частинки є нанорозмірними і однорідними.

Синтез ультрадисперсного β-FeOOH та композитів β-FeOOH / вуглецеві нанобрубки гідротермальним методом

Відпрацьовувався метод отримання ультрадисперсного β-FeOOH, який передбачав гідротермальну обробку золю, який отримувався при спільному гідролізі Fe(III) та лимонної кислоти. Перший етап процесу передбачав взаємодію водних розчинів $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0,3М) і $C_6H_8O_7$ 7 H_2O (0,3М) за умови безперервного перемішування при температурі 55 ^{o}C. Колоїдний розчин, що утворився помістили в автоклав та витримували при температурі 120 ^{o}C впродовж 5 годин. Утворений осад багатократно промивали дистильованою водою до значення pH водної суспензії 5,5-6,0 та висушували в середовищі повітря при температурі 90 – 100 ^{o}C. Досліджувався як отриманий безпосередньо при синтезі матеріал, так і продукти, отримані його відпалом при температурах 150, 200, 250, 300 та 350 ^{o}C на повітрі впродовж 2 год із відбором проб матеріалу отриманих при кожній температурі відпалу [242].

Композити на основі аморфного β-FeOOH та вуглецевих нанотрубок

Композит β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки отримували в результаті аналогічного синтезу з додаванням нанотрубок в автоклав, при гідротермальному синтезі. Та подальшого відпалу при температурах 150, 200, 250, 300 та 350 ^{o}C на повітрі впродовж 2 год. Багатошарові вуглецеві нанотрубки отримані методом хімічного осадження в реакторі, що обертається з газової фази [243]. Каталізатором служила оксидна композиція Al_2O_3-MoO_3-Fe_2O_3. Джерелом вуглецю виступав пропілен, одержаний дегідрацією ізопропілового спирту.

4.3.1. Вплив умов термообробки на кристалічну та магнітну мікроструктуру β-FeOOH, отриманого гідротермальним способом

Дослідження кристалічної структури методом рентгеноструктурного аналізу матеріалу, отриманого висушуванням при температурі 100 °С, вказують на рентгеноаморфний стан (рис. 4.3.1.1). Матеріали відпалені при температурах 150-300 °С не формують кристалічні фази. Дифрактограми вихідного матеріалу і зразків, які отримані після відпалу при 150-300 °С, характеризуються наявністю гало яке спостерігається в області малих кутів, що свідчить про наявність рентгеноаморфної складової у досліджуваних матеріалах. Матеріал відпалений при температурі 350 °С це монофазний гематит α-Fe_2O_3. Середні розміри ОКР для α-Fe_2O_3 становлять 15,0 ± 1,5нм.

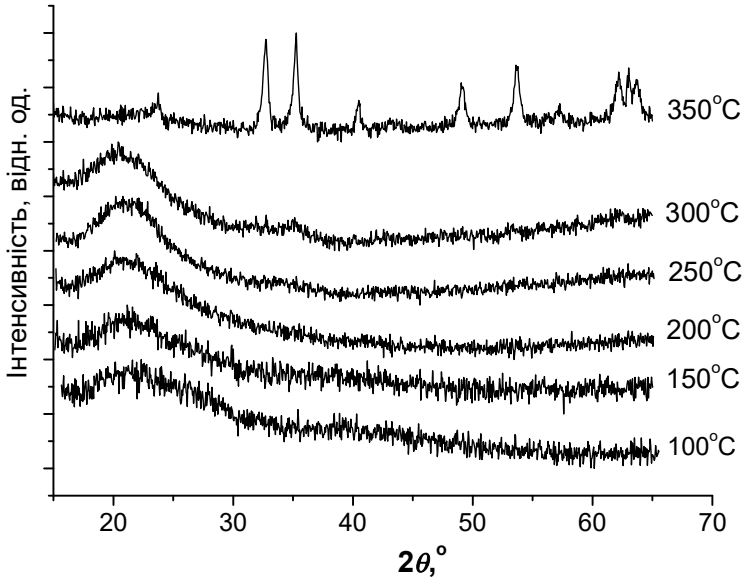


Рис. 4.3.1.1. Дифрактограми матеріалів К-серії після відпалу при різних температурах.

Фазовий склад та магнітна мікроструктура зразків К-серії досліджувалась методом месбауерівської спектроскопії [244]. Матеріал, отриманий після температурної обробки гелю при температурі 100 °С характеризується месбауерівським спектром, що являє собою дублетну лінію, яка є результатом резонансного поглинання γ-квантів ядрами Fe^{3+} в парамагнітному стані (рис. 4.3.1.2) [245]. Спектр апроксимується суперпозицією трьох дублетів, параметри яких узагальнені в таблиці 4.3.1.1. Отримані значення ізомерного зсуву (δ) і квадрупольного розщеплення (Δ) відповідають фазі $Fe(OH)_3$ [150]. Тим не менше, є ймовірність присутності в зразку фази пентагідрату цитрату заліза, оскільки одна із дублетів характеризується параметрами, що відповідають даним для $C_6H_5O_7Fe{\cdot}5H_2O$ [246].

Зразки відпалені при температурах 150 та 200 °С характеризуються експериментальними спектрами, що оптимально апроксимуються суперпозицією двох дублетних компонент. Одна з яких відповідає йонам Fe^{3+}, стан яких залишився незмінним в результаті відпалу. Інша компонента спричинена результатом резонансного поглинання γ-квантів ядрами Fe^{2+}. Отже, відбувається процес відновлення йонів заліза $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ в температурному діапазоні 150-200 °С. припускається, що підвищення температури відпалу призводить до дегідратації матеріалу.

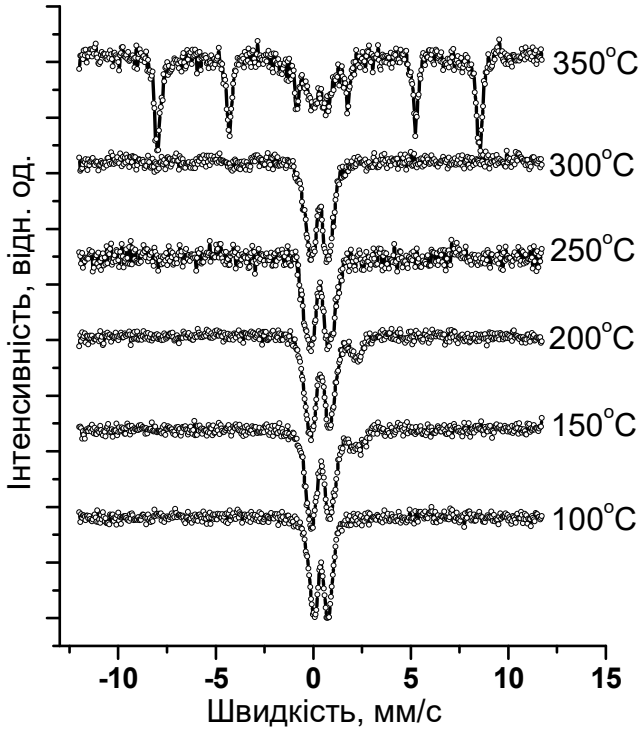


Рис. 4.3.1.2. Месбауерівські спектри матеріалів К-серії.

Таблиця. 4.3.1.1.

Дублетні параметри спектрів зразків К-серії

***T*,°C**	***фаза***	***δ_s, мм/с***	***Δ_s, мм/с***	***ω, мм/с***	***S*, %**
100	*$Fe(OH)_3/C_6H_5O_7Fe{\cdot}5H_2O$*	0,38	0,93	0,51	60
		0,44	0,63	0,37	18
		0,37	0,49	0,35	22
150	*$Fe(OH)_3/C_6H_5O_7Fe{\cdot}5H_2O$*	0,39	0,96	0,61	67
	$Fe(OH)_2/ FeC_2O_4{\cdot}2H_2O$	0,92	2,26	1,42	33
200	*$Fe(OH)_3/C_6H_5O_7Fe{\cdot}5H_2O$*	0,38	0,98	0,67	81
	$Fe(OH)_2/ FeC_2O_4{\cdot}2H_2O$	0,91	2,63	0,64	19
250	*β-FeOOH*	0,33	1,14	0,69	87
		0,32	0,61	0,33	13
300	*β-FeOOH*	0.32	0.97	0,62	90
		0,34	0,51	0,24	10
350	*α-Fe_2O_3*	0,33	0,76	0,77	32

Варто зазначити, що процес дегідратації відбувається просторово неоднорідно і ті області, де структурно зв'язана вода покинула структуру, співіснують з областями $Fe(OH)_3$. Згідно величин параметрів δ та Δ [150], іони Fe^{2+} знаходяться в структурі

$Fe(OH)_2$ у тетра оточенні. Враховуючи ймовірність утворення фази $C_6H_5O_7Fe{\cdot}5H_2O$ присутність йонів Fe^{2+} в матеріалі можна пояснити перетворенням пентагідрату цитрату заліза (III) в оксалат заліза (II): $C_6H_5O_7Fe{\cdot}5H_2O \rightarrow FeC_2O_4{\cdot}2H_2O$ [247].

При подальшому відпалі матеріалу спостерігається зникнення дублетної компоненти, яка відповідає йонам Fe^{2+}. Спектри месбауера зразків відпалених при температурах 250 і 300 ^oC характеризується наявністю парамагнітної лінії, що зумовлена резонансним поглинанням γ-квантів ядрами Fe^{3+}. В зразках відпалених при температурі 250 ^oC, ймовірно, відбувається термодеструкція органічних сполук та як наслідок процесу окислення $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Процес окислення $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ можна описати однією із наступних реакцій:

$$Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{3+} + O_2^-$$

$$2Fe^{2+} + O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O_2$$

$$2O_2^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^* + OH^-$$

Месбаурівські спектри зразків отриманих температурною обробкою в діпазоні температур 250 – 300 ^oC, апроксимовано суперпозицією двох дублетних компонент, в яких близькі значеннями ізомерного зсуву δ та відмінні значенняня квадрупольного розчеплення Δ. Беручи до уваги фазові діаграми переходів гідроксидів заліза зумовлені відпалом на повітрі [248] та калібровки параметрів спектрів месбауера [150] і результати рентгеноструктурного аналізу (рис. 4.3.1.1), можна зробити висновок про ідентифікацію матеріалів відпалених при температурах 250 і 300 ^oC ультрадисперсним аморфним β-FeOOH.

Відпал матеріалу при температурі 350 ^oC зумовлює зменшення дублетної складової, параметри якої відповідають йонам Fe^{3+}, та появу секстетної лінії, яка відповідає ефективному магнітному полю на ядрі ^{57}Fe $H_{еф}$=512 кЕ, а δ=0,37мм/с і Δ=-0,20 мм/с (рис. 4.3.1.2). Параметри отримані зі спектру ($H_{еф}$=515 кЕ, δ=0,38 мм/с, Δ=-0,24 мм/с) відповідають фазі гематиту α-Fe_2O_3 [249], що узгоджується з результатами рентгеноструктурного аналізу цього зразка (рис. 4.3.1.1).

4.3.2. Електрохімічні властивості β-FeOOH та композитів β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки, отриманих гідротермальним способом

Електрохімічні дослідження здійснювались для аморфного ультрадисперсного β-FeOOH та композиту β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки. Отриманих при температурі відпалу 300 ^{o}C. ЦВА криві електроду на основі ультрадисперсного β-FeOOH отримані з використанням трьохелектодної комірки при різних швидкостях сканування (1-50 мВ/с) в діапазоні напруг (-0,85В; -0,1В) (рис. 4.3.2.1) з використанням водного електроліту 3,5 М КОН [250, 251]. Формування ємності для β-FeOOH відбувається в результаті утворення ПЕШ та ймовірно вкладу окисно-відновних реакцій $Fe^{3+}\leftrightarrow Fe^{2+}$. На ЦВА кривих β-FeOOH спостерігається нечітко виражений максимум, що зсувається в бік негативних потенціалів при зростанні швидкості сканування. На вольтамперограмах композиту β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки також спостерігаються максимуми на катодній вітці в околі -0,7 - -0,6 В (рис. 4.3.2.1). За характером ЦВА криві відповідають перебігу необоротних окисно-відновних реакцій, оскільки відсутній пік, що відповідає анодному процесу, та спостерігається зміщення катодних піків зі зміною швидкості сканування.

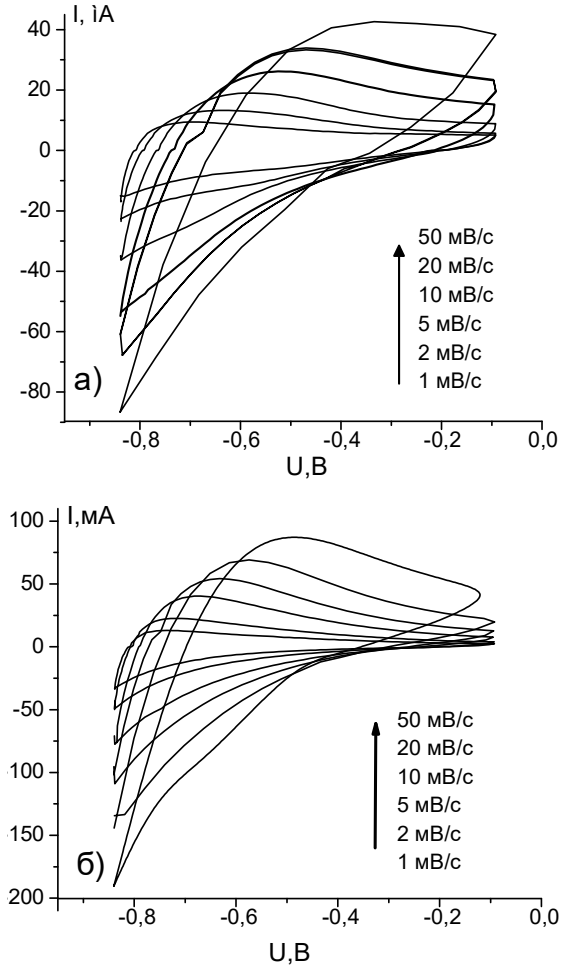


Рис. 4.3.2.1. ЦВА криві електродів на основі β-FeOOH (а) та композиту β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки (б), відпалених при 300^{o}C.

Значення питомих ємностей розряду та заряду, обчислені з даних ЦВА представлені на рис. 4.3.2.2. Можна спостерігати експоненційне зменшення значень питомої ємності розряду від 49 до 4 Ф/г зі зростанням швидкості сканування від 1 до 50 мВ/с. Обчислені питомі ємності розряду для композиту β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки характеризується вищими величинами порівняно з чистим β-FeOOH (рис. 4.3.2.2) та змінюються в межах 87–15 Ф/г зі зростанням швидкості сканування в межах 1–50 мВ/с.

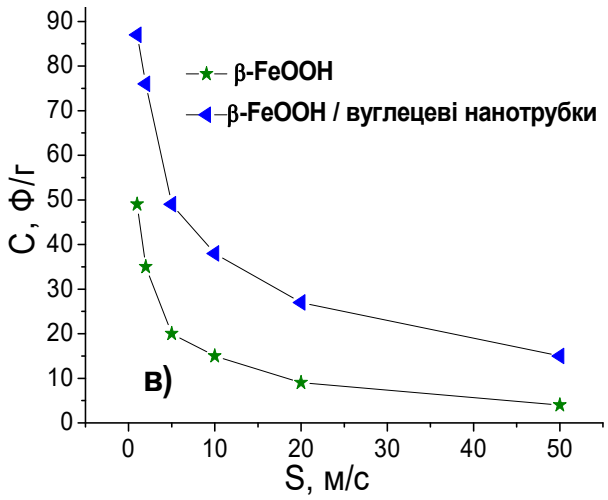


Рис. 4.3.2.2. Порівняння розрядних ємностей для зразків β-FeOOH (а) та композиту β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки (б), відпалених при 300°С.

В цьому розділі досліджено вплив зміни молярної концентрації залізовмісного прекурсору на морфологію та фізичні властивості частинок β-FeOOH, отриманих методом осадження. Встановлено, що ріст молярної концентрації йонів Fe^{3+} веде до зменшення середніх розмірів стержневидних частинок та росту вмісту мезопор малих розмірів (діаметр < 7 нм). Концентрація прекурсору 0,1 М та 0,37 М забезпечує утворення фази β-FeOOH з тунельною структурою, а при 0,55 М матеріал стає рентгеноаморфним.

Дослідження магнітної мікроструктури, отриманих матеріалів, вказують на наявність у всіх зразках частинок у суперпарамагнітному стані, про що свідчать дублети на месбауерівських спектрах, причому кожен їз дублетів апроксимується двома дублетними складовими. Припускається, що співвідношення площ дублетних компонент відповідають відносній кількості йонів заліза в приповерхневій та внутрішній зонах. Тому, наночастинки β-FeOOH володіють структурою «ядро-оболонка», причому зменшення розмірів частинок матеріалів F-серії з ростом молярної концентрації йонів Fe^{3+} при синтезі, викликає збільшення товщини приповерхневого

дефектного шару близько 12% від радіуса частинки. Для композитів β-FeOOH з частинками різної морфології та вуглецевих нанотрубок товщина дефектного шару не залежить від морфології β-FeOOH і становить 4% у всіх випадках.

Отримані зразки β-FeOOH різної морфології володіють частотно-активаційним характером поляронної провідності, причому зменшення розмірів частинок веде до збільшення впливу розсіювання носіїв заряду на дефектах в приповерхневому шарі на противагу збільшення провідності у порівнянні з ростом провідності внаслідок збільшення нестехіометрії β-FeOOH, та відповідно збільшення концентрації йонів Fe^{2+}. Досліження електрохімічних властивостей матеріалів, отриманих при різній молярній концентрації прекурсору методом циклічної вольтамперометрії вказують на те, що не спостерігається різкої залежності питомої ємності від морфології матеріалів, максимальні значення дорівнюють 80 Ф/г.

Досліджено фотокаталітичні властивості зразків β-FeOOH різної морфології. Для цього отримано композити β-FeOOH / TiO_2 механічною гомогенізацією зразків β-FeOOH та ультадисперсного TiO_2 (Degussa P25), в середовищі етанолу та лимонної кислоти при температурі 140-150^{o}C. Застосування композитів β-FeOOH / TiO_2 (Degussa P25) дозволило підвищити константу реакції фотокаталітичного розкладу метиленового блакитного в порівнянні з недопованим TiO_2 завдяки збільшенню часу життя носіїв заряду внаслідок просторового розділення фотогенерованих електронів та дірок.

Застосування гідротермального методу синтезу з наступним відпалом при 250 або 300 ^{o}C дозволяє отримати рентгеноаморфний β-FeOOH. Аналогічним методом синтезу, з додаванням вуглецевих нанотрубок в автоклав, отримувався композит β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки. Дослідження електрохімічних властивостей зразка β-FeOOH та композиту β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки, отриманих при температурі відпалу 300 ^{o}C, вказують на досягнення ємності електродів на їх основі, 50 та 85 Ф/г, відповідно.

Література до розділу

18, 29, 138, 141, 150, 153, 187, 210-251.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Встановлено загальні закономірності формування структурно-морфологічних, електрофізичних та електрохімічних властивостей оксид-гідроксидів і оксидів заліза та їх нанокомпозитів з вуглецевими нанотрубками. При цьому:

1. Побудовано та перевірено модель структуроутворення оксид-гідроксидів та оксидів заліза при їх осадженні з водного розчину солей заліза в залежності від pH реакційного середовища. При pH = 6,0-6,5 та 10,5-11,0 оляційно-оксоляційна взаємодія між гідрокомплексами призводить до нуклеації фаз β-FeOOH та Fe_3O_4, відповідно. При цьому, хоча середній розмір ОКР для Fe_3O_4 є меншим порівняно з β-FeOOH (3,0 та 4,2 нм, відповідно), при значеннях $S_{пит}$ = 135 та 101 $м^2/г$, перехід з суперпарамагнітного в магнітовпорядкований стан для частинок β-FeOOH відбувається при 100-120 К, тоді як для Fe_3O_4 частина матеріалу при кімнатній температурі перебуває у магнітовпорядкованому стані внаслідок відмінностей у величині магнітної анізотропії. Виявлено, що частотні залежності електропровідності β-FeOOH та Fe_3O_4 демонструють суперлінійну поведінку. При застосуванні β-FeOOH та Fe_3O_4 як електродних матеріалів для суперконденсаторів з використанням 1 М водного розчину Li_2SO_4, досягнуто значень питомої ємності 80 та 32 Ф/г, відповідно.

2. Розроблено та апробовано спосіб синтезу ультрадисперсного літієвого фериту $LiFe_5O_8$ зі структурою шпінелі методом іонного обміну, причому температури синтезу та постобробки не перевищували 120°С. Проаналізовано залежність магнітної мікроструктури синтезованих матеріалів від тривалості іонно-обмінної реакції та обґрунтовано незастосовність моделі Джилео-Ісікави при інтерпретації їх месбауерівських спектрів. Розміри частинок отриманих матеріалів лежать в діапазоні величин 25-40 нм при наявності фракції з розмірами 8-10 нм, яка перебуває в стані суперпарамагнетизму. Спостерігається монотонний спад питомої площі поверхні синтезованих матеріалів $LiFe_5O_8$ з ростом тривалості синтезу.

3. Ріст молярної концентрації йонів Fe^{3+} при отриманні β-FeOOH методом осадження веде до зменшення середніх розмірів стержневидних частинок та росту вмісту мезопор з діаметром < 7 нм, причому при концентрації 0,37 М розміри частинок становлять 5-6 нм, а при 0,55 М матеріал стає рентгеноаморфним. Змен-

шення розмірів наночастинок β-FeOOH з ростом молярної концентрації йонів Fe^{3+} при синтезі викликає збільшення товщини приповерхневого дефектного шару до близько 12 % від радіуса частинки. Спостерігається частотно-активаційний характер поляронної провідності β-FeOOH. Питома ємність електродів на основі β-FeOOH досягає 80 Ф/г. Для електродів на основі отриманих методом ультразвукової гомогенізації композитів β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки, спостерігається зменшення питомої ємності порівняно з електродами на основі тільки β-FeOOH, що зумовлено погіршенням умов транспорту носіїв струму.

4. Застосування композитів β-FeOOH / TiO_2 (Degussa P25) дозволило підвищити константу реакції фотокаталітичного розкладу метиленового блакитного, в порівнянні з недопованим TiO_2, завдяки збільшенню часу життя носіїв заряду внаслідок просторового розділення фотогенерованих електронів та дірок. Максимальна фотокаталітична активність (приріст до 85% в порівнянні з недопованим TiO_2) досягнута при застосуванні рентгенокристалічного β-FeOOH при вмісті залізовмісної компоненти в композиті 20 та 30 мас. %.

5. Гідротермальний метод синтезу з наступним відпалом при 250 або 300^{o}C дозволяє отримати рентгеноаморфний β-FeOOH, застосування якого, як основи електродної композиції, дозволило досягнути значення питомої ємності 50 Ф/г. Водночас, нанокомпозит β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки, отриманий сумісним гідротермальним синтезом, продемонстрував питому ємність в лужному електроліті до 85 Ф/г. Таким чином, гідротермальний варіант синтезу композиту β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки має перевагу над отриманням методом механічної гомогенізації за допомогою ультразвуку.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Morimoto H., Takeno K., Uozumi Y. et al. Synthesis of composite electrode materials of FeOOH-based particles/carbon powder and their high-rate charge–discharge performance in lithium cells. *Journal of Power Sources*. 2011. V. 196, № 15. P. 6512-6516.

2. Cai J., Liu J., Gao Z. et al. Synthesis and anion exchange of tunnel structure akaganeite. *Chemistry of Materials.* 2001. V. 13, № 12 P. 4595-4602.

3. Cai J., Liu J., Gao Z. . et al. Tunnel structure akaganeite iron oxide: Synthetic parameters and anion effects. In *Abstracts of papers of the American Chemical Society*: materials of conf. (Washington, August 2002). Washington, 2002. V. 224. P. 2U707.

4. Deliyanni E. A., Bakoyannakis D. N., Zouboulis A. I. et al. Akaganéite-type β-FeO(OH) nanocrystals: preparation and characterization. *Microporous and mesoporous materials*. 2001. V. 42, № 1. P. 49-57.

5. Cornell R. M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim. 2003. 551 p.

6. Jambor J. L., Dutrizac J. E. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chemical reviews*. 1998. V. 98, № 7. P. 2549-2586.

7. Chukhrov F.V., Manceau A., Sakharov B.A. et al. Drits V.A. Crystal chemistry of oceanic ferric vernadites. *Mineralogicheskii Zhumal.* 1988. V. 10. P. 78-92.

8. Drits V. A., Sakharov B. A., Salyn A. L., Manceau A. Structural model for ferrihydrite. *Clay Minerals.*1993, V. *28,* № 2. P. 185-207.

9. Post J. E., Buchwald, V. F. Crystal structure refinement of akaganeite. *American Mineralogist*. 1991. V. *76,* № 1-2. P. 272-277.

10. Gallagher K. J., Phillips D. N. Hydrogen exchange Studies and proton transfer in beta-iron (III) oxyhydroxide. *Chimia*. 1969. V. 23, № 12. P. 465-470.

11. Chen L. F., Yu Z. Y., Wang J. J. et al. Metal-like fluorine-doped β-FeOOH nanorods grown on carbon cloth for scalable high-performance supercapacitors. *Nano Energy*. 2015 V. 11. P. 119-128.

12. Yue J., Jiang X., Yu A. Experimental and theoretical study on the β-FeOOH nanorods: growth and conversion. *Journal of Nanoparticle Research*. 2011. V. *13*, № 9. P. 3961-3974.

13. Sun Y., Hu X., Luo W. et al. Synthesis of amorphous FeOOH/reduced graphene oxide composite by infrared irradiation and its superior lithium storage performance. *ACS applied materials & interfaces*. 2013. V. *5*, № 20. P. 10145-10150.

14. Mackay A. L. β-ferric oxyhydroxide. *Mineralogical magazine and journal of the Mineralogical Society*. 1960. V. 32, № 250. P. 545-557.

15. García K. E., Barrero C. A., Morales A. L., Greneche J. M. Magnetic structure of synthetic akaganeite: A review of Mössbauer data. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. 2009. V. 49. P. 185-191.

16. Murad E. Mössbauer and X-ray data on β-FeOOH (akaganéite). *Clay Minerals*. 1979. V. *14*, № 4. P. 273-283.

17. Funabiki A., Yasuda H., Yamachi M. Low-crystalline β-FeOOH and vanadium ferrite for positive active materials of lithium secondary cells. *Journal of power sources*. 2003. V. 119. P. 290-294.

18. Amine K., Yasuda H., Yamachi M. β-FeOOH, a new positive electrode material for lithium secondary batteries. *Journal of power sources*. 1999. V. 81. P. 221-223.

19. Deore S. W., Mazeina L., Navrotsky A. et al. Size-structure relationship of β-akageneite. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*. 2005. V. 69, № 10. P. A806.

20. Parameshwari R., Priyadarshini P., Chandrasekaran G. Optimization, structural, spectroscopic and magnetic studies on stable akaganeite nanoparticles via co-precipitation method. *American Journal of Materials Science*. 2011. V. 1, № 1. P. 18-25.

21. Zhao J., Lin W., Chang Q. et al. Adsorptive characteristics of akaganeite and its environmental applications: a review. *Environmental Technology Reviews*. 2012. V. 1, № 1. P. 114-126.

22. Post J. E., Heaney P. J., Von Dreele R. B., Hanson J. C. Neutron and temperature-resolved synchrotron X-ray powder diffraction study of akaganéite. *American Mineralogist*. 2003. V. 88, № 5-6. P. 782-788.

23. Kwon S. K., Suzuki S., Saito M. et al. Influence of sulfate ions on the atomic-scale structure of β-FeOOH. *Materials transactions*. 2005. V. 46, № 9. P. 2030-2035.

24. Ståhl K., Nielsen K., Jiang J. et al. On the akaganéite crystal structure, phase transformations and possible role in post-excavational corrosion of iron artifacts. *Corrosion science*. 2003. V. 45, № 11. P. 2563-2575.

25. Ellis J., Giovanoli R., Stumm W. Anion-exchange properties of beta-FeOOH. *Chimia*. 1976. V. 30, № 3. P. 194-197.

26. Guo H.; Barnard A. S. Proton transfer in the hydrogen-bonded chains of lepidocrocite: a computational study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. V. 13, № 39. P. 17864–17869.

27. Frandsen C., Legg B. A., Comolli L. R. et al. Aggregation-induced growth and transformation of β-FeOOH nanorods to micron-sized α-Fe_2O_3 spindles. *CrystEngComm.* 2014. V. 16, № 8. P. 1451-1458.

28. Navrotsky A., Mazeina L., Majzlan J. Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides. *Science*. 2008. V. *319*, № 5870. P. 1635-1638.

29. Sakamoto Y., Noda Y., Ohno K. et al. . First principles calculations of surface dependent electronic structures: A study on β-FeOOH and γ-FeOOH. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. V. 21, № 34. P. 18486-18494.

30. Zhang D., Han X., Kong X. et al. The Principle of Introducing Halogen Ions Into β-FeOOH: Controlling Electronic Structure and Electrochemical Performance. *Nano-Micro Letters*. 2020. V. 12, № 1. P. 1-13.

31. Li H., Chen Y., Xi S. et al. Degree of geometric tilting determines the activity of FeO_6 octahedra for water oxidation. *Chemistry of Materials*. 2018. V. 30, № 13. P. 4313-4320.

32. Otte K., Schmahl W. W., Pentcheva R. Density functional theory study of water adsorption on FeOOH surfaces. *Surface science*. 2012. V. 606, № 21-22. P. 1623-1632.

33. Huang Z., Han F., Li M. et al. Which phase of iron oxyhydroxides (FeOOH) is more competent in overall water splitting as a photocatalyst, goethite, akaganeite or

lepidocrocite. A DFT-based investigation. *Computational Materials Science*. 2019. V. 169. P. 109110.

34. Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. Химия и Технология нанодисперсных оксидов: учебное пособие для вузов. Москва. 2006. 306 с.

35. Bibi I., Singh B., Silvester E. Akaganéite (β-FeOOH) precipitation in inland acid sulfate soils of south-western New South Wales (NSW), Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2011. V. 75, № 21. P. 6429-6438.

36. Refait P., Génin J. M. The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride β-$Fe_2(OH)_3Cl$ in aqueous solution: the formation of akaganeite vs goethite. *Corrosion Science*. 1997. V. 3, № 3. P. 539-553.

37. Rémazeilles C., Refait P. On the formation of β-FeOOH (akaganéite) in chloride-containing environments. *Corrosion Science*. 2007. V. 49, № 2. P. 844-857.

38. Chitrakar R., Tezuka S., Sonoda A. et al. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. *Journal of colloid and interface science*. 2006. V. 298, № 2. P. 602-608.

39. Ishikawa T., Miyamoto S., Kandori K., Nakayama T. Influence of anions on the formation of β-FeOOH rusts. *Corrosion Science*. 2005. V. 47, № 10. P. 2510-2520.

40. Kamimura T., Nasu S., Segi T. et al. Influence of cations and anions on the formation of β-FeOOH. *Corrosion Science*. 2005. V. 47, № 10. P. 2531-2542.

41. Musić S., Šarić A., Popović S. Effects of urotropin on the formation of β-FeOOH. *Journal of molecular structure*. 1997. V. 410. P. 153-156.

42. Richmond W. R., Cowley J. M., Parkinson G. M., Saunders M. An electron microscopy study of β-FeOOH (akaganéite) nanorods and nanotubes. *CrystEngComm*. 2006. V. 8, № 1. P. 36-40.

43. Chaudhari N. K., Yu J. S. Size control synthesis of uniform β-FeOOH to high coercive field porous magnetic α-Fe_2O_3 nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008. V. 112, № 50. P. 19957-19962.

44. Guo P., Wei Z., Wang B. et al. Controlled synthesis, magnetic and sensing properties of hematite nanorods and microcapsules. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. V. 380, № 1-3. P. 234-240.

45. Hu X., Yu J. C., Gong J. et al. α-Fe_2O_3 nanorings prepared by a microwave-assisted hydrothermal process and their sensing properties. *Advanced Materials*. 2007. V. 19, № 17. P. 2324-2329.

46. Millan A., Urtizberea A., Natividad E. et al. Akaganeite polymer nanocomposites. *Polymer*. 2009. V. 50, № 5. P. 1088-1094.

47. Haque N., Morrison G., Cano-Aguilera I., Gardea-Torresdey J. L. Iron-modified light expanded clay aggregates for the removal of arsenic (V) from groundwater. *Microchemical Journal*. 2008. V. 88, № 1. P. 7-13.

48. Jeon C. S., Baek K., Park J. K. et al. Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite. *Journal of hazardous materials*. 2009. V. 163, № 2-3. P. 804-808.

49. Jang M., Chen W., Cannon F. S. Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for arsenic removal. *Environmental science & technology*. 2008. V. 42, № 9. P. 3369-3374.

50. Yuan Z. Y., Su B. L. Surfactant-assisted nanoparticle assembly of mesoporous β-FeOOH (akaganeite). *Chemical physics letters*. 2003. V. 381, № 5-6. P. 710-714.

51. Gash A. E., Satcher J. H., Simpson R. L. Strong akaganeite aerogel monoliths using epoxides: synthesis and characterization. *Chemistry of materials*. 2003. V. 15, № 17. P. 3268-3275.

52. Schüth F., Sing K. S. W., Weitkamp J. Handbook of porous solids. Weinheim. 2002. 3141 p.

53. Zhao Y., Jiangyong H., Chen H. Elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous photo-Fenton catalyst β-FeOOH/resin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2010. V. 212, № 2-3. P. 94-100.

54. Dahoumane S. A., Djediat C., Yéprémian C. et al. Design of magnetic akaganeite-cyanobacteria hybrid biofilms. *Thin Solid Films*. 2010. V. 518, № 19. P. 5432-5436.

55. Cho M. K., Jo J. H., Choi J. U. et al. Tunnel-type β-FeOOH cathode material for high rate sodium storage via a new conversion reaction. *Nano Energy*. 2017. V. 41. P. 687-696.

56. Zhang E., Wang B., Yu X. et al. β-FeOOH on carbon nanotubes as a cathode material for Na-ion batteries. *Energy Storage Materials*. 2017. V. 8. P. 147-152.

57. Wang S. C., Yang J., Zhou X. Y., Xie J. The contribution of functional groups in carbon nanotube electrodes to the electrochemical performance. *Electronic Materials Letters*.2014. V. 10, № 1. P. 241-245.

58. Song J., Yu, Z., Gordin M. L. et al. Advanced sodium ion battery anode constructed via chemical bonding between phosphorus, carbon nanotube, and cross-linked polymer binder. *ACS nano*. 2015. V. 9, № 12. P. 11933-11941.

59. Long C., Jiang L., Wei T. et al. High-performance asymmetric supercapacitors with lithium intercalation reaction using metal oxide-based composites as electrode materials. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. V. 2, № 39. P. 16678-16686.

60. Hummers Jr W. S., Offeman R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*. 1958. V. 80, № 6. P. 1339-1339.

61. Ning G., Li T., Yan J. et al. Three-dimensional hybrid materials of fish scale-like polyaniline nanosheet arrays on graphene oxide and carbon nanotube for high-performance ultracapacitors. *Carbon*. 2013. V. 54. P. 241-248.

62. Mackay A. L. β-ferric oxyhydroxide—Akaganeite. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*. 1962. V. 33, № 259. P. 270-280.

63. Holm N. G., Dowler M. J., Wadsten T., Arrhenius G. β-FeOOHCln (akaganéite) and Fe1-xO (wüstite) in hot brine from the Atlantis II Deep (Red Sea) and the uptake of amino acids by synthetic β-FeOOH· Cln. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1983. V. 47, № 8. P. 1465-1470.

64. Schwertmann U., Cornell R. M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. Weinheim. 2000. 188p.

65. Xavier A. M., Ferreira F. F., Souza F. L. Morphological and structural evolution from akaganeite to hematite of nanorods monitored by ex situ synchrotron X-ray powder diffraction. *RSC advances*. 2014. V. 4, № 34. P. 17753-17759.

66. Chen M., Jiang J., Zhou X., Diao G. Preparation of akaganeite nanorods and their transformation to sphere shape hematite. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2008. V. 8, № 8. P. 3942-3948.

67. Hu Y., Chen K. Crystal splitting in the growth of β-FeO (OH). *Journal of Crystal Growth*. 2007. V. 308, № 1. P. 185-188.

68. Grigor'ev D. P. Ontogeny of minerals. L'vov. 1965. 284 p.

69. Bakoyannakis D. N., Deliyanni E. A., Zouboulis A. I. et al. Akaganeite and goethite-type nanocrystals: synthesis and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. V. 59, № 1. P. 35-42.

70. Fu H., Quan X. Complexes of fulvic acid on the surface of hematite, goethite, and akaganeite: FTIR observation. *Chemosphere*. 2006. V. 63, № 3. P. 403-410.

71. Žic M., Ristić M., Musić S. The effect of temperature on the crystallization of α-Fe_2O_3 particles from dense β-FeOOH suspensions. *Materials Chemistry and Physics*. 2010. V. 120, № 1. P. 160-166.

72. Wei C., Nan Z. Effects of experimental conditions on one-dimensional single-crystal nanostructure of β-FeOOH. *Materials Chemistry and Physics*. 2011. V. 127, № 1-2. P. 220-226.

73. Cornell R. M. Preparation and Properties of Si Substituted Akaganéite (β-FeOOH). *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*. 1992. V. 155, № 5. P. 449-453.

74. Paterson E., Tait J. M. Nitrogen adsorption on synthetic akaganeite and its structural implications. *Clay Minerals*. 1977. V. 12, № 4. P. 345-352.

75. Bryant M. P., Wolin E. A., Wolin M. J., Wolfe R. S. Methanobacillus omelianskii, a symbiotic association of two species of bacteria. *Archiv für Mikrobiologie*. 1967. V. 59, № 1. P. 20-31.

76. Šarić A., Musić S., Nomura K., Popović S. Influence of Urotropin on the Precipitation of Iron Oxides from $FeCl_3$ Solutions. *Croatica chemica acta*. 1998. V. 71, № 4. P. 1019-1038.

77. Reeves N. J., Mann S. Influence of inorganic and organic additives on the tailored synthesis of iron oxides. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1991. V. 87, № 24. P. 3875-3880.

78. Ishikawa T., Isa R., Kandori K. et al. Influences of metal chlorides and sulfates on the formation of beta-FeOOH particles by aerial oxidation of $FeCl_2$ solutions. *Journal of the Electrochemical Society*. 2004. V. 151, № 11. P. B586.

79. Kanungo S. B. Adsorption of cations on hydrous oxides of iron: I. Interfacial behavior of amorphous FeOOH and β-FeOOH (akaganeite) in different electrolyte solutions. *Journal of colloid and interface science*. 1994. V. 162, № 1. P. 86-92.

80. Coey J. M. D. Magnetic properties of iron in soil iron oxides and clay minerals. Berlin. 1988. 466 p.

81. Murad E. Iron oxides and oxyhydroxides. *Mossbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry*. 1987. V. 2. P. 507-582.

82. Da Costa G. M., De Grave E., De Barker P. M. A., Vandenberghe R. E. Influence of nonstoichiometry and the presence of maghemite on the Mössbauer spectrum of magnetite. *Clays and Clay Minerals*. 1995. V. 43, № 6. P. 656-668.

83. De Grave E., Bowen L. H., Weed S. B. Mössbauer study of aluminum-substituted hematites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1982. V. 27, № 1. P. 98-108.

84. Murad E., Schwertmann U. The influence of aluminium substitution and crystallinity on the Mössbauer spectra of goethite. *Clay Minerals*. 1983. V. 18, № 3. P. 301-312.

85. Murad E.Iron in soils and clay minerals. Berlin. 1988. 350 p.

86. Dezsi I., Keszthelyi L., Kulgawczuk D. et al. Mössbauer Study of β-and δ-FeOOH and their Disintegration Products. *physica status solidi (b)*. 1967. V. 22, № 2. P. 617-629.

87. Kulgawczuk D. S., Obuszko Z., Szytula A. Susceptibility and Magnetization of Beta-and Delta-FeOOH. *Physica Status Solidi*, 1968. V. 26, № 1. P. K83-K89.

88. Chambaere D., De Grave E. On the Néel temperature of β-FeOOH: Structural dependence and its implications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.1984. V. 42, № 3. P. 263-268.

89. Chambaere D. G., De Grave E. On the influence of the dual iron co-ordination on the hyperfine field in βFeOOH. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 1984. V. 44, № 3. P. 349-352.

90. Szytula A., Balanda M., Dimitrijevi Ž. Neutron Diffraction Studies of β-FeOOH. *physica status solidi (a)*. 1970. V. 3, № 4. P. 1033-1037.

91. Yamamoto N., Shinjo T., Kiyama M. et al. Mössbauer Effect Study of α-FeOOH and β-FeOOH; Making Use of Oriented Particles. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1968. V. 25, № 5. P. 1267-1271.

92. Barrero C. A., García K. E., Morales A. L. et al. New analysis of the Mössbauer spectra of akaganeite. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006. V. 18, № 29. P. 6827.

93. Pollard R. J., Cardile C. M., Lewis D. G., Brown L. J. Characterization of FeOOH polymorphs and ferrihydrite using low-temperature, applied-field, Mössbauer spectroscopy. *Clay Miner*. 1992. V. 27, № 1. P. 57-71.

94. Chambaere D. G., De Grave E., Vanleerberghe R. L., Vandenberghe R. E. The electric field gradient at the iron sites in β FeOOH. *Hyperfine Interactions*.1984. V. 20, № 4. P. 249-262.

95. Chambaere D. G., Grave E. D. A study of the non-stoichiometrical halogen and water content of β-FeOOH. *Physica Status Solidi. A, Applied Research*. 1984. V. 83, № 1. P. 93-102.

96. Jović N., Cvjetićanin N., Babić-Stojić B. et al. Synthesis of hematite and iron oxyhydroxide nanocrystals by precipitation of Fe^{3+} ions inside oleic acid micelles. *Ceramics International*. 2013. V. 39, № 5. P. 5659-5665.

97. Rezel D., Genin J. M. R. The substitution of chloride ions to OH^--Ions in the akaganeite beta ferric oxyhydroxide studied by Mössbauer effect. *Hyperfine Interactions*. 1990. V. 57, № 1. P. 2067-2075.

98. Garcia K. E., de Estado Solido G., Barrero C. A. et al. Characterization of akaganeite synthesized in presence of Al^{3+}, Cr^{3+}, and Cu^{2+} ions and urea. *Materials Chemistry and Physics*. 2008. V. 112. P. 120-126.

99. Garcia K. E., Morales A. L., Barrero C. A. et al. Magnetic and crystal structure refinement in akaganeite nanoparticle. *Physica B: Condensed Matter*. 2004. V. 354, № 1-4. P. 187-190.

100. Johnston J. H., Logan N. E. A precise iron-57 Mössbauer spectroscopic study of iron (III) in the octahedral and channel sites of akaganéite (β-iron hydroxide oxide). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1979. V. 1. P. 13-16.

101. Yuan Z. Y., Ren T. Z., Su B. L. Surfactant mediated nanoparticle assembly of catalytic mesoporous crystalline iron oxide materials. *Catalysis Today*. 2004. V. 93. P. 743-750.

102. Jin W. H., Cao G. T., Sun J. Y. Hybrid supercapacitor based on MnO_2 and columned FeOOH using Li_2SO_4 electrolyte solution. *Journal of Power Sources*. 2008. V. 175, № 1. P. 686-691.

103. Cheng L., Li H. Q., Xia Y. Y. A hybrid nonaqueous electrochemical supercapacitor using nano-sized iron oxyhydroxide and activated carbon. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2006. V. 10, № 6. P. 405-410.

104. Wang C., Yang X., Zheng M., Xu Y. Synthesis of β-FeOOH nanorods adhered to pine-biomass carbon as a low-cost anode material for Li-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 794. P. 569-575.

105. Физическая энциклопедия: у 2 т. Т.2: М-Я/ гл.ред. А.М.Прохоров. Москва. 1994. 672 с.

106. Ladd M. F. C., Palmer R. A., Palmer R. A. Structure determination by X-ray crystallography. New York. 1977. 71p.

107. Трушин В. Н., Андреев П. В., Фаддеев М. А. Рентгеноский фазовый анализ поликристаллических материалов. Нижний Новгород. 2012. 89с.

108. Васильев Е.К. Качественный рентгенофазовый аналіз. Новосибирск. 1986. 195с.

109. Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра. Москва. 1966. 173 с.

110. Соболев А.В., Пресняков И.А. Магнетизм и основы мессбауэровской спектроскопии. Москва. 2011. 87 с.

111. Елисеев А.А. Функциональные наноматериалы. Москва. 2010. 452с.

112. Яцура М.М., Гасюк І.М., Гамарник А.М., Остафійчук Б.К. Фізика. Фізичні основи γ-резонансної спектроскопії. Івано-Ф ранківськ. 2012. 109с.

113. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. Москва. 1986. 360 с.

114. Грег С, Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Москва. 1984. 310 с.

115. Рощина Т. М. Адсорбционные явления и поверхность. *Соросовский образовательный журнал*. 1998. V. 2. P. 89-94.

116. Whalen J. W., Hu. P. C. Adsorption on low energy surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1978. V. 65, № 3. P. 460-467.

117. Prenzlow C. F., Beard H. R., Brundage R. S. Argon-ethylene layer formation on graphitized carbon black. *The Journal of Physical Chemistry*. 1969. V. 73, № 4. P. 969-978.

118. Storck S., Bretinger H., Maier W. F. Characterization of micro-and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Applied Catalysis A: General*. 1998. V. 174, № 1-2. P. 137-146.

119. Thompson P., Cox D. E., Hastings J. B. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3. *Journal of Applied Crystallography.*1987. V. 20, № 2. P. 79-83.

120. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б., Елкин В. В. Электрохимический імпеданс. Москва. 1991. 331 с.

121. Емельянова Ю. В., Морозова М. В., Михайловская З. А., Буянова Е. С. Импедансная спектроскопия: теория и применение. Екатеринбург. 2017. 156 с.

122. Шалминов Н.С. Фотокатализ. Москва. 1998. 333 с.

123. Замараев К. И., Пармон В. Н. Разработка молекулярных фотокаталитических систем для преобразования солнечной энергии: катализаторы для выделения водорода и кислорода из воды. *Успехи химии*. 1983. Т. 52, №. 9. С. 1433-1467.

124. Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*. 2000. V. 1, № 1. P. 1-21.

125. Савинов Е. Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха. *Соросовский образовательный журнал*. 2000. Т. 6, №. 11. С. 52-56.

126. Raja A. S., Rajendran S., Satyabama P. Inhibition of corrosion of carbon steel in well water by DL-phenylalanine-Zn^{2+} system. *Journal of chemistry.* 2013. V. *2013*. P. 1-8.

127. Горлов В. А., Нагорбина Л. А., Шильякова С. Е., Федосеев С. Д. Применение потенциодинамических кривых для оценки окислительновосстановительных свойств поверхности углеродных волокнистых адсорбентов. *Изв. АН СССР. Сер. Хим*. 1990. Т. 3. С. 713-717.

128. Allen J. B., Larry R. F. Electrochemical methods fundamentals and applications. New Jersey. 2001. 850 p.

129. Тарасевич М. Р., Сереженко Е. Д., Дрибинский А. В., Шулепов С. В. Потенциодинамические исследования на углеродных образцах с разной температурой обработки. *Электрохимия*. 1986. Т. 22, № 2. С. 188-192.

130. Xu Z., Liang J., Zhou L. Template-free hydrothermal synthesis of β-FeOOH nanorods and their catalytic activity in the degradation of methyl orange by a photo-Fenton-like process. *Open Journal of Inorganic Non-Metallic Materials*.2013. V. 3, № 4. P. 58-65.

131. Yun J., Yu R., Park S. et al. Tunable Red-Yellow coloration of β-FeOOH pigments by coating and controlling morphology. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 2017. V. 17, № 5. P. 3424-3429.

132. Frausto C. T., Avila-Garcia A. Zinc and Pyrrole-added Akaganeite ([Beta]-FeOOH) Films by Ultrasonic Spray Pyrolisis Assessed as Propane Sensors. *Sensors & Transducers*. 2012. V. 146, № 11. P. 170.

133. Knese K., Wartewig P., Michalk C., Fischer S. Mössbauer effect study of the B-FeOOH to α-Fe_2O_3 phase transformation. *Hyperfine Interactions*. 1994. V. 94, № 1. P. 1999-2004.

134. Howe A. T., Gallagher K. J. Mössbauer studies in the colloid system β-FeOOH–β-Fe_2O_3: structures and dehydration mechanism. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 1975. V. 71. P. 22-34.

135. Gonzalez-Calbet J. M., Franco M. A. A thermogravimetric and electron microscopy study of the decomposition of akaganeite. *Thermochimica acta*. 1982. V. 58, № 1. P. 45-51.

136. Chambaere D. G., De Grave E. The β-FeOOH to α-Fe_2O_3 phase transformation: Structural and magnetic phenomena. *Physics and Chemistry of Mineral*. 1985. V. 12, № 3. P. 176-184.

137. Nagai N., Hosoito N., Kiyama M. et al. The Thermal Decomposition Intermediate Product of P-FeO(OH). *In Ferrites. Proc. of the International Conference* (Japan, Sept.-Oct., 1980) Japan, 1980. P. 247-248.

138. Henry M., Jolivet J. P., Livage J. Aqueous chemistry of metal cations: hydrolysis, condensation and complexation. *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*. 1992. V. 77. P. 153-206.

139. Sham T. K., Hastings J. B., Perlman M. L. Structure and dynamic behavior of transition-metal ions in aqueous solution: an EXAFS study of electron-exchange reactions. *Journal of the American Chemical Society*. 1980. V. 102, № 18. P. 5904-5906.

140. Martin R. L., Hay P. J., Pratt L. R. Hydrolysis of ferric ion in water and conformational equilibrium. *The Journal of Physical Chemistry A*. 1998. V. 102, № 20. P. 3565-3573.

141. Kotsyubynsky V. O., Myronyuk I. F., Myronyuk L. I. et al. The effect of pH on the nucleation of titania by hydrolysis of $TiCl_4$: Der Einfluss des pH-Werts auf die Keimbildung von Titandioxid bei der Hydrolyse von $TiCl_4$. *Material wissens chaft undwerkst off technik*. 2016. V. 47, № 2-3. P. 288-294.

142. Boychuk V., Kotsyubynsky V., Bandura K. et al. The Mechanisms of Nickel-Iron Spinel Phase Nucleation in Aquous Solutions: Crystal Quasichemical Approach. *Physics and Chemistry of Solid State.* 2019. V. 20, № 2. P. 156-164.

143. Baes Jr C. F., Mesmer R. E. The Hydrolysis of Calions. *Ber. Bunsenges Phys Chem*, 1976. V. 81. P. 245-246.

144. Zhu K., Luo W., Zhu G. et al. Interface-Engineered $Ni(OH)_2$/β-FeOOH Electrocatalysts for Highly Efficient and Stable Oxygen Evolution Reaction. *Chemistry–An Asian Journal*. 2017. V. 12, № 20. P. 2720-2726.

145. Peternele W. S., Fuentes V. M., Fascineli M. L. et al. Experimental Investigation of the Coprecipitation Method: An Approach to Obtain Magnetite and Maghemite Nanoparticles with Improved Properties. *Journal of Nanomaterials*. 2014. V.94. P.1-10.

146. Rao X., Su X., Yang C. et al. From spindle-like β-FeOOH nanoparticles to α-Fe_2O_3 polyhedral crystals: shape evolution, growth mechanism and gas sensing property. *CrystEngComm*. 2013. V. 15, № 36. P. 7250-7256.

147. Chen Y. X., He L. H., Shang P. J. et al. Micro-sized and nano-sized Fe_3O_4 particles as anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Science & Technology*. 2011. V. 27, № 1. P. 41-45.

148. Cychosz K. A., Guillet-Nicolas R., García-Martínez J., Thommes M. Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials. *Chemical Society Reviews*. 2017. V. 46, № 2. P. 389-414.

149. Fagerlund G. Determination of specific surface by the BET method. *Matériaux et Construction*. 1973. V. 6, № 3. P. 239-245.

150. Oh S. J., Cook D. C., Townsend H. E. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. *Hyperfine interactions*. 1998. V. 112, № 1. P. 59-66.

151. Tufo A. E., García K. E., Barrero C. A., Sileo E. E. Structural and hyperfine properties of Mn and Co-incorporated akaganeites. *Hyperfine Interactions*. 2014. V. 224, № 1. P. 239-250.

152. Вонсовський С. В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиков. Москва. 1971. 1032с.

153. Takagi J., Ozaki M., Shigemasa K., Mizoguchi T. Chlorine occupancy dependence of crystal structure of pure β-phase of iron-oxyhydroxide. *Materials transactions*. 2010. V. 51, № 7. P. 1330-1339.

154. Knobel M., Nunes W. C., Socolovsky L. M. et al. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2008. V. 8, № 6. P. 2836-2857.

155. Roca A. G., Morales M. P., O'Grady K., Serna C. J. Structural and magnetic properties of uniform magnetite nanoparticles prepared by high temperature decomposition of organic precursors. *Nanotechnology.* 2006. V. 17, № 11. P. 2783.

156. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Москва. 1976. Т.1. 353 с.

157. Usov N. A., Nesmeyanov M. S., Tarasov V. P. Magnetic vortices as efficient nano heaters in magnetic nanoparticle hyperthermia. *Scientific reports*. 2018. V. 8, № 1. P. 1-9.

158. Губин С. П., Кокшаров Ю. А., Хомутов Г. Б., Юрков Г. Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. *Успехи химии*. 2005. V. 74, № 6. P. 539-574.

159. Nikiforov V. N., Oksengendler B. L., Ignatenko A. N.,Irkhin V. Y. Coreshell approach to magnetite nanoparticles: finite size and covering effects. 2012. *arXiv preprint arXiv*:1206.6985.

160. Iliushin I., Afremov L. Blocking Temperature and Hysteresis Characteristics of Nanoparticles of Oxidated Magnetite. In *Recent Advances in Rock Magnetism, Environmental Magnetism and Paleomagnetism* (Kazan, Russia, October, 2019). Kazan P.195-203.

161. Kechrakos D., Trohidou K. N., Vasilakaki M. Magnetic properties of dense nanoparticle arrays with core/shell morphology. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. V. 316, № 2. P. e291-e294.

162. Kotsyubynsky V., Moklyak V., Hrubiak A. Synthesis and Mossbauer studies of mesoporous γ-Fe_2O_3. *Materials Science-Poland*. 2014. V. 32, № 3. P. 481-486.

163. Dormann J.L, Bessais L., Fiorani D. A dynamic study of small interacting particles: superparamagnetic model and spin-glass laws. *Journal of Physics C: SolidState Physics.*1988. V. 21. P. 2015-2034.

164. Steen M., Hansen M. F. Superparamagnetic Particles. The Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. 2007. P. 2159-2176.

165. Predoi D., Kuncser V., Filoti G. Magnetic behaviour of maghemite nanoparticles studied by Mössbauer spectroscopy. *Romanian Reports in Physics*. 2004. V. 56, № 3. P. 373-378.

166. Hosseinpour A., Sadeghi H., Morisako A. Simulation of DC-hopping conduction in spinel ferrites using free electron gas model. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007. V. 316, № 2. P. e283-e286.

167. Lorenz B., Ihle D. Calculation of the electrical conductivity above and below the Verwey transition in magnetite. *Physica status solidi (b)*. 1975. V. 69, № 2. P. 451-457.

168. Radoń A., Łukowiec D., Kremzer M. et al. Electrical conduction mechanism and dielectric properties of spherical shaped Fe_3O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Materials*. 2018. V. 11, № 5. P. 735.

169. Sertkol M., Köseoğlu Y., Baykal A. et al. Synthesis and magnetic characterization of $Zn_{0,7}Ni_{0,3}Fe_2O_4$ nanoparticles via microwave-assisted combustion route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010. V. 322, № 7. P. 866-871.

170. Ponpandian N., Balaya P., Narayanasamy A. Electrical conductivity and dielectric behaviour of nanocrystalline $NiFe_2O_4$ spinel. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002. V. 14, № 12. P. 3221.

171. Popov I. I., Nigmatullin R. R., Khamzin A. A., Lounev I. V. Conductivity in disordered structures: Verification of the generalized Jonscher's law on experimental data. *Journal of Applied Physics*. 2012. V. 112, № 9. P. 094107.

172. Macdonald J. R. Comparison of the universal dynamic response power-law fitting model for conducting systems with superior alternative models. *Solid State Ionics*. 2000. V. 133, № 1-2. P. 79-97.

173. Dyre J. C., Schrøder T. B. Universality of ac conduction in disordered solids. *Reviews of Modern Physics*. 2000. V. 72, № 3. P. 873-892.

174. Mandal S. K., Singh S., Dey P. et al. Temperature and frequency dependence of AC electrical properties of Zn and Ni doped $CoFe_2O_4$ nanocrystals. *Philosophical Magazine.* 2017. V. 97, № 19. P. 1628-1645.

175. Singh D. P., Shahi K., Kar K. K. Superlinear frequency dependence of AC conductivity and its scaling behavior in xAgI-(1−x)$AgPO_3$ glass superionic conductors. *Solid State Ionics*. 2016. V. 287. P. 89-96.

176. Lunkenheimer P., Loidl A. Response of disordered matter to electromagnetic fields. *Physical review letters*. 2003. V. 91, № 20. P. 207601-1 -207601-2.

177. Avogadro A., Tabak F., Corti M., Borsa F. B 11 spin-lattice relaxation and disorder modes in ionic glassy conductors $(AgI)_x(Ag_2O_nB_2O_3)_{1-x}$. *Physical Review B.* 1990. V. 41, № 10. P. 6137-6144.

178. Almond D. P., Duncan G. K., West A. R. The determination of hopping rates and carrier concentrations in ionic conductors by a new analysis of ac conductivity. *Solid State Ionics*. 1983. V. 8, № 2. P. 159-164.

179. Tiwari J. P., Shahi K. Super-linear frequency dependence of ac conductivity of disordered Ag_2S–Sb_2S_3 at cryogenic temperatures. *Philosophical Magazine*. 2007. V. 87, № 29. P. 4475-4500.

180. Cheruku R., Govindaraj G., Vijayan L. Super-linear frequency dependence of AC conductivity in nanocrystalline lithium ferrite. *Materials Chemistry and Physics*. 2014. V. 146, № 3. P. 389-398.

181. Nowick A. S., Lim B. S., Vaysleyb A. V. Nature of the ac conductivity of ionically conducting crystals and glasses. *Journal of non-crystalline solids*. 1994. V. 172. P. 1243-1251.

182. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical studies of free and bound excitonic states in GaSb evidence for deep complexes. *Phys. Status Solidi*. 1966. V. *15*. P. 627-637.

183. Leland J. K., Bard A. J. Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs. *Journal of Physical Chemistry*. 1987. V. 91, № 19. P. 5076-5083.

184. El Ghandoor H., Zidan H. M., Khalil M. M., Ismail M. I. M. Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2012. V. 7, № 6. P. 5734-5745.

185. Mohanraj K., Sivakumar G. Synthesis of γ-Fe_2O_3, Fe_3O_4 and copper doped Fe_3O_4 nanoparticles by sonochemical method. *Sains Malaysiana*. 2017. V. 46, № 10. P. 1935-1942.

186. Wang M., Gao Q., Zhang M. et al. In-situ formation of durable akaganeite (β-FeOOH) nanorods on sulfonate-modified poly (ethylene terephthalate) fabric for dual-functional wastewater treatment. *Journal of hazardous materials*. 2020. V. 386. P. 121647.

187. Chowdhury M., Ntiribinyange M., Nyamayaro K., Fester V. Photocatalytic activities of ultra-small β-FeOOH and TiO_2 heterojunction structure under simulated solar irradiation. *Materials Research Bulletin*. 2015. V. 68. P. 133-141.

188. Xiao F., Li W., Fang L., Wang D. Synthesis of akageneite (beta-FeOOH)/reduced graphene oxide nanocomposites for oxidative decomposition of 2-chlorophenol by Fenton-like reaction. *Journal of hazardous materials*. 2016. V. 308. P. 11-20.

189. Radoń A., Drygała A., Hawełek Ł., Łukowiec D. Structure and optical properties of Fe_3O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method with different organic modifiers. *Materials Characterization*. 2017. V. 131. P. 148-156.

190. ur Rahman O., Mohapatra S. C., Ahmad S. Fe_3O_4 inverse spinal super paramagnetic nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 132, № 1. P. 196-202.

191. Manikandan A., Vijaya J. J., Mary J. A. et al. Structural, optical and magnetic properties of Fe_3O_4 nanoparticles prepared by a facile microwave combustion method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. V. 20, № 4. P. 2077-2085.

192. Sadat M. E., Kaveh Baghbador M., Dunn A. W. et al. Photoluminescence and photothermal effect of Fe_3O_4 nanoparticles for medical imaging and therapy. *Applied Physics Letters*. 2014. V. 105, № 9. P. 091903-1–091903-5.

193. Gaikwad R. S., Chae S. Y., Mane R. S. et al. Cobalt ferrite nanocrystallites for sustainable hydrogen production application. *International Journal of Electrochemistry*. 2011. V. 2011. P. 1-6.

194. Семенцов Ю. И., Мележик А. В., Пятковский М. Л. и др. Свойства композиционных материалов фторопласт-многостенные УНТ. *In Proc. IX Inter. Conf. of Hydrogen Mat. Science@ Chemistry of Carbon Nanomaterials–ICHMS* (Севастополь, Крим, Україна 5-11 вересня 2005). Севастополь, 2005. P. 466-468.

195. Nguyen T., Boudard M., Carmezim M. J., Montemor M. F. Layered $Ni(OH)_2$-$Co(OH)_2$ films prepared by electrodeposition as charge storage electrodes for hybrid supercapacitors. *Scientific reports*. 2017. V. 7, № 1. P. 1-10.

196. Li B. B., Liang Y. Q., Yang X. J. et al. MoO_2–CoO coupled with a macroporous carbon hybrid electrocatalyst for highly efficient oxygen evolution. *Nanoscale*. 2015. V. 7, № 40. P. 16704-16714.

197. Коцюбинський В.О., Регуш Л.В., Мокляк В.В. та ін. Структурні, магнітні та електричні властивості ультрадисперсної літій-залізної шпінелі синтезованої методом іонного обміну. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2014. V. 15, №1. P. 74-80.

198. Agami W. R., Ashmawy M. A., Sattar A. A. Structural, IR, and magnetic studies of annealed Li-ferrite nanoparticles. *Journal of materials engineering and performance*. 2014. V. 23, № 2. P. 604-610.

199. De Picciotto L. A., Thackeray M. M. Lithium insertion into the spinel $LiFe_5O_8$. *Materials research bulletin*. 1986. V. 21, № 5. P. 583-592.

200. Oak H. N., Baek K. S., Yu K. S. Mössbauer study of $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1998. V. 10, № 5. P. 1131-1136.

201. Yang H., Wang Z., Zhao M. et al. A study of the magnetic properties of nanocrystalline $LiFe_5O_8$ and $Li_{0.5}Fe_{2.3}Cr_{0.2}O_4$ particles. *Materials chemistry and physics*. 1997. V. 48, № 1. P. 60-63.

202. Башкиров Ш.Ш., Ивойлов Н.Г., Романов Е.С., Кирменский А.П. Конверсионные мессбауеровские исследования эпитаксиальных пленок смешанных ферритов – гранатов. *ФТТ*. 1982. Т. 24, №9. С. 2641- 2647.

203. Gilleo M.A. Ferromsgnetic insulators: garnets- ferromagnetic materials. New Jersey. 1989. V.2. 592 p.

204. Petrera M., Gennaro A., Burriesci N. Mössbauer study of Mn-Zn spinel ferrites prepared by a wet chemical method. *Journal of Materials Science*. 1982. V. 17, № 2. P. 429-437.

205. Daniels J. M., Rosencwaig A. Mössbauer study of the Ni–Zn ferrite system. *Canadian Journal of Physics*. 1970. V. 48, № 4. P. 381-396.

206. Sohn R. S. T. M., Macedo A. A. M., Costa M. M. et al. . Studies of the structural and electrical properties of lithium ferrite ($LiFe_5O_8$). *Physica Scripta*. 2010. V. 82, № 5. P. 055702.

207. Regush L.V., Kotsyubynsky V.O. Perspective cathode materials of lithium power source based on the lithium orthoferrite. *International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN- XIV)*: material of conf. (Yaremche, 10-25 May 2013). Yaremche, 2013. P. 576.

208. Mansour S. F. Frequency and composition dependence on the dielectric properties for Mg-Zn ferrite. *Egypt. J. Solids*. 2005. V. 28, № 2. P. 263-273.

209. Kotsyubynsky V.O., Hrubiak A.B., Moklyak V.V., Mohnatska L.V., Fedorchenko S.V. Synthesis and Properties of Mesoporous Maghemite. *Acta Physica Polonica A.* 2018. V. 133. P. 1035–1037.

210. Musić S., Vertes A., Simmons G. W. et al. Mössbauer spectroscopic study of the formation of Fe (III) oxyhydroxides and oxides by hydrolysis of aqueous Fe (III) salt solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1982. V. 85, № 1. P. 256-266.

211. Primera J., Hasmy A., Woignier T. Numerical study of pore sizes distribution in gels. *Journal of sol-gel science and technology*. 2003. V. 26, № 1. P. 671-675.

212. Mokhnatska L.V., Kotsyubynsky V.O., Hrubiak A.B. et al. β - FeOOH: the influence of synthesis conditions on the morphological, magnetic and electrochemical properties. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2018. V. 10, № 3. P. 03029.

213. Mokhnatska L.V., Kotsyubynsky V.O., Hrubiak A.B Promising Electrode Material Based on Iron Oxide Hydroxide β-FeOOH. *International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI)*: material of conf. (Yaremche, 15-20 May 2017). Yaremche, 2017. P. 82.

214. Karnaukhov A. P. Adsorption. Texture of Dispersed and Porous Materials. Novosibirsk. 1999. 276 p.

215. Thommes M., Cychosz K. A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption*. 2014. V. *20*, № 2- 3. P. 233-250.

216. Lowell S., Shields J. E., Thomas M. A., Thommes M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density.Berlin. 2004. 338 p.

217. Galarneau A., Villemot F., Rodriguez J. et al. Validity of the t-plot method to assess microporosity in hierarchical micro/mesoporous materials. *Langmuir*. 2014. V. 30, № 44. P. 13266-13274.

218. Al-Jammal N., Abdullah T. A., Juzsakova T. et al. Functionalized carbon nanotubes for hydrocarbon removal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. V. 8, № 2. P. 103570-1 – 103570-35.

219. Kukovecz Á., Kozma G., Kónya Z. M. Springer handbook of nanomaterials. Berlin. 2013. 1181 p.

220. Kupgan G., Liyana-Arachchi T. P., Colina C. M. NLDFT pore size distribution in amorphous microporous materials. *Langmuir*.2017. V. 33, № 42. P. 11138-11145.

221. Zhang L. Y., Feng J., Xue D. S. An investigation of thermal decomposition of β-FeOOH nanowire arrays assembled in AAO templates. *Materials Letters*. 2007. V. 61, № 6. P. 1363-1367.

222. Kotsyubynsky V., Ostafiychuk B., Moklyak V., Hrubiak A. Synthesis, characterization and electrochemical properties of mesoporous maghemite γ-Fe_2O_3. In *Solid State Phenomena*. 2015. V. 230. P. 120-126.

223. Jelle A. A., Hmadeh M., O'Brien P. G. et al. Photocatalytic properties of all four polymorphs of nanostructured iron oxyhydroxides. *ChemNanoMat*. 2016. V. 2, № 11. P. 1047-1054.

224. Brus L. E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. *The Journal of chemical physics*. 1983. V. 79, № 11. P. 5566-5571.

225. Khan W., Naqvi A. H., Gupta M. et al. Small polaron hopping conduction mechanism in Fe doped $LaMnO_3$. *The Journal of chemical physics*. 2011. V. 135, № 5. P. 054501-1–054501-6.

226. Geneste G., Amadon B., Torrent M., Dezanneau G. DFT+ U study of self-trapping, trapping, and mobility of oxygen-type hole polarons in barium stannate. *Physical Review B*. 2017. V. 96, № 13. P. 134123.

227. Halcrow M. A. The effect of ligand design on metal ion spin state—lessons from spin crossover complexes. *Crystals*. 2016. V. 6, № 5. P. 58-78.

228. Hu J., Li S., Chu J., Niu S., Wang J. Understanding the phase-induced electrocatalytic oxygen evolution reaction activity on FeOOH nanostructures. *ACS Catalysis*. 2019. V. 9, № 12. P. 10705-10711.

229. Mohnatska L.V., Hrubiak A.B., Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V. Ultrafine β-FeOOH: Synthesis, Optical and Magnetic Properties. *The 7th conference on functional and nanostructured materials (FNMA'17), The 7th international conference of physics of disordered systems (PDS'17)*: material of conf. (Lviv & Yaremche, 25-29 September 2017). Lviv & Yaremche, 2017. P. 105.

230. Fox M. A., Dulay M. T. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical reviews*. 1993. V. 93, № 1. P. 341-357.

231. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. TiO_2 photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese journal of applied physics*. 2005. V. 44, № 12R. P. 8269.

232. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*. 2003. V. 48, № 5-8. P. 53-229.

233. Luu C. L., Nguyen Q. T., Ho S. T. Synthesis and characterization of Fe-doped TiO_2 photocatalyst by the sol–gel method. *Advances in natural sciences: nanoscience and nanotechnology*. 2010. V. 1, № 1. P. 015008.

234. Ganesh I., Kumar P. P., Gupta A. K. et al. . Preparation and characterization of Fe-doped TiO_2 powders for solar light response and photocatalytic applications. *Processing and application of ceramics*. 2012. V. 6, № 1. P. 21-36.

235. Fatimah I., Sumarlan I., Alawiyah T. Fe (III)/TiO_2-montmorillonite photocatalyst in photo-Fenton-like degradation of methylene blue. *International Journal of Chemical Engineering*. 2015. V. 2015. P. 1-9.

236. Ramamurthy, V. Controlling photochemical reactions via confinement: zeolites. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000. V. 1, № 2. P. 145-166.

237. Mizushima K., Tanaka M., Asai A. et al. Impurity levels of iron-group ions in TiO_2 (II). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1979. V. 40, № 12. P. 1129-1140.

238. Pan X., Yang M. Q., Fu X. et al. Defective TiO_2 with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale*. 2013. V. 5, № 9. P. 3601-3614.

239. Forro L., Chauvet O., Emin D. et al. High mobility n-type charge carriers in large single crystals of anatase (TiO_2). *Journal of Applied Physics*. 1994. V. 75, № 1. P. 633-635.

240. Wu Z., Xue Y., Zou Z. et al. Single-crystalline titanium dioxide hollow tetragonal nanocones with large exposed (101) facets for excellent photocatalysis. *Journal of colloid and interface science*. 2017. V. 490. P. 420-429.

241. Zavala M. Á. L., Morales S. A. L., Ávila-Santos M. Synthesis of stable TiO_2 nanotubes: effect of hydrothermal treatment, acid washing and annealing temperature. *Heliyon*. 2017. V. 3, № 11. P. 1-18.

242. Груб'як А.Б., Коцюбинський В.О., Мохнацька Л.В. та ін. Синтез, структура та електрохімічні властивості ультрадисперсного аморфного β-FeOOH. *Хімія, фізика та технологія поверхні.* 2016. V. 7, № 3. P. 300-308.

243. Revo S., Alekseev A., Ivanenko E. et al. Structure, tribotechnical, and thermophysical characteristics of the fluoroplastic carbonnanotubes material. *Nanoscale research letters*. 2014. V. 9, № 1. P. 1-4.

244. Kotsyubynsky V.O., A. Hrubiak A.B., Moklyak V.V., Mokhnatska L.V., Fedorchenko S.V. Nanostructured γ-Fe_2O_3: Correlation between Physical Characteristic and Synthesis Conditions. International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2017*)*: material of conf. (Lviv, 19 May – 2 June 2017). Lviv Lviv Polytechnic Publishing House, 2017 P. 204.

245. Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V., Hrubiak A.B., Mohnatska L.V**.**, Gasyuk M.I. The effect of precursors concentration on the structure and micromagnetic properties

of ultrafine iron oxides obtained by sol-gel route. *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University.* 2016. V. 3, № 1. P. 38-45

246. Bassi P. S., Randhawa B. S., Jamwal H. S. Mössbauer study of the thermal decomposition of iron (III) citrate pentahydrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1984. V. 29, № 3. P. 439-444.

247. Buchanan D. N. E. Mössbauer spectroscopy of radiolytic and photolytic effects on ferric citrate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1970. V. 32, № 11. P. 3531-3533.

248. Bernal J. D., Dasgupta D. R., Mackay A. L. The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships. *Clay miner. bull*. 1958. V. 4, № 21. P. 15-30.

249. Kuzmann E., Nagy S., Vértes A. Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2003. V. 75, № 6. P. 801-858.

250. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В., Мохнацька Л.В. Електрохімічні властивості нанодисперсного оксиду заліза у водних електролітах. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2016. V. 17, № 4. P. 493-497., Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В.,

251. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В., Мохнацька Л.В. Електрохімічні властивості мезопористого γ-Fe_2O_3, синтезованого цитратним золь-гель методом. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2016. V. 8, № 1. P. 01004-1-01004-5.

ДОДАТКИ

Перелік публікацій за темою дисертації

1. Коцюбинський В.О., **Регуш Л.В**., Мокляк В.В. та ін. Структурні, магнітні та електричні властивості ультрадисперсної літій-залізної шпінелі синтезованої методом іонного обміну. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2014. V. 15, №1. P. 74-80.

2. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В., **Мохнацька Л.В.** Електрохімічні властивості нанодисперсного оксиду заліза у водних електролітах. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2016. V. 17, № 4. P. 493-497.

3. Груб'як А.Б., Коцюбинський В.О., **Мохнацька Л.В.** та ін. Синтез, структура та електрохімічні властивості ультрадисперсного аморфного β-FeOOH. *Хімія, фізика та технологія поверхні.* 2016. V. 7, № 3. P. 300-308.

4. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В., **Мохнацька Л.В.** Електрохімічні властивості мезопористого γ-Fe_2O_3, синтезованого цитратним золь-гель методом. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2016. V. 8, № 1. P. 01004-1-01004-5.

5. Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V., Hrubiak A.B., **Mohnatska L.V.**, Gasyuk M.I. The effect of precursors concentration on the structure and micromagnetic properties of ultrafine iron oxides obtained by sol-gel route. *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University.* 2016. V. 3, № 1. P. 38-45.

6. **Mokhnatska L.V.**, Kotsyubynsky V.O., Hrubiak A.B. et al. β - FeOOH: the influence of synthesis conditions on the morphological, magnetic and electrochemical properties. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2018. V. 10, № 3. P. 03029.

7. Kotsyubynsky V.O., Hrubiak A.B., Moklyak V.V., **Mohnatska L.V.**, Fedorchenko S.V. Synthesis and Properties of Mesoporous Maghemite. *Acta Physica Polonica A.* 2018. V. 133. P. 1035–1037.

8. **Regush L.V.**, Kotsyubynsky V.O. Perspective cathode materials of lithium power source based on the lithium orthoferrite. *International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN- XIV)*: material of conf. (Yaremche, 10-25 May 2013). Yaremche, 2013 P. 576.

9. Kotsyubynsky V.O., A. Hrubiak A.B., Moklyak V.V., **Mokhnatska L.V.**, Fedorchenko S.V. Nanostructured γ-Fe_2O_3: Correlation between Physical Characteristic and Synthesis Conditions. International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2017*)*: material of conf. (Lviv, 19 May – 2 June 2017). Lviv, 2017 P. 204.

10. **Mokhnatska L.V.**, Kotsyubynsky V.O., Hrubiak A.B. Promising Electrode Material Based on Iron Oxide Hydroxide β-FeOOH. *International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI)*: material of conf. (Yaremche, 15-20 May 2017). Yaremche, 2017. P. 82.

11. **Mohnatska L.V.**, Hrubiak A.B., Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V. Ultrafine β-FeOOH: Synthesis, Optical and Magnetic Properties. *The 7th conference on functional and nanostructured materials (FNMA'17), The 7th international conference of physics of disordered systems (PDS'17)*: material of conf. (Lviv & Yaremche, 25-29 September 2017). Lviv & Yaremche, 2017. P. 105.

Відомості про апробацію результатів дисертації

- Nanosystems (ICPTTFN- XIV) (Yaremche, Ukraine, 2013);
- International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2017) (Lviv, Ukraine, 2017);
- XVI International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI): material of conf. (Yaremche, Ukraine, 2017),
- The 7th conference on functional and nanostructured materials (FNMA'17), The 7th international conference of physics of disordered systems (PDS'17). (Lviv & Yaremche, Ukraine, 2017).