

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

На правах рукопису

ГРУБ'ЯК АНДРІЙ БОГДАНОВИЧ

УДК 537.9: 544.636/.638: 620.93

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
НАНОДИСПЕРСНОГО МАГЕМІТУ**

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

**Дисертація
на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук**

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

Івано-Франківськ – 2015

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	4
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1 ОКСИДИ ЗАЛІЗА: СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	11
1.1 Класифікація і фізичні властивості оксидів заліза	11
1.2 Кристалічна структура оксидів заліза	13
1.2.1 Кристалічна структура гематиту	15
1.2.2 Структура і властивості магеміту	17
1.2.3 Структура та магнітні властивості магнетиту	19
1.3 Методи синтезу нанодисперсних оксидів заліза	20
1.3.1 Хімічне осадження	21
1.3.2 Термічний розклад	23
1.3.3 Сольвотермальний синтез	25
1.3.4 Синтез у мікроемульсіях	30
1.3.5 Золь-гель синтез	31
1.4 Застосування оксидів заліза в якості електродних матеріалів електрохімічних джерел енергії	32
1.5 Літієві джерела струму на основі наноструктурованих окси- дів заліза	34
1.5.1 Електродні матеріали на основі гематиту	35
1.5.2 Електродні матеріали на основі магеміту	37
1.6. Оксиди заліза як електродний матеріал для суперконден- саторів	40
Висновки до розділу 1	41
 РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	 45
2.1 Особливості застосування методу рентгеноструктурного аналізу для дослідження ультрадисперсних матеріалів	45
2.2.1 Мікроструктурний аналіз	46
2.1.2 Метод Рітвелда	50
2.2 Вивчення магнітної мікроструктури ультрадисперсних та нанопористих оксидів заліза методом месбауерівської спек- роскопії	53
2.3 Особливості застосування методу оптичної спектроскопії для дослідження електронної структури ультрадисперсних ма- теріалів	56
2.4 Методи спектроскопічного дослідження комплексних сполук заліза	58
2.5 Адсорційна порометрія як метод вивчення морфологічних особливостей ультрадисперсних та нанопористих оксидів заліза	61
2.6 Методи дослідження електрохімічних властивостей ультра- дисперсних та нанопористих залізовмісних матеріалів	63
Висновки до розділу 2	64

РОЗДІЛ 3 СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО МАГЕМІТУ МОДИФІКОВАНИМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬЦИТРАТНИМ МЕТОДОМ	66
3.1 Дослідження кінетики процесів що відбуваються на етапах гідролізу та нуклеації золь-гель-процесу	66
3.1.1 Прооцес гідролізу та нуклеації неорганічних солей заліза Fe ³⁺	67
3.1.2 Механізм впливу лимонної кислоти на процеси гідролізу нуклеації оксидів заліза	71
3.1.3 Вплив цитрат аніонів на структурні та морфологічні соособливості оксидів та гідроксидів заліза	72
3.1.4 Цитрат заліза - структура та властивості	74
3.2 Спектроскопічні дослідження розчинів цитратів заліза	77
3.3 Застосування золь-гель цитратного методу для отримання мезопористого магеміту	84
3.4. Структурні та морфологічні характеристики магеміту сис- теми 1 синтезованого золь-гель цитратним методом	86
3.5. Магнітна мікроструктура мезопористого магеміту системи 1, отриманого цитратним методом	96
3.6 Вивчення впливу дефектності структури мезопористого ма- геміту системи 1 на ширину забороненої зони методом оптичної спектроскопії	100
3.7 Структурні, морфологічні характеристики та магнітна мік- роструктура магеміту системи 2, отриманого цитратним ме- тодом	105
Висновки до розділу 3	106
 РОЗДІЛ 4 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕЗОПОРИСТОГО МАГЕМІТУ ОТРИМАНОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ЦИТРАТНИМ МЕТОДОМ	 112
4.1 Електрохімічна поведінка мезопористого магеміту в водних електролітах	112
4.2 Катодні матеріали літєвих джерел струму на основі мезо- пористого γ -Fe ₂ O ₃	116
4.3 Кінетичні характеристики процесі розряду ЛДС з катодом на основі мезопористого магеміту	126
4.4. Дослідження катодних матеріалів на основі системи мезо- пористого магеміту методом циклічної вольтамперометрії	132
Висновки до розділу 4	133
ВИСНОВКИ	137
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	139

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ПАР** –поверхнево-активна речовина
- ОКР** - область когерентного розсіювання
- ЛДС** - літійове джерело струму
- БЕТ** - теорія Брунауера-Еммета-Теллера
- БДХ** – теорія Барета-Джойнера-Халенді
- ТГ** – термогравіметрія
- ЦВА** – циклічна вольтамперометрія
- ДТА** – диференціальний термічний аналіз
- РФА** - рентгенофазовий аналіз
- СЕМ** - скануючий електронний мікроскоп
- ІС** – імпедансна спектроскопія
- МС** - месбауерівська спектроскопія
- КМ** – катодний матеріал
- ПЕХ** – питомі енергетичні характеристики

Вступ

Актуальність теми

Із розвитком нанотехнологій магеміт ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) знаходить нові варіанти практичного застосування в різних галузях медицини, науки та промисловості, зокрема, в якості каталізатора хімічних реакцій, фотоактивної речовини, електродного матеріалу електрохімічних джерел живлення, транспортного агента для доставки ліків, контрасту для магніто-резонансної томографії, активного компонента магнітних рідин. Крім того, з'являються й нові галузі застосування нанорозмірного магеміту, що пов'язано з його розмірчутливими властивостями, такими як: суперпара- і суперферромагнетизм, великі значення коерцитивної сила та магнітної сприйнятливості, низька температура Кюрі, порівняно з об'ємними матеріалами того ж складу. При цьому ефективне застосування матеріалу в тій чи іншій галузі визначається, в першу чергу, його морфологічними особливостями. Важливими також залишаються питання особливостей кристалічної й магнітної мікроструктур матеріалу та стану поверхні. Таким чином, актуальним стає питання вибору науково-обґрунтованих методів отримання нанорозмірного та нанодисперсного магеміту, оскільки відкриваються можливості синтезу матеріалу з наперед заданими властивостями.

Ефективним способом отримання нанодисперсного магеміту є золь-гель метод, який дозволяє контролювати й цілеспрямовано змінювати розмір частинок та морфологію матеріалу. Отримання магеміту золь-гель методом є універсальною технологією, яка дозволяє формувати різноманітні структури при кімнатних температурах, контролювати процес синтезу, забезпечувати однорідність синтезованих систем. При цьому структура й фазовий склад синтезованих матеріалів визначаються типом прекурсорів, їх співвідношенням, початковими умовами синтезу та значенням рН реакційного середовища. Вплив цих факторів на процеси зародкоутворення нової фази при утворенні золю та оляційно-оксоляційну взаємодію гідрокомплексів з ближнім оточенням при побудові тримірної сітки гелю дає можливість уже на стадії одержання матеріалу, змінюючи умови синтезу, цілеспрямовано впливати на фазовий склад та структуру кінцевого продукту. Уміння керувати цими процесами дозволяє отримати матеріал із наперед заданими характеристиками, адаптованими для конкретної сфери застосування.

Можливість синтезу магеміту з певним набором фізико-хімічних параметрів відкриває перспективи його використання в якості електродного матеріалу літійових джерел струму (ЛДС). Як очікується, електродний матеріал на

основі магеміту володітиме високою ємністю та екологічністю. Труднощі, які виникають при цьому, пов'язані, в першу чергу, із необоротними фазовими переходами матеріалу при впровадженні літію, малим значенням коефіцієнта дифузії іонів Li^+ , утворенням пасивуючої плівки на поверхні електрода та значними змінами структури матеріалу при інтеркаляції, що спричиняє механічне руйнування електрода. Використання нанодисперсного магеміту є ефективним шляхом вирішення цих проблем. Основними напрямками дослідження нанодисперсного магеміту як катодного матеріалу є встановлення умов стабільності кристалічної ґратки й позицій локалізації катіонів Li^+ при інтеркаляції та вивчення умов впливу величини площі питомої поверхні й розміру частинок на перебіг процесу розряду електрохімічної комірки. Особливий інтерес викликає можливість застосування у якості катодного матеріалу ЛДС мезопористого магеміту, оскільки морфологія такого матеріалу дозволяє максимально заповнити позиції, придатні для локалізації іонів Li^+ , що передбачатиме кореляцію між величиною питомої площі поверхні катодного матеріалу та ємнісними характеристиками ЛДС. Водночас, золь-гель варіант отримання мезопористого магеміту є універсальним у плані можливості керування морфологією та розміром частинок шляхом підбору технологічних режимів синтезу та обробки. Встановлення загальних закономірностей впливу умов синтезу на особливості кристалічної структури, морфологію, розмір частинок і стан поверхні мезопористого магеміту та ефективність застосування даного матеріалу в якості основи катодної композиції ЛДС є актуальним завданням, що лежить в основі даної дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами

Дисертація виконана в рамках досліджень, пов'язаних з науковою тематикою Міністерства освіти і науки України («Синтез, структура та електрохімічні властивості поліфункціональних наноматеріалів на основі оксидів заліза», №0112U001659 і «Синтез та дослідження структурних, магнітних і фотокаталітичних властивостей нанодисперсних оксидів заліза», №0111U009154), програми досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій», а також проекту фонду CRDF («Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення енергії», UKX2-9200-IF-08).

Об'єкт дослідження – проблематика отримання нанодисперсного магеміту з можливістю контролю фазового складу, морфології, стану поверхні, кристалічної та магнітної структур для застосування синтезованих ма-

теріалів у якості основи катодної композиції електрохімічних джерел живлення.

Предмет дослідження – взаємозв'язок між умовами синтезу, структурними, морфологічними, магнітними характеристиками нанодисперсного магеміту та електрохімічними властивостями джерел живлення з катодом на основі синтезованих систем.

Мета роботи – встановлення взаємозв'язку між умовами синтезу нанодисперсного магеміту і структурними, морфологічними, магнітними характеристиками, та з'ясування особливостей перебігу електрохімічних процесів у джерелах живлення з катодом на основі синтезованих матеріалів.

Завдання роботи

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні наукові завдання:

- синтезувати нанодисперсний магеміт цитратним золь-гель методом;
- дослідити вплив умов отримання на кристалічну й магнітну структури, морфологію, розмір частинок, стан поверхні та оптичні властивості матеріалів;
- дослідити процеси комплексоутворення та оляційно-оксоляційної взаємодії гідрокомплексів цитрату заліза на першому етапі цитратного золь-гель синтезу;
- виготовити макети ЛДС з катодами на основі синтезованих матеріалів;
- дослідити механізми інтеркаляції іонів Li^+ в катодний матеріал при розряді джерела струму методами імпедансної спектроскопії, вольтамперометрії та хронопотенціометрії;
- на основі аналізу результатів досліджень оптимізувати технологічні умови отримання нанодисперсного магеміту модифікованим цитратним золь-гель методом.
-

Методи дослідження. У роботі використано комплекс методів, який включає X-променевиий аналіз, месбауерівську та імпедансну спектроскопії, оптичну спектроскопію у видимому та інфрачервоному діапазонах, скануючу електронну мікроскопію, адсорбційну порометрію, дериватографічний аналіз, хронопотенціометрію та вольтамперометрію.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Отримано нанодисперсний магеміт модифікацією цитратного золь-гель синтезу з подальшим термічним розкладанням ксерогелю кристалогідрату цитрату заліза, шляхом варіації співвідношення вмісту прекурсорів та температур відпалу.

2. Встановлено, що в результаті реакції комплексоутворення під час цитратного золь-гель синтезу нанодисперсного магеміту при значеннях $pH < 3$ формуються нестійкі моноядерні бідентатні гідрокомплекси цитрату заліза, тоді як при $pH > 6$ формуються тридентатні моноядерні комплекси. При цьому здійснено модифікацію методу Остромисленського-Жоба, що дозволило визначити константу реакції формування бідентатних комплексів цитрату заліза, яка становить $\lg K = 12,1 \pm 0,4$ ($[K] = [\text{Моль/л}]^{-1}$).

3. Сформульовано модель утворення нанодисперсного магеміту в результаті термічного відпалу ксерогелю гідрату цитрату заліза, яка визначає розмір частинок та діаметр пор в матеріалі у діапазоні температур 125-250°C, завдяки конкуренції двох процесів – диспергування матеріалу при газовиділенні внаслідок розкладання металоорганічної сполуки та спікання утворених при цьому частинок магеміту. Встановлено, що синтезований матеріал володіє метопористою структурою з діаметром пор в діапазоні 3-7 нм.

4. Показано, що магнітна мікроструктура та ширина забороненої зони синтезованих матеріалів, в процесі формування мезопористого магеміту, залежить від ефектів реконструкції поверхні наночастинок, внаслідок утворення проміжних приповерхневих структур та включенням у них домішкових атомів, що супроводжується зменшенням симетрії ближнього оточення іонів Fe^{3+} в приповерхневій області частинок в результаті накопичення структурних дефектів та формуванням енергетичних станів, які є нехарактерними для мікрокристалічного матеріалу.

5. Отриманий нами мезопористий магеміт апробовано в якості активної компоненти катодного матеріалу для ЛДС та побудовано модель роботи ЛДС з катодом на основі синтезованого матеріалу, яка передбачає переважаючу роль поверхні в процесі накопичення заряду.

6. Доведено, що при розряді ЛДС з катодом на основі мезопористого магеміту відбувається перебіг двох кінетичних процесів, що відповідають дифузії іонів Li^+ по поверхневих позиціях і вглиб кристалічної ґратки. Показано, що глибина проникнення Li^+ при інтеркаляції в структуру катодного матеріалу становить близько 0,5 нм, тобто не перевищує сталу ґратки магеміту (0,83 нм).

Практична цінність результатів та продукції. Установлення взаємозв'язків між умовами синтезу і морфологією, фазовим складом, структурними характеристиками нанодисперсного магеміту та його електрохімічними властивостями при застосуванні в якості основи катодної композиції ЛДС дозволить створити новий комерційно-ефективний електродний матеріал. Тому в дисертації актуальним є питання практичного застосування мезопористого магеміту, синтезованого модифікованим цитратним золь-гель методом, в якості активної компоненти електродного матеріалу електрохімічних джерел живлення в протонних та апротонних електролітах.

Особливий внесок здобувача: постановка наукових задач, вибір способів їх вирішення та планування методів дослідження [5, 7, 12, 13, 17]; отримання нанодисперсного мезопористого магеміту модифікованим цитратним золь-гель методом [1, 8, 11, 14, 18], експериментальне дослідження процесів комплексоутворення та оляційно-оксоляційної взаємодії гідрокомплексів під час цитратного золь-гель синтезу мезопористого магеміту [6, 8]; дослідження впливу умов синтезу на морфологічні та магнітні властивості мезопористого магеміту [2, 4, 10, 15], проведення експериментальних досліджень магнітної, електронної структур та оптичних властивостей мезопористого магеміту [4, 9, 16, 19], апробація синтезованого мезопористого магеміту в якості катодного матеріалу ЛДС [3, 10]. У роботах [2, 8, 9] розроблено модель формування мезопористого магеміту в результаті термічного розкладання ксерогелю гідрату цитрату заліза. У роботах [3, 7, 10] проаналізовано кінетику процесу розряду ЛДС з катодом на основі досліджуваних матеріалів та встановлено взаємозв'язки між їх морфологічними та електрохімічними параметрами.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи обговорювались на Міжнародна науково-технічна конференція «Функциональные и конструкционные материалы» (Донецк, Україна, 2009), NanoEuroMed 2011-Multifunctional Nanomaterials: Mediterranean - East Europe meeting (Uzhgorod, Ukraine, 2011), 11th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (St.Petersburg, Russia, 2012), XIV Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ, Україна, 2013), VII Міжнародна наукова конференція «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (Минск, Республика Беларусь, 2013), IV Міжнародна наукова конференція НАНСИС (Київ, Україна, 2013), VI Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (Чернівці, Україна, 2013), 23rd Annual Meeting of MRS-J: Advanced Materials Researches Breakthrough to the

Innovations for Ecology and Energy (Yokohama, Japan, 2013), Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання 2014" (Київ, Україна, 2014), International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering –2014 (Lviv, Ukraine, 2014).

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладені у 19 публікаціях, у тому числі в 8 статтях у фахових журналах, зокрема 5 із них опубліковано у фахових журналах, які внесено до реєстру міжнародних наукометричних баз, матеріалах 11 міжнародних конференцій.

РОЗДІЛ І. ОКСИДИ ЗАЛІЗА: СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Оксиди та гідроксиди заліза з розвитком нанотехнологій, знаходять нові варіанти практичного застосування в різних галузях медицини та промисловості: як каталізатори хімічних реакцій, фотоактивні речовини, електродні матеріали електрохімічних джерел живлення, носії ліків, контрасти для магніто-резонансної томографії, магнітні рідини. При цьому ефективно застосування матеріалу в тій чи іншій галузі визначається в першу чергу його морфологічними особливостями та електронною структурою. Важливими залишаються питання фазового складу, особливостей кристалічної та магнітної мікроструктури матеріалу. Таким чином, актуальним є питання підбору науково-обґрунтованих методів отримання магнітних наноструктурованих та нанодисперсних матеріалів, оскільки при цьому відкриваються можливості синтезу матеріалів з наперед заданими властивостями.

1.1 Класифікація і фізичні властивості оксидів заліза

Загалом існує цілий ряд матеріалів, що потрапляють в категорію оксидів, гідроксидів та оксид-гідроксидів заліза(табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Класифікація оксидів заліза

Гідроксиди та оксид-гідроксиди заліза	Гетит	$\alpha - FeOOH$
	Лепідокроцит	$\gamma - FeOOH$
	Акаганеїт	$\beta - FeOOH$
	Фероксигіт	$\delta - FeOOH$
	Берналіт	$Fe(OH)_3$
	Феригідрат	$Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$
		$Fe(OH)_2$ $Fe_x^{III}Fe_y^{II}(OH)_{3x+2y-z}(A^-)_z;$ $FeOOH;$
Оксиди заліза	Гематит	$\alpha - Fe_2O_3$
	Магнетит	$Fe_3O_4 (Fe^{II}Fe^{III}_2O_4)$
	Магеміт	$\gamma - Fe_2O_3$
		$\beta - Fe_2O_3$ $\varepsilon - Fe_2O_3$
	Вюстит	FeO

В більшості з цих оксидів іон заліза перебуває у трьохвалентному стані, тільки три сполуки, а саме: FeO, Fe(OH)₂ та Fe₃O₄ містять у своєму складі іони заліза Fe²⁺. Можна виділити п'ять поліморфних модифікацій гідроксиду заліза Fe³⁺ та чотири модифікації оксиду заліза Fe³⁺. Основні фізичні властивості і характеристики оксидів заліза узагальнено в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 (а)

Фізичні чні властивості кристалічних форм оксидів заліза

Назва	$\alpha - Fe_2O_3$	Fe_3O_4	$\gamma - Fe_2O_3$	$\epsilon - Fe_2O_3$
Симетрія гратки	Ромбоедрична Гексагональна $R\bar{3}c$	Кубічна $Fd\bar{3}m$	Кубічна Тетрагональна $P4_332 ; P4_12_12$	Орторомбічна $Pna2_1$
Сталі гратки, нм	$a = 0,50356$ $c = 1,37489$	$a = 0,8396$	$a = 0,83474$	$a = 0,430-0,427$
Колір	Червоний	Чорний	Коричневий	Чорний
Тип магне-тизму	Антиферомагнетик	Феримагнетик	Феримагнетик	Антиферомагнетик
Температура Нееля, T_N (К)	956	850	820-986	203-211
Енергія Гібса, ΔG_f^0 , кДж/моль	-742,7	-1012,6	-711,1	-251

Таблиця 1.2 (б)

Фізичні властивості кристалічних форм гідроксидів заліза

Назва	$\alpha - FeOOH$	$\gamma - FeOOH$	$\beta - FeOOH$	$\delta - FeOOH$	$Fe(OH)_3$
Симетрія гратки	Орторомбічна $Pnma$	Орторомбічна $Pnma$	Моноклінна $I2/m$	Гексагональна $P3m1$	Орторомбічна $Immm$
Сталі гратки, нм	$a = 0,9956$ $b = 0,3022$ $c = 0,4608$	$a = 0,307$ $b = 1,253$ $c = 0,388$	$a = 1,0546$ $b = 0,3031$ $c = 1,0483$ $\beta = 90,63^\circ$	$a = 0,293$ $c = 0,456$	$a = 1,065$ $b = 0,756$ $c = 0,604$
Колір	Жовтокоричневий	Оранжевий	Жовтокоричневий	Червонокоричневий	Темнозелений
Тип магне-тизму	Антиферомагнетик	Антиферомагнетик	Антиферомагнетик	Феримагнетик	—
Температура Нееля, T_N (К)	400	77	290	440-460	—
Вільна енергія Гібса, ΔG_f^0 , кДж/моль	-488,6	-477,7	—	—	—

1.2 Кристалічна структура оксидів заліза

Основні кристалографічні характеристики для оксидів заліза узагальнені в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3

Кристалографічні параметри оксидів заліза

Оксиди заліза	Сингонія	Просторова група	Сталі ґратки		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\alpha - FeOOH$	орторомбічна	<i>Pnma</i>	0,9956	0,3021	0,4608
$\gamma - FeOOH$	орторомбічна	<i>Bbmm</i>	0,3071	1,252	0,3873
$\beta - FeOOH$	моноклинна	<i>I2/m</i>	1,056	0,3031	1,0483
$Fe_{16}O_{16}(OH)_y(SO_4)_z \cdot nH_2O$	тетрагональна	<i>P4/m</i>	1,066	–	0,604
$\delta^I - FeOOH$	гексагональна	<i>P3ml</i>	0,293	–	0,456
$\delta - FeOOH$	гексагональна	<i>P3ml</i>	0,293	–	0,449
$FeOOH$	орторомбічна	<i>Pn2_1m</i>	0,4932	0,4432	0,2994
$Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$	гексагональна	<i>P31c; P3</i>	0,2955	–	0,937
$\alpha - Fe_2O_3$	гексагональна, ромбоєдрична	<i>R\bar{3}c</i>	0,5034	–	1,375
Fe_3O_4	кубічна	<i>Fd3m</i>	0,8396	–	
$\gamma - Fe_2O_3$	кубічна, тетрагональна	<i>P4_332</i> <i>P4_12_12</i>	0,83474 0,8347	–	2,501
FeO	Кубічна	<i>Fm3m</i>	0,4302	–	–
$\varepsilon - Fe_2O_3$	орторомбічна	<i>Pna2_1</i>	0,5095	0,879	0,943
$\beta - Fe_2O_3$	гексагональна	<i>P3ml</i>	0,3262	–	0,459
$Fe(OH)_3$	орторомбічна	<i>Immm</i>	0,7544	0,756	0,756

Існує два підходи для побудови кристалічної структури оксидів заліза. У першому з них структуру оксиду заліза можна зобразити у вигляді об'єднань октаєдрів $[FeO_6]$ і $[FeO_3(OH)_3]$ чи тетраєдрів $[FeO_4]$, з'єднаних між со-

бою через суміжні ребра, вершини, грані чи за умови комбінації цих варіантів (рис.1.1).

Залежно від способу об'єднання октаедрів змінюватиметься міжатомні відстань Fe-Fe та Fe-O: вона найдовша, коли октаедри об'єднані вершинами і найкоротша у випадку їх об'єднання гранями (табл.1.4).

Для випадку ідеальної упаковки аніонної підгратки міжатомна відстань O-O рівна 0,304 нм, для октаедрів $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6]$ – 0,29 нм – для $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]$ і 0,33 нм – для тетраедрів $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]$ [1]. Реальна упаковка аніонів для оксидів заліза відрізняється від ідеальної, тому що розміри катіонів перевищують розміри порожнин. Радіуси іонів O^{2-} , Fe^{3+} та Fe^{2+} для магнетиту рівні відповідно 0,140, 0,065 та 0,082 нм [2].

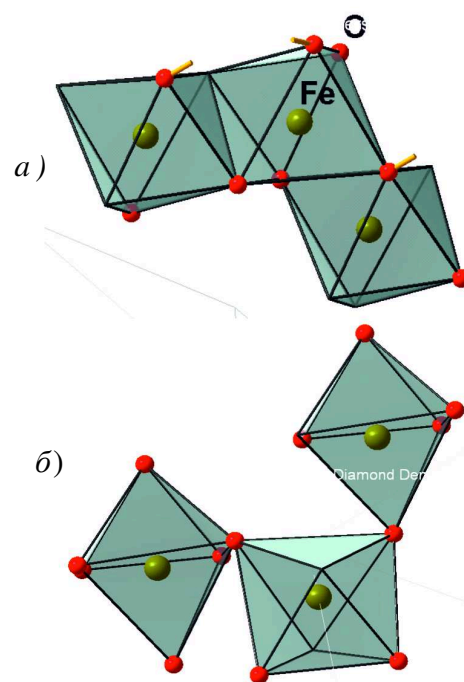


Рис.1.1 Об'єднання октаедрів $[\text{FeO}_6]$ гранями (а), вершинами (б).

Таблиця 1.4

**Залежність міжатомної відстані Fe-Fe
для оксидів заліза від типу об'єднання октаедрів**

Сполука	Міжплощинна відстань	відстань Fe-Fe	
		з'єднання гранями	з'єднання вершинами
$\alpha - \text{FeOOH}$	–	0,301 0,328	0,346
$\gamma - \text{FeOOH}$	–	0,306	0,371
$\beta - \text{FeOOH}$	–	0,304	0,366
$\delta - \text{FeOOH}$	0,288	0,295-0,318	0,339
$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,289	0,297	0,370 0,339

Другий підхід полягає у представленні кристалічної структури оксидів заліза у вигляді щільної гексагональної або кубічної упаковки аніонів O^{2-} , октаедричні та тетраедричні порожнини яких заповнені катіонами Fe^{3+} або Fe^{2+} .

Шари аніонів розміщуються в певному кристалографічному напрямку, причому середня відстань між ними для усіх оксидів заліза змінюється в діапазоні 0,23-0,25 нм, що вдвічі перевищує відстань між аніонами в межах одного шару – 0,1-0,11 нм [1]. На рис. 1.2 представлено залежність відстаней між сусідніми аніонними шарами та між аніонами в межах одного шару для гексагональної та кубічної щільної упаковок структур найпоширеніших оксидів та гідроксидів заліза.

Відмінності у структурі оксидів заліза пов'язані з різними механізмами заповнення катіонами порожнин аніонної підґратки та, меншою мірою, зі зміною аніонного упорядкування. Зокрема для оксидів тривалентного заліза частина октаедричних порожнин залишається незаповненими, що відкриває можливості реалізації різних варіантів розташування катіонів у структурі матеріалу.

1.2.1 Кристалічна структура гематиту

Елементарна комірка гематиту володіє гексагональною симетрією з параметрами ґратки $a = 5,034 \text{ \AA}$ і $c = 13,753 \text{ \AA}$ [3]; аніони формують гексагональну щільну упаковку орієнтовану вздовж кристалографічної осі $c=[001]$ (рис. 1.3). Структура може бути представлена в ромбоедричній сингонії, в цьому випадку параметри ґратки рівні: $a=5,4279 \text{ \AA}$ $\alpha= 55,16^\circ$ [4].

Елементарна комірка гематиту складається з чотирьох катіонів Fe^{3+} і шести аніонів O^{2-} . Октаедричні порожнини щільної гексагональної аніонної підґратки на дві третини заповнені іонами Fe^{3+} . У площині (001) дві заповнені октаедричні порожнини періодично чергуються з вакантною порожниною, утворюючи шестигранні кільця (рис. 1.3).

Спостерігаються аналогії між впорядкуванням атомів кисню та заліза в деяких площинах гематиту та інших оксидів заліза, зокрема площин (001) $\alpha-Fe_2O_3$ та (111) магеміту $\gamma-Fe_2O_3$, що відкриває можливість зародження інших

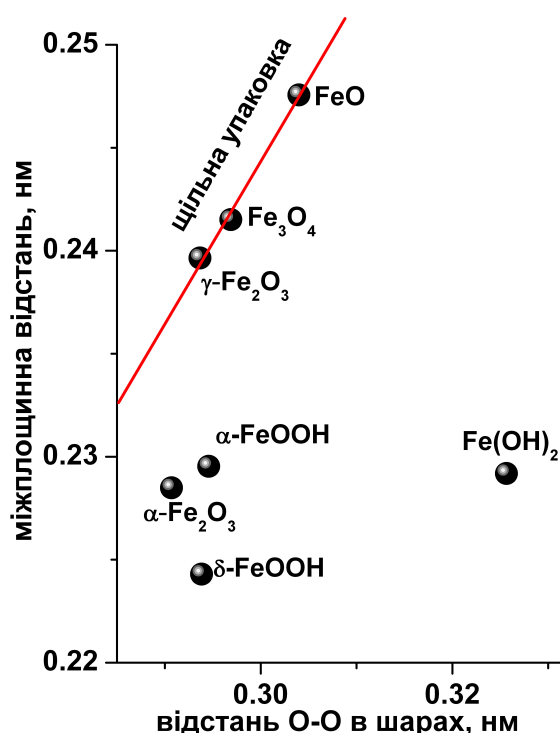


Рис.1.2 Міжплосинна відстань як функція міжшарової відстані для найбільш поширених оксидів та гідроксидів заліза.

фаз в його структурі [5]. Можливим також є часткове заміщення іонів O^{2-} на гідроксильну групу OH^- [6]; ймовірність такого процесу зростає зі зниженням температури синтезу. При цьому росте ймовірність появи у структурі $\alpha-Fe_2O_3$ структурнозв'язаної води [7].

Розташування катіонів визначається тим як розташовані один відносно одного октаедри $[FeO_6]$. В структурі гематиту кожен октаедр вершиною зв'язаний з трьома сусідніми октаедрами в одній площині і однією гранню з октаедром у сусідній площині (рис.1.4). Об'єднання гранями октаедрів відбувається вздовж напрямку $[001]$, що зумовлює їх тригональне спотворення.

В роботі [8] висувається припущення, про те що наночастинки гематиту є структурно нестійкими і легко трансформується в магеміт, хоча підтвердження в літературі відсутні.

Гематит $\alpha-Fe_2O_3$ є антиферомагнетиком при температурах нижче переходу Моріна (T_M) (250-260 К для об'ємного матеріалу), при цьому магнітні моменти напрямлені паралельно осі $[111]$ гексагональної ґратки [9]. При температурах вищих T_M та нижчих переходу Кюрі ($T_K < 965$ К), гематит володіє слабким феромагнетизмом зумовленим неколінеарним розміщенням магнітних моментів підрешіток [10], при цьому магнітні моменти іонів заліза лежать в базисній площині (111) .

Магнітні властивості гематиту залежать від міжатомних відстаней, тому спостерігається їх функціональний зв'язок з морфологічними особливостями матеріалу, зокрема, розміром його частинок. Найімовірнішою причиною є релаксація, реконструкція та дефектність приповерхневого шару частинок, що веде до переорієнтації спінів [11]. Значення температури Моріна залежить від розміру частинок гематиту з загальною тенденцією до зниження з їх зменшенням.

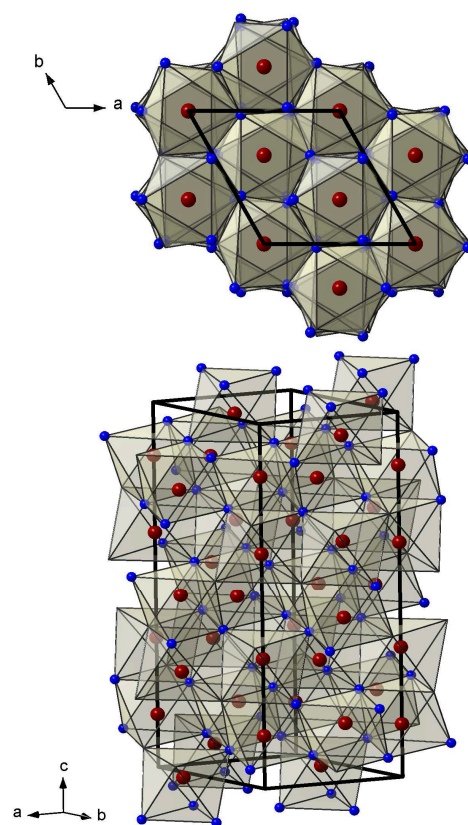


Рис. 1.3 Структура гематиту.

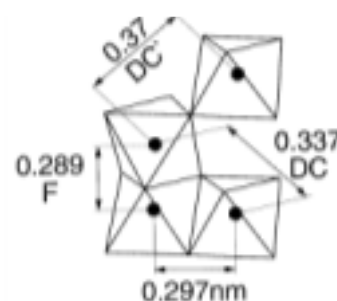
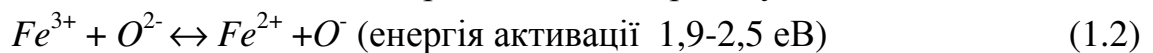
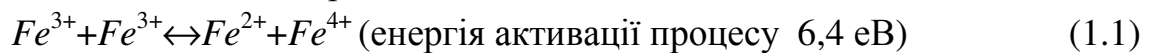


Рис. 1.4 Схема об'єднання октаедрів в структурі гематиту.

Зокрема, авторами [12] показано зникнення переходу Моріна для наностержнів гематиту діаметром < 20 нм. Значний вплив на електронну структуру та магнітні властивості чинить стан поверхні частинок гематиту.

Магнітні властивості оксидних наносистем також є чутливими до ефектів міжчастинкової взаємодії, зокрема було виявлено, що магнітна дипольна взаємодія між феро- чи ферімагнітними наночастинками викликає формальне підвищення температури суперпарамагнітного переходу для частинок певного діаметру [13] і стає причиною переходу системи в стан типу спінового скла [14]. Фіксуються також зміни орієнтації магнітних моментів окремих підґраток для нанокристалічних антиферомагнітних матеріалів [11].

Гематит є широкозонним напівпровідником, його електронна провідність визначається електронним обміном між йонами:



Сильна кулонівська взаємодія між $3d$ -електронами призводить до розщеплення D -смуг та часткового зняття виродження, а ширина забороненої зони об'ємного матеріалу становить $2,3$ еВ [9].

Гематит при температурах $< 800^\circ\text{C}$ К володіє провідністю p -типу; утворення позитивних носіїв струму найімовірніше відбувається за рахунок електронного обміну з утворенням дірок в $2p$ -зоні, що володіють, в порівнянні з електронами в $3d$ - рівнів, вищою рухливістю. Питомий опір $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температурі 290 К складає 10^{10} Ом·см – 10^{13} Ом·см.

Гематит володіє фотоелектрохімічними властивостями. На сьогодні від апробується в системах фотовольтаїчних та фотокаталітичних системах, а також як активний матеріал в пристроях розщеплення води.

1.2.2 Структура і властивості магеміту

Магеміт $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – поліморфна модифікація оксиду заліза, в його кристалічній структурі всі катіони заліза знаходяться в трьохвалентному стані Fe^{3+} . Елементарна комірка магеміту складається з 32 іонів O^{2-} , які формують 24 октаедричних та тетраедричних порожнин для катіонного впровадження іонів Fe^{3+} (рис. 1.5). Зарядова нейтральність елементарної комірки магеміту передбачає наявність катіонних вакансій, які відповідають октаедричним порожнинам. Іони заліза займають $21 \frac{1}{3}$ всій порожних, $\frac{2}{3}$ порожнин вакантні; вісім катіонів Fe^{3+} займають тетраедричні порожнини, а інші катіони розподілені по октаедричних порожнинах [15]. Склад елементарної комірки магеміту виражається загальною формулою $Fe_8^{3+} \left[Fe_{40/3}^{3+} V_{8/3}^{Fe} \right] O_{32}$.

Якщо вакансії розподілені випадковим чином, то $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ володіє структурою оберненої кубічної шпінелі [16] з просторовою групою симетрії $Fd\bar{3}m$, та сталою градки $a = 8,3457 \text{ \AA}$ [17]. У деяких випадках [18] спостерігається формування надструктурного впорядкування вакансій в октапозиціях $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. У роботі [19] представлена структура магеміту з просторовою групою $R\bar{4}_332$, для якої октаедричні ваканції формують надструктурне впорядкування, причому тип надструктури визначається розміром частинок. Авторами роботи [20] запропоновано тетрагональну структуру $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, яку можна уявити як систему

з трьох шпінельних ґраток, накладених одна на одну в напрямку осі c . Параметри тетрагональної ґрадки $a=8,347 \text{ \AA}$, $c=25,042 \text{ \AA}$, причому $c/a=3$ і просторова група симетрії становить $R\bar{4}_12_12$. Відхилення від тетрагональності зумовлені присутністю сторонніх іонів, що стабілізують інші типи структур. У роботі [19] повідомляється що в структурі магеміту міститься близько 2% зв'язаної води.

Магеміт – некомпенсований антиферомагнетик. Феримагнетизм виникає в результаті нерівномірного розподілу катіонів між октаедричними та тетраедричними порожнинами. Як для гематиту, так і для магеміту характерним є взаємозв'язок між електронною та магнітною підсистемами. Внаслідок цього носії струму можуть впливати на магнітне впорядкування, і навпаки, магнітне впорядкування може впливати на рух носіїв.

Магеміт– метастабільний при кімнатній температурі; температура фазового переходу 1 роду “ $\gamma\text{—}\alpha$ ” лежить в межах 323–973 К і залежать від хімічного складу оксиду і способу його приготування. При переході в нанорозмірний діапазон було виявлено, що невеликі наночастинки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ виявляють сильну обмінну взаємодію і магнітний тунельний ефект [21].

В роботі [22] наночастинки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (розмір $18\pm 2 \text{ нм}$) отримувалися прямим термічним розкладом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; зміна структури відбувається відповідно даних термічного аналізу при температурі 468°C (рис. 1.6). Близький результат (температура переходу $\gamma\text{—}\alpha$ $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ становила 485°C) отриманий

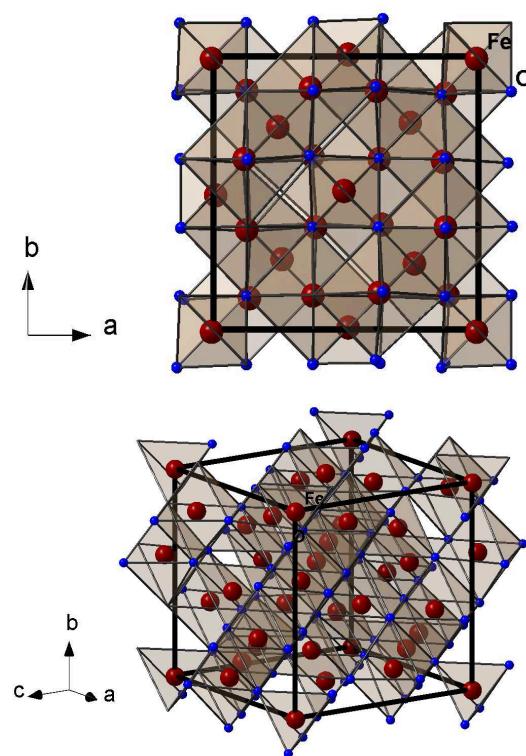


Рис. 1.5 Структура магеміту.

авторами [23], причому домінуючу роль відіграє температура, а не тривалість відпалу.

Втрата фізично адсорбованої води та цитратних груп закінчується при температурі близько 330°C [22]. Дегідратація та розклад оксигідрохлоридів відбувається в діапазоні температур 200-400°C. Взаємодія поверхневих груп >Fe--OH< веде до появи міжчастинкових містків >Fe-O-Fe<; що повинно знайти відображення на месбауерівських спектрах появою та ростом інтенсивності релаксаційних зееманівських секстетів. Враховуючи дефектність та розвпорядкованість зародків, оксомістки між ними ініціюватимуть рекристалізаційні та агломераційні процеси.

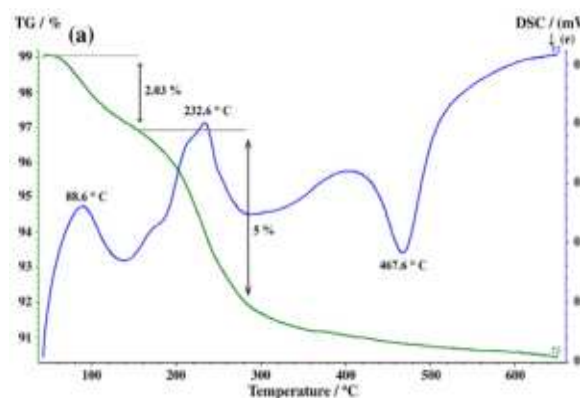


Рис. 1.6 Типові криві термогравіметричного та диференційного термічного аналізів для нанокристалічного γ - Fe_2O_3 [22].

1.2.3 Структура та магнітні властивості магнетиту

Магнетит Fe_3O_4 – оксид заліза із змішаною $3d$ -валентністю, при кімнатній температурі володіє структурою обертеної шпінелі. Магнетит характеризується гранецентрованою елементарною коміркою (рис. 1.7), утвореною 32 іонами O^{2-} , які формують щільну кубічну упаковку вздовж напрямку $[111]$. Стала елементарної комірки становить $a = 8,393 \text{ \AA}$; просторова група симетрії – $Fd\bar{3}m$ [24]. Склад магнетиту виражається рівнянням $Fe_A^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]_B O_4^{2-}$, де катіони заліза заповнюють тетраедричні A - та октаедричні B -позиції. Тетраедричні позиції займають іони Fe^{3+} , тоді як в октапозиціях розташовуються іони Fe^{2+}/Fe^{3+} . Третина іонів Fe^{3+} займає вісім тетраедричних позицій, та формує структуру алмазу, решта іонів заліза – Fe^{2+} та Fe^{3+} , розподілені по B -позиціях таким чином, що утворюють зв'язки з тетраедрами $[Fe_A^{3+}O_4]$.

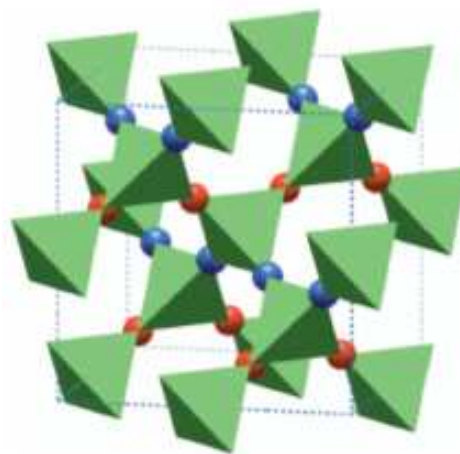


Рис. 1.7 Кристалічна структура магнетиту

Причиною різниці в властивостях магеміту та магнетиту є присутність в структурі останнього іонів Fe^{2+} , іонний радіус яких більший, порівняно з Fe^{3+} . Ріст довжини зв'язків Fe–O, зумовлює, зокрема, порівняно вищу хімічну стійкість магнетиту[25].

Що стосується особливостей магнітної мікроструктури, то можна виділити наступні причини існування розподілу надтонкого поля для систем магнітних наночастинок (рис. 1.8): відмінності в ближньому оточенні ядер заліза, спричинені дефектами, поверхневою реконструкцією та впливом тиску Лапласа, розподілом частинок за розмірами та дипольна міжчастинкова взаємодія [26].

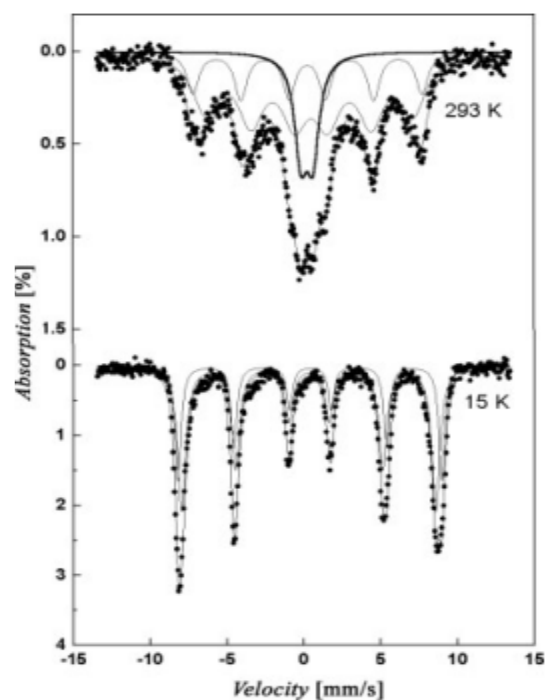


Рис. 1.8 Мессбауерівський спектр нанокompозиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [26].

1.3 Методи синтезу нанодисперсних оксидів заліза

Широкопланові роботи спрямовані на вдосконалення методів синтезу нанодисперсних оксидів заліза, ріст інтенсивності яких простежується впродовж останнього десятиліття, зумовлюються не тільки фундаментальним науковим інтересом, але, в першу чергу, широким спектром практичних застосувань таких матеріалів. Серед варіантів прикладного застосування можна виділити магнітні носії інформації [27], біологічні сенсори, медичні застосування (контрольована доставка ліків, терапія раку [28], контрасти для магнітотомографії). З'являються і нові варіанти застосування нанодисперсних оксидів заліза (магнітні рідини, каталізатори, фотохімічні елементи, прикладні галузі енергетики), що пов'язано з їх розмірночутливими властивостями, такими як: суперпара- і суперферромагнетизм, високі коерцитивна сила та магнітна сприйнятливність, низька температура тура Кюрі порівняно з об'ємними матеріалами того ж складу. При цьому на передній план висувається контроль морфологічних характеристик матеріалу та розподілу частинок за розмірами.

1.3.1 Хімічне осадження

Осадження з розчинів є ефективним та простим методом отримання наночастинок оксидів заліза [29]. Цей метод переважно використовують для осадження кристалогідратів та гідрооксидів заліза з суміші розчинів солей, що включають іони Fe^{2+} і Fe^{3+} в лужному середовищі з наступним термічним розкладом продуктів реакції. Розміри, форма та морфологія поверхні частинок, особливості фазового складу матеріалу, його структурні та магнітні властивості визначаються типом солей (хлориди, сульфати, нітрати), температурою, молярною концентрацією та величиною рН середовища, швидкістю перемішування, умовами термічної обробки [30]. Контроль перебігу процесів утворення зародків в розчині та їх росту дозволяє чинити вплив на фазовий склад та, частково, на розміри частинок. Особливістю методу є можливість отримання відносно великої кількості матеріалу. Вперше контрольований синтез наночастинок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ методом лужного осадження з розчинів FeCl_3 і FeCl_2 описаний в роботі [31]. В ряді робіт процес синтезу передбачає застосування стабілізуючих агентів, присутність яких на поверхні частинок запобігає їх агломерації та дозволяє контролювати їх розміри і морфологічні характеристики. В якості стабілізатора використовуються лимонна, винна і глюконова кислоти [32], гідроксамат (аргінін гідроксамат) [33], димеркаптосукцинова кислота [34], фосфору холін [35].

Структурні та морфологічні характеристики оксидів заліза залежать від співвідношення $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ у вихідному розчині, зокрема встановлено, що із ростом відносного вмісту іонів Fe^{2+} середній розмір частинок зростає [36]. Важливим параметром є рівень кислотності реакційного середовища, зокрема, відповідно до результатів [37] розмір частинок зростає при підвищенні рН. Водночас авторами [38] зафіксовано зменшення розміру часток з ростом іонної сили розчину; стабілізація частинок є наслідком впливу цих параметрів на електростатичний заряд їх поверхні. Значення рН визначає перебіг процесів протонізації / депротонізації поверхневих гідроксильних груп, іонна сила – характер електростатичної взаємодії між частинками в результаті адсорбції їх поверхнею іонів розчину [39].

Нанодисперсний магнетит є нестійким і окислюється до магеміту, причому отриманий матеріал є стабільним як в кислотних так і в лужних середовищах. Авторами [40] пропонується метод отримання наночастинок Fe_3O_4 (сферична морфологія, розмір близько 8-9 нм) осадженням з розчинів хлоридів FeCl_2 та FeCl_3 шляхом збільшення рН реакційного середовища до значення 11-12 введенням розчину NaOH . Окисленням отриманого Fe_3O_4 отримувалися голковидні частинки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ довжиною 20-50 нм при товщині 4-6 нм.

Пропонуються варіанти стабілізації магнетиту шляхом формування колоїдного розчину з застосуванням в якості дисперсійного середовища органічних полімерів, зокрема полівінілового спирту (ПВС) [41]. Авторами [42] здійснювався синтез нанодисперсного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ методом осадження з розчину нітрату заліза в присутності цитрату натрію, причому було встановлено залежність розмірів частинок (діапазон зміни 2-8 нм) від молярного співвідношення іонів кислотного залишку та заліза. В роботі [43] для синтезу монодисперсних частинок магеміту (розмір 4-10 нм) в якості коагулюючого реагента було використано сечовину з застосуванням полівінілового спирту (ПВС) як стабілізатора, причому при використанні ПВС, що містив 0,1 моль % карбоксильних груп формувались ланцюгові об'єднання наночастинок магнетиту. Також встановлено, що формування поверхневих комплексів передбачає депротонізацію карбоксильних та гідроксильних груп. Стабілізуючий вплив органічних іонів пов'язується з конкуруючими процесами формування комплексних йонів, що зумовлює гальмування численних ядер кристалізації, та сорбцією хелатів на ядрах, що обмежує ріст останніх і визначає нанорозмірність отриманого матеріалу.

Рядом авторів повідомляється про отримання методом осадження композитів на основі кількох фаз оксидів заліза. Зокрема, в роботі [43] методом осадження було отримано полідисперсний наноккомпозит магеміт/гематит. Синтез матеріалу передбачав змішування розчину хлориду заліза Fe^{3+} з сечовиною у молярному співвідношенні 1:1, і відпал одержаного матеріалу при температурі 650°C на повітрі. Встановлено, що розміри частинок магеміту залежать від часу старіння розчину та концентрації хлориду заліза. Авторами [44] синтезовано композити магнетит/магеміт з використанням в якості стабілізатора полівінілового спирту та декстрину і досліджено вплив типу полімера на перебіг формування структури та магнітні властивості матеріалу. Встановлено, що використання полімера при синтезі зменшує розміри частинок, а його тип визначає їх розміри та прояви ефектів впорядкування, причому використання полівінілового спирту призводить до формування наноланцюгів частинок з довжиною 100 - 200 нм, а матеріал синтезований за допомогою декстану призводить до формування нанокластерів, де кожна частинка взаємодіє з багатьма сусідами. Доведено, що на формування структури матеріалу впливає молярне співвідношення між іонами заліза та стабілізуючого агенту: при збільшенні відносного вмісту останнього зменшується розмір частинок та збільшується число найближчих сусідів (росте інтенсивність між кластерної взаємодії). Проведені дослідження магнітних характеристик показали збільшення температури блокування ($T_{\text{блок}}$) для обох зразків в порівнянні з вихі-

дним матеріалом. Загалом, можна стверджувати, що збільшення міжкластерної взаємодії та зменшення розміру частинок призводить до зростання $T_{\text{блок}}$.

Основним недоліком методу хімічного осадження є проблематичність передбачення розмірів та морфології частинок, що тягне за собою неоднорідність їх властивостей. Важливим завданням стає контроль процесу утворення та росту частинок оксиду заліза з їх наступною стабілізацією. Швидке зародкоутворення і подальший повільний ріст кристалітів має вирішальне значення для отримання монодисперсних частинок [39].

1.3.2 Термічний розклад

Термічний розклад металоорганічних сполук з використанням органічних розчинників та поверхнево-активних речовин (ПАР) для стабілізації і запобігання агломерації частинок є одним з продуктивних методів синтезу високодисперсних нанорозмірних оксидів заліза, що забезпечує можливість контролю розміру, форми та морфології наночасток [45, 46]. В якості металоорганічних прекурсорів використовують ацетилацетонати [47] та карбоніли [48] заліза, а типовими ПАР є жирні кислоти [49], зокрема олеїнова кислота [50]. Вирішальними параметрами для контролю розміру та морфології магнітних наночасток є співвідношення вихідних реагентів: металоорганічних сполук, поверхнево-активної речовини та розчинника. Температура реакції, її тривалість, а також період старіння мають важливе значення для контролю розміру та морфології наночастинки оксиду заліза.

Класична методика термічного розкладу представлена у роботі [49], в якій пропонується синтез нанокристалів оксиду заліза з можливістю контролю розміру частинок і фазового складу на основі піролізу залізовмісних солей жирних кислот у безводних розчинах. Авторами були отримані близькі до монодисперсних частинки Fe_3O_4 та представлена можливість регулювання їх розміру в діапазоні від 3 до 50 (рис. 1.9).

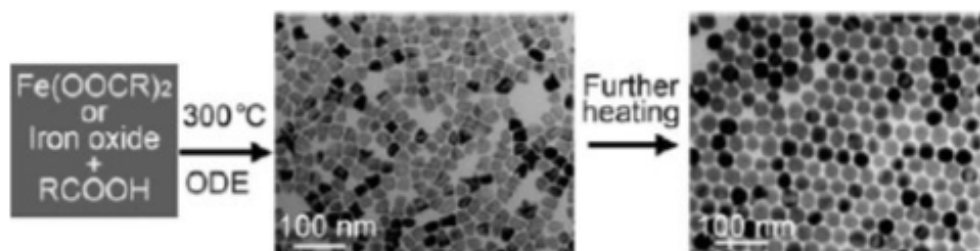


Рис. 1.9 Схема процесу формування нанокристалів Fe_3O_4 методом піролізу залізовмісної солі [49].

Температуроіндукований розклад металорганічних комплексів, таких як пентакарбоніли чи олеатизаліза призводить до утворення наночастинок оксидів заліза. Зокрема, в роботі [51] методом термічного розкладу пентакарбонілу заліза в присутності олеїнової кислоти з подальшим відпалом при температурі 300°C отримано монодисперсний магеміт з розмірами частинок 4-16 нм. Близький результат отримано в роботі [52], де монодисперсний магеміт (розміри частинок 4-16 нм в залежності від умов експерименту) синтезовано методом термічного розкладу пентакарбоніла заліза в присутності олеїнової кислоти при температурі 100°C.

Використання спиртів та амінокислот при синтезі дозволяє збільшити швидкість і знизити температуру реакції термічного розкладу. Важливим є і питання застосування простих та доступних реактивів, зокрема авторами [45] методом піролізного розкладу отримано нанодисперсний оксид заліза; на першому етапі на основі хлориду заліза Fe^{3+} , хлориду натрію та олеїнової кислоти отримувалася олеат заліза, розчин якого в органічних розчинниках дисоціював при температурах 240-320°C. Розміри синтезованих частинок, диспергованих в гексані чи толуолі, становили 5-22 нм в залежності від температури розкладу і тривалості старіння.

Цікавими є варіанти спільного застосування водорозчинних солей та ПАР, зокрема використання $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і 2-піролідону як координуючої складової, дозволило авторам [53] отримати наночастинок мангетиту з контрольованим середнім розміром 4-60 нм. Близькі до монодисперсних наночастинок магеміту (розмір 15-20 нм) були отримані в результаті термічного розкладу ацетату заліза Fe^{2+} на повітрі при 400°C [54].

Пропонуються і оригінальні методи, що поєднують простоту та ефективність, зокрема авторами [55] нанокмпозит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (розміри 3-13 нм) отримувалися ініційованим мікрохвильовим випромінюванням термічним розкладом $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, причому було відзначено, що ріст вмісту гематиту викликає зниження температури переходу наночастинок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в суперпарамагнітний стан.

Узагальнюючи, можна відзначити, що методом високотемпературного розкладу органічних залізовмісних сполук з використанням органічних розчинників і ПАР отримуються наночастинок з високим рівнем монодисперсності та можливістю контролю їх розміру. Піролізний розклад дає можливість отримати монодисперсні наночастинок магеміту та мангетиту. Недоліком методу є застосування токсичних і дорогих прекурсорів та обмежена керованість морфологією частинок матеріалу.

1.3.3 Сольвотермальний синтез

Сольвотермальний метод (гідротермальний метод) передбачає перебіг гетерогенної реакції при відносно високому тиску (вище 10 атм) і невисокій температурі (200-250°C). Застосування методу для синтезу нанодисперсних оксидів заліза є порівняно вузьким, причому механізми протікання багатокомпонентних гетерогенних реакцій до кінця не з'язовані, проте він дозволяє отримати монофазні матеріали з складною морфологією поверхні [56].

Гідротермальний процес передбачає виникнення фазового переходу на межі розділу тверде тіло/розчин і формування нової фази в процесі синтезу. В роботі [57] повідомляється про гідротермальний синтез монодисперсних, гідрофільних мікросфер магнетиту розміром 200 нм; синтез передбачав змішування сумішей FeCl_3 , етиленгліколя, ацетату натрію і поліетиленгліколю в автоклаві при температурі 200°C протягом 8-72 год. Етиленгліколь застосовується в якості високотемпературного відновника; ацетат натрію – стабілізатора для запобігання електростатичної агломерації частинок, поліетиленгліколь – ПАР що попереджує асоціацію частинок.

Авторами [58] в результаті гідротермальної обробки розчину хлориду заліза впродовж 20 годин при температурі 130-150°C в присутності сечовини отримано ультрадисперсні стержневидні частинки магнетиту довжиною близько 80 нм. У роботі [59] досліджувався вплив рН і температури реакційного середовища при гідротермальному синтезі на розмір і морфологію частинок гематиту, причому відзначено, що розмір частинок зменшується із збільшенням значення рН. Схожі результати отримані авторами [60], відповідно до даних яких морфологія ультрадисперсних композитних порошків гематиту та магнетиту/магеміту з середнім розміром близько 70 нм, синтезованих гідротермальним методом при 150°C у присутності гідразину різко залежить від рН реакційного середовища. Наностержні гематиту були успішно отримані гідротермальним методом з наступною термообробкою отриманого осаду з використанням ізопропанолу і нітрилотриоцтової кислоти авторами [61].

Контроль за розміром наночастинок магнетиту введенням в реакційне середовище при гідротермальному синтезі аніонів різного типу проведено у

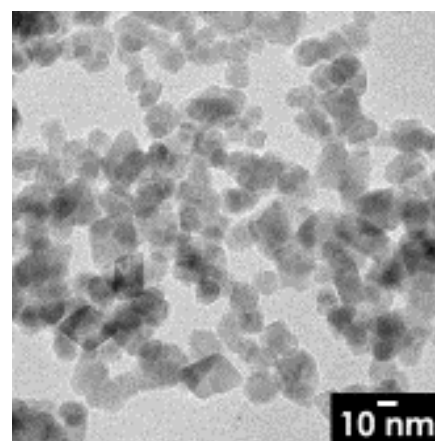


Рис.1.10. Наночастинки магнетиту, отримані гідротермальним методом [62].

[62] (рис. 1.10). Встановлено, що розмір часток (діапазон 10-40 нм) залежить від відносної концентрації лактату (викликає зменшення розмірів частинок) і сульфат-іонів (викликає збільшення їх розмірів).

Монодисперсні наночастинки з розмірами в діапазоні 10-110 нм були синтезовані гідротермальним методом при температурі 200°C протягом 24 год у роботі [63]. Досліджувався вплив часу обробки та рН розчину на розмір синтезованих частинок; виявлено, що з ростом рН розмір частинок зростає. Авторами [64] для синтезу наночастинок магнетиту з контрольованими розмірами (розмір 15-31 нм) застосоване гідротермальне окислення хлористого заліза в водному розчині. Таким чином, отримані результати є доволі різномірними і деколи суперечливими.

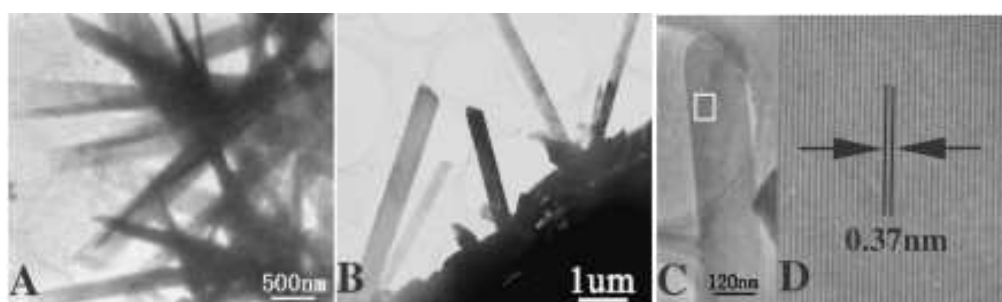


Рис. 1.11 Нанострічки α - Fe_2O_3 сформовані при гідротермальному синтезі [66].

Основною перевагою гідротермального методу є можливість активного впливу на морфологію частинок оксидів заліза, що, в свою чергу, впливатиме на їх електрохімічні та магнітні властивості. Пропонується цілий ряд робіт, в яких повідомляється про синтез одно-, двох-, трьох-мірних наноструктур оксидів заліза. Матеріали синтезуються у вигляді масивів нанодротів [65], нанострічок [66] (рис.1.11), нанотрубок, пластин [67]. Авторами [68] представлено простий та ефективний метод створення наносітки з частинок гематиту.

Цікавою є робота [69] в якій здійснено розгляд всіх етапів гідротермального синтезу наностержнів α - Fe_2O_3 з встановленням впливу на розміри та форму частинок аніонів PO_4^{3-} , які входили до складу ПАР (рис.1.12).

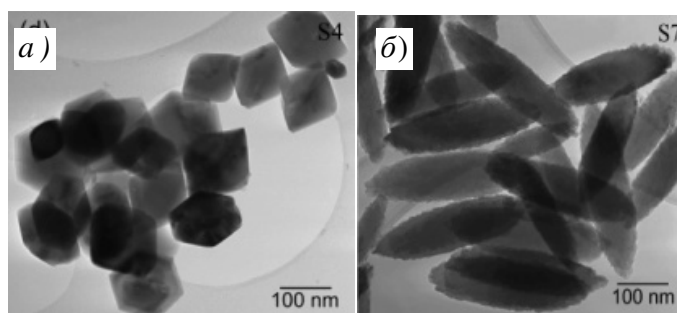


Рис. 1.12 Наночастинки α - Fe_2O_3 отримані гідротермальним методом з розчину FeCl_3 при відсутності (а) та при наявності ПАР $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (б) [69].

Авторами [70] при застосуванні тих же прекурсорів – водного розчину $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ як ПАР отримано нанокільця $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, причому нагрів реакційного середовища відбувався мікрохвильовим опромінюванням, а морфологія частинок залежала від його тривалості (рис. 1.13).

Авторами [71] описано гідротермальний синтез наночастинок магнетиту з розчину $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в присутності $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, тобто присутність в реакційному середовищі іонів Fe^{2+} буде визначальним для нуклеації фази Fe_3O_4 при інших рівних умовах. Загалом, в подібному випадку стають можливими два варіанти розвитку процесу – формування нанокристалів Fe_3O_4 та їх паралельне окислення до $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. [72]. Для наночастинок температура фазового переходу магнетит \rightarrow магеміт знижується і становить близько 600°C .

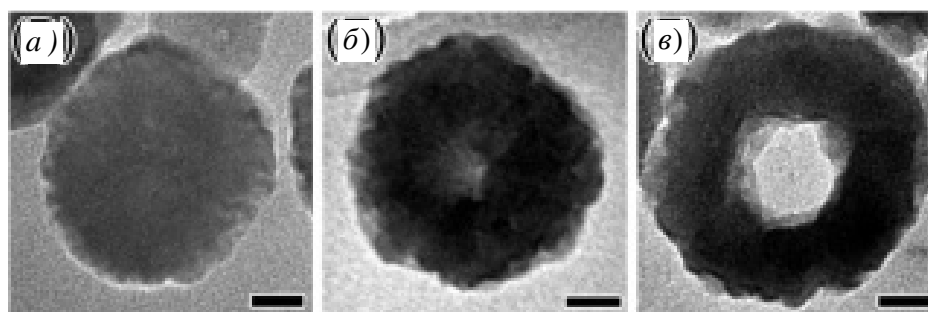


Рис.1.13 Наночастинки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отримані гідротермальним методом за умови мікрохвильового впливу з водного розчину FeCl_3 при наявності $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: час опромінення 50 с (а), 100 с (б), 25 хв (в).

Про ефективний метод отримання шаруватих наностержнів оксиду заліза повідомлено у [73]. Структура і розмір частинок, як відзначалось в попередніх роботах, залежить від рН реакційного середовища та умов проведення гідротермального процесу. Електронно-емісійна мікроскопія показала формування наностержневих структур оксиду заліза. Спосіб синтезу наностержнів оксиду заліза розроблений авторами [74] передбачає використання розчину сульфату заліза в перекисі водню та регулювання температури реакції в гідротермальном синтезу (200°C).

В ряді випадків морфологічні особливості визначають практичні напрямки застосування матеріалу. Зокрема, авторами [75] повідомляється про синтез ієрархічних наноструктурованих порожнистих сфер з наночастинок Fe_3O_4 чи $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ гідротермальним методом поєднаним з мікрохвильовим нагрівом на основі розчину $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в етиленгліколі в присутності NaOH (рис.1.14). Планується застосування таких структур для перенесення ліків чи іммобілізації білків.

Важливий вплив на магнітні та електричні властивості магеміту має морфологія наноструктур. Як правило, енергетичні стани наночастинок прямо залежать від їх розміру, форми, характеру кристалічної анізотропії. У роботі [76] представлено ефективний і простий спосіб синтезу нанотрубчастих частинок магеміту гідротермальним методом з подальшим відпалом матеріалу, та досліджено особливості його структури та магнітних властивостей. Синтез нанотрубчастих структур магеміту передбачав ультразвукове диспергування водних розчинів хлориду заліза, сульфату натрію та фосфатної добавки $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та термічну обробку суміші в автоклаві при 220°C з наступним прожарюванням осаду при 400°C на повітрі. Відповідно до [77] перехід гематит \rightarrow магеміт відбувається шляхом відновлення та окислення гематиту при 523 K на повітрі.

Гідротермальний метод синтезу нанокілець магеміту і гематиту представлено у [78]. Основними чинниками, які визначали процес формування нанокілець, та механізм їх росту були: час реакції, концентрація прекурсорів, температура та рН середовища. Збільшення концентрації $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ супроводжувалось зміною наноструктур від стержнів, трубок до нанокілець; температура реакції формування кілець становила $220\text{--}240\text{ C}$.

В роботі [79] проаналізовано механізм утворення мезопористих частинок гематиту синтезованих гідротермальним методом та досліджено вплив концентрації вихідного прекурсору у розчині на процес формування структури матеріалу. Як вихідний прекурсор використовували нітрат заліза. Мезопористий порошок гематиту (величина пор $5\text{--}20\text{ nm}$) утворюється при збільшенні молярної концентрації прекурсору у розчині за рахунок агрегації первинних зерен та при зростанні молярності розчину (4M) і підвищенні температури відбувається перекристалізація матеріалу і утворюються частинки розміром кілька сотень нанометрів.

Встановлення механізмів впливу гідротермальної обробки на стабілізацію нанопорошку оксиду заліза було зроблено у роботі [80]. Порошок оксиду заліза був синтезований електрохімічним методом з використанням вуглецевого електрода та водного розчину NaCl при постійній температурі електроліту, рН середовища та густині струму. Частину синтезованого порошку варили при 360 K протягом 2 годин і висушували на повітрі, а іншу частину завантажували у тефлонову автоклав і нагрівали до температури $433\text{--}483\text{ K}$

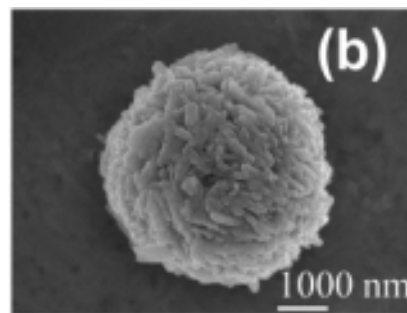


Рис. 1.14 Зораження порожнистих сфер сформованих з наночастинок Fe_3O_4 [75].

протягом 2 годин. Отриманий осад промивали у дистильованій воді до досягнення провідності 10мкОм/см. Дослідження температурної залежності намагніченості зразків у атмосфері аргону показала, що гідротермальна обробка стабілізує магнітну структура порошоків, зменшенням намагніченості насичення та зростанням температури Кюрі до 920 К. Причиною цього може вважатися дифузійний рух іонів H^+ в октаедричні порожнини структури матеріалу.

Хоча гідротермічний метод є доволі універсальний, проте одним з основних недоліків традиційного гідротермального синтезу є порівняно повільна кінетика реакції, що обмежує навіть дрібномасштабне виробництво матеріалу. Для усунення цього недоліку застосовують комбіновані методи. Ефективний НВЧ-гідротермальний спосіб отримання суперпарамагнітних частинок магеміту з малим розподілом за розмірами представлений у роботі [81].

Можливості мікрохвильового нагріву, що супроводжує гідротермальний синтез неорганічних і органічних матеріалів в даний час є предметом зростаючого інтересу [82]. Мікрохвильовий нагрів може бути використаний в процесі гідротермального синтезу, і це призводить до збільшення швидкості кристалізації матеріалу [83]. Основною перевагою мікрохвильового нагріву є ріст швидкості реакції, зв'язку з локалізованим нагрівом розчину. Авторами [81] для синтезу оксиді заліза було взято 0,05 М розчини $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ і $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ у співвідношенні 1:0,2 які були введені у автоклав 20-ти% розчином $NaOH$. рН отриманого розчину збільшували до 12 з наступним нагрівом при температурі $150^\circ C$ з одночасним НВЧ –опроміненням. Синтезований матеріал був нанодисперсним магемітом, розмір кристалітів близько 11 нм. Отримані результати підтверджені ТЕМ – зразки складаються з агломерованих сферичних частинок розміром 9-13 нм. Дослідження залежності намагніченості від температури та величини прикладеного поля показали, що наночастинки перебувають у суперпарамагнітному стані при кімнатній температурі.

Нанорозмірні ланцюжкові структури магнетиту, магеміту та гематиту, розміром 50-60 нм, були отримані в процесі зміни умов гідротермального синтезу із техрагідрад хлориду заліза у роботі [84]. Для синтезу магнетиту $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ розчиняли в етиленгліколі з наступним додаванням ацетату натрію та поліетиленгліколю як окислювача і диспергатора. Після витримки в автоклаві при температурі $190^\circ C$ протягом 5 годин отримувався нанодисперсний магнетит. Для синтезу нанодисперсного магеміту (рис. 1.15) синтезований матеріал відпалювався при температурі $250^\circ C$ протягом 8 годин в присутності кисню.

У роботі [85] наночастинки гематиту синтезовано методом гідротермального синтезу з використанням FeCl_3 і Na_2SO_4 в якості вихідних прекурсорів та подальшого відпалу при 600°C протягом 2 годин. Синтезовані наностержні $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з середнім діаметром від 10 до 35 нм при середній довжині 35-110 нм. Аналіз оптичних спектрів поглинання у видимому діапазоні підтвердив очікування нових енергетичних рівнів, пов'язаних з поверхневими станами іонів заліза. Фіксувалися смуги поглинання пов'язані із переходом електрона від кисню до заліза в ядрі частинки.

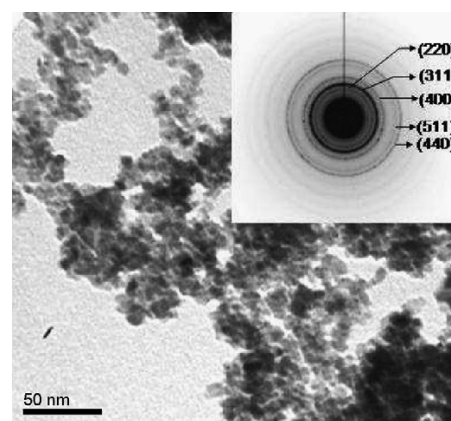


Рис. 1.15 Зображення агломератів наночастинок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, отриманих гідротермальним методом [84].

1.3.4 Синтез у мікроемульсіях

Мікроемульсії складаються з термодинамічно стабілізованої нерозчинної дисперсної фази, ізотропно диспергованою у неперервному дисперсному середовищі. ПАР додаються для зниження поверхневого натягу дисперсної фази, що запобігає зростанню і агломерації частинок, які утворюються. Мікроемульсії можуть бути двох типів: прямі і зворотні, в залежності від концентрації компонентів дисперсної фази і дисперсного середовища. Розміри зворотніх міцел, які працюють як мікрореактори для синтезу наночастинок, термодинамічно визначаються молярним співвідношенням вода/ПАР [86]. Змінюючи концентрацію дисперсної фази і ПАР, можна змінювати розміри крапель (нанореакторів) в діапазоні 1-100 нм. За рахунок строгого контролювання металовміних сполук у кожній міцелі, можна контролювати не тільки склад та середні розміри наночастинок, але й структури та форму матеріалу, синтезуючи монодисперсні зразки з малою дисперсністю сферичної, циліндричної чи пластинчастої форми [87].

Зокрема, у роботі [88] при кімнатній температурі в розчині нітрату заліза в присутності етиленоксиду були синтезовані наностержні FeOON діаметром $8,2 \pm 1,5$ нм і довжиною 106 ± 16 нм. Встановлено, що ПАР відіграють основну роль у процесі формування та росту наностержнів.

Монодисперсні наночастинки магеміту були отримані [89] за умови формування емульсії в олеїновій кислоті. Отриманий матеріал характеризувався вузьким розподілом за розмірами в межах $3,5 \pm 0,6$ нм і високим зна-

чення намагніченості насичення. У роботі [90] описано метод синтезу магеміту в мікроемульсіях. В якості вихідних прекурсорів використовували водні емульсії нітрату заліза та гептану, а міцелоутворюючим агентом використовували цетилтриметиламоній-бромід, як осаджуючий агент – розчин аміаку з досягненням рН=9. В результаті темплатного синтезу з використанням мікроемульсій формувались мезопористі еліпсоїдальні магнітні наночастинки магеміту з діаметром 50 нм, питомою площею поверхні $40 \text{ м}^2/\text{г}$ та середнім розміром пор 6 нм. Встановлено, що використання ПАР істотно впливає на поверхневі властивості зразків; взаємодія міцелоутворюючої ПАР із неорганічним прекурсором визначає характер формування мезопористої структури матеріалу. У роботі [91] повідомляється про синтез нанорозмірних кристалічних часток магеміту чітко визначеного розміру методом мікроемульсії при високій температурі з використанням ацетилацетонату заліза (III). Розподіл часток за розмірами складав 2-10 нм. Автори [92] повідомили про отримання розмірноконтрольованих ультрамалих часток магнетиту (12-16 нм) використанням $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$ та олеїнової кислоти. Повільний ріст зерен дозволив контролювати розміри наночастинок.

1.3.5 Золь-гель синтез

Золь-гель метод належить до хімічних методів отримання високодисперсних колоїдних неорганічних і органічних гібридних сполук. Отримання оксидів заліза золь-гель методом є універсальною технологією, яка дозволяє формувати різноманітні структури при кімнатних температурах, контролювати процес синтезу, забезпечувати однорідність багатокомпонентних систем, за рахунок змішування в рідкому середовищі. Структура і фазовий склад нанорозмірних оксидів заліза одержаних золь-гель синтезом визначається типом прекурсорів, співвідношенням між ними, початковими умовами синтезу та значенням рН.

Синтез наночастинок оксидів заліза золь-гель методом передбачає ряд стадій: хімічну реакцію гідролітичної поліконденсації іонів з розчинів солей заліза; утворення багатоядерних гідрокомплексів, агрегатація яких приводить до формування зародків нової фази; процес формування високодисперсного колоїдного розчину – золя, та перетворення його в гель шляхом формування тривимірної сітки гідрокомплексів оксидів заліза. Таким методом були отримані наночастинки оксиду заліза із гелю гідрооксиду заліза, утвореного змішуванням розчинів хлориду заліза FeCl_3 та NaOH , і наступним старіння гелю при 100°C протягом 8 днів [93], [94].

Теоретичні розрахунки впливу розмірних ефектів на магнітні властивості наночастинок мегеміту, виконані авторами [95] з застосуванням класичної моделі Дірака-Гейзенберга та врахуванням обмінних і дипольярних взаємодій, передбачають різницю ходу температурних залежностей намагніченості насичення для приповерхневої та внутрішньої зон наночастинок. У роботі [96] магнітні властивості наночастинок мегеміту досліджено методом Монте-Карло на основі тримірної класичної моделі Гейзенберга; проведено моделювання кристалічної структури шпінелі сферичних частинок із врахуванням надобмінної взаємодії між іонами заліза у тетра- та окта- позиціях і впливу поверхневої анізотропії на зміну температури Кюрі наночастинок у порівнянні з об'ємними матеріалами. Зменшення температури Кюрі та намагніченості при низьких температурах (близько 0К) для наночастинок виникає у зв'язку з порушенням симетрії та наявності приповерхневого шару, для якого існує кутовий розподіл поверхневої анізотропії.

1.4 Застосування оксидів заліза в якості електродних матеріалів електрохімічних джерел енергії

Актуальність досліджень, спрямованих на підвищення питомих енергетичних характеристик електрохімічних джерел електричної енергії визначається пріоритетними потребами всіх без винятку галузей промисловості – від індивідуальної електроніки до автомобілебудування. Науковий пошук передбачає збереження чи зниження ціни одиниці віддаваної потужності джерела при виконанні вимог технологічної та екологічної безпеки.

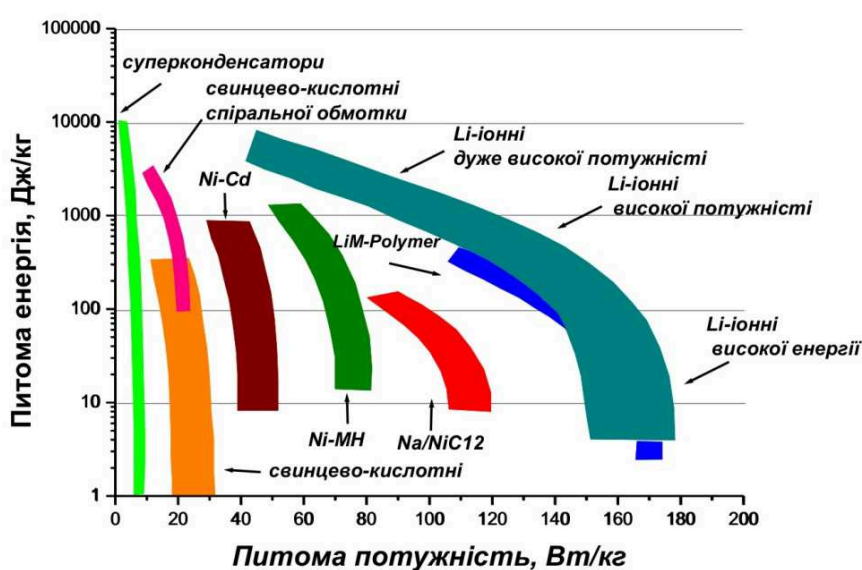


Рис.1.16 Сучасний стан електрохімічної енергетики.

Узагалення сучасного стану ринку електрохімічних джерел струму (ЕХДС) зроблено на рис. 1.16. Можна виділити дві групи найбільш перспективних пристроїв накопичення енергії. До першої групи належать літій та літій-іонні джерел струму (ЛДС та ЛІДС), які охоплюють широкий спектр значень питомих енергетичних характеристик. Систему, принцип роботи якої ґрунтується на явищі інтеркаляції іонів літію в шарувату чи каналъну структуру твердого тіла можна вважати придатною до комерційного впровадження, якщо вона демонструє значення питомих потужності та енергії більше 150–180 Вт/кг та більше 100–500 Дж/кг, відповідно. Друга група характеризується порівняно невеликими значеннями питомої потужності (одиниці Вт/кг), проте піковими питомими енергетичними характеристиками – до 10^5 Дж/кг.

ЛІДС знаходять застосування в пристроях, де споживання обмежується одиницями ампер (а в більшості випадків на перевищує десятків міліампер). Суперконденсатори застосовуються в пристроях, де необхідною умовою є швидке накопичення чи вивільнення електричної енергії; при цьому сила струму може досягати десятків та сотень ампер.

Варто згадати і про псевдоконденсатори та гідридні конденсатори. Ємність перших є результатом процесів електросорбції та окисно-відновних реакцій за участю матеріалу електрода. Їх принцип дії поєднує два механізми накопичення енергії – електростатичний як у суперконденсаторах з подвійним електричним шаром та фарадеївський, пов'язаний з перебігом редокс-реакцій.

Гібридні конденсатори (ГК) – асиметричні системи, їх електроди виконані з різних матеріалів і накопичення заряду на них протікає за різними механізмами. Катодом в ГК виступає матеріал з псевдоємністю, тобто акумулювання заряду на катоді відбувається внаслідок протікання окислювально-відновних реакцій, що не тільки підвищує питому ємність конденсатора, а й розширює область робочих напруг. Для ГК робочий діапазон потенціалів катода становить від 1,5–4,5 В відносно літійового електрода, тобто перевищує робочий діапазон вуглецевих конденсаторів, який складає 0,8–2,7 В. У ГК часто використовують комбінацію електродів з наноструктурованих оксидів та пористого вуглецю. Узагальнення експлуатаційних характеристик типових комерційних ЛІДС, суперконденсаторів та гібридних конденсаторів зроблено в табл. 1.5.

Одним із напрямків пошуку порівняно низьковартісних та екологічно безпечних електродних композицій є використання нанотехнологічних підходів, які дають можливість створювати нові матеріали з наперед заданими чи прогнозованими властивостями та гнучко змінювати їх електрохімічні ха-

рактеристики, варіюючи умови синтезу чи постобробки. Нанодисперсні та нанопористі оксиди заліза можна вважати перспективними кандидатами на роль основи електродної композиції як в ЛДС, так і ГК.

Таблиця 1.5

**Характеристичні параметри основних типів
електрохімічних джерел струму**

Характеристики	Суперконденсатор	Гібридний конденсатор	Літій-йонне джерело струму
час розряду	< секунди	< хвилин	0,1-10,0 годин
час заряду	< секунди	секунди	години
питома енергія, Дж/кг	0,03-0,3	5-10	20-100
густина енергії, Дж/л	0,05	0.05-5	50-250
питома потужність, Вт/кг	$> 10^4$	1000~2000	50-200
густина потужності, Вт/л	$> 10^6$	10^5 - 10^8	150
кулонівська ефективність	$> 0,9$	0,90-0,95	0,70-0,85

1.5 Літєві джерела струму на основі наноструктурованих оксидів заліза

Бінарні сполуки 3d-перехідних металів M_mX_n ($M = Co, Fe, Ni, Cu$; $X = F, O, S, N$) інтенсивно вивчаються як перспективні катодні матеріали для ЛДС. Зокрема, авторами [97] встановлено, що електроди на основі наночасток оксидів перехідних металів ($M = Co, Ni, Cu$ або Fe), демонструють значення питомої ємності >700 мА·год /г з відсутністю змін різниці потенціалів відносно металічного літію для 100 циклів заряду/розряду.

Перспектива використання оксиду заліза в якості електродного матеріалу стає все більш актуальною через його високу теоретичну ємність, електрохімічну стабільність, нетоксичність та дешевизну [98]. Труднощі, які виникають при цьому пов'язані в першу чергу із необоротними фазовими переходами матеріалу при впровадженні літію, малим значенням коефіцієнта дифузії літію, утворенням пасивуючої плівки на поверхні електрода та значними змінами структури матеріалу при інтеркаляції, що спричиняє механічне руйнування електроду. Використання наноструктурованих оксидів заліза є ефективним шляхом вирішення цих проблем [99].

Можливість застосування оксидів заліза в якості катодного матеріалу вперше розглядалася авторами [100]. Встановлено, що інтеркаляція супроводжується формуванням фаз впровадження $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ і $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$, причому для обох випадків $0 < x < 2$, де x – ступінь інтеркаляції іонів Li^+ . Авторами встановлена трансформація гексагональної ґратки гематиту в кубічну щільно упаковану при ступені інтеркаляції $x=1$ (1 моль Li^+ на моль Fe_2O_3). Показано, що кубічна фаза формується в процесі розподілу катіонів Li^+ ; в процесі подальшого відновлення ця фаза розпадається з утворенням кластерів металу та оксиду літію.

1.5.1 Електродні матеріали на основі гематиту

Електрохімічні реакції, які відбуваються на межі електроліт/катод для процесів розряду та заряду можна записати у вигляді:



Утворення Li_2O та Fe передбачає теоретичну ємність 1436 мА·год/г. Авторами [101] здійснено порівняння електрохімічних властивостей гематиту різної морфології, отриманого гідротермальною обробкою преципітатів, осаджених додаванням аміачної води до розчину $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Виявлено, що морфологічні особливості матеріалу загалом незначно впливають на його електрохімічні властивості при застосуванні в якості основи катодної композиції ЛДС. В якості електроліту використовувався 1М розчин LiPF_6 в суміші етиленкарбонат/диметилкарбонат.

На розрядних кривих виділяються три області (рис. 1.17) – перша відповідає впровадженню іонів Li^+ в структуру $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ без структурної трансформації гек-

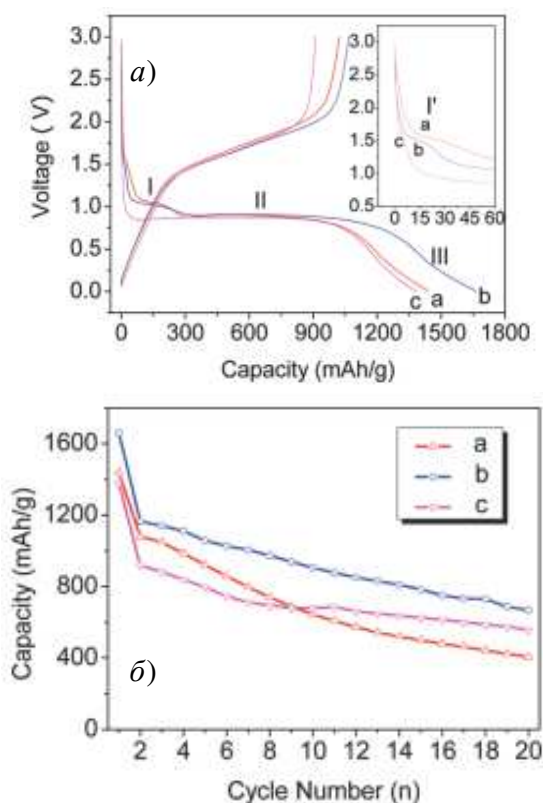


Рис.1.17 Розрядно-зарядні криві ЛДС з катодами на основі гематиту різної морфології: полікристалічні наночастинки (а), монокристалічні наночастинки (б), кубічні агломерати (с) (густина струму 50 мА/г) (а) та циклювальна ефективність катодів на основі цих матеріалів

сагональної ґратки в кубічну, що визначає чітку залежність протяжності цієї ділянки від розмірів частинок матеріалу. Широке плато в околі 0,85 В відповідає оборотній реакції переходу між кубічним $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ і Fe. Хоча для цього випадку фіксується незначні відмінності для випадку матеріалів різної морфології, проте її протяжність близька до теоретичного значення 1007 мА·год/г, яка відповідає реакції (1.3).

Таким чином, струмотворчий механізм, відмінний від класичної ідеї інтеркаляції/деінтеркаляції іонів Li^+ , який передбачає утворення Li_2O , та відновлення наночастинок металу (1-5 нм). При цьому відбуваються реакції не характерні для випадку шаруватих сполук:



В цій реакції наночастинок сполуки M_xZ_y розкладаються з утворенням нанокompозиту частинки металу/сполука Li_nX . Обмеження літій-вмісною фазою розмірів частинок металу підвищує їх електрохімічну активність і сприяє оборотності реакцій окислення/відновлення [97]. Процеси що відбуваються на останньому, третьому етапі процесу розряду пов'язані з формуванням на поверхні частинок катодного матеріалу поверхневого пасивуючого шарі. Щодо циклювальних характеристик (рис.1.17, б), то після 20 циклів максимальну ефективність (670 мА·год/г) демонструє катодний матеріал на основі монокристалічних наночастинок.

Загалом спостережувані закономірності стосуються і значних густин струмів розряду, як показує зокрема дослідження авторів [102] (рис. 1.18). На катодній вітці для першого циклу спостерігаються два піки (відносно металічного літію) – при 1,53 та 0,5 В, що пов'язані відповідно інтеркаляцію літію та відновлення заліза, тоді як на анодній вітці фіксується тільки один пік 2,1 В, що відповідає окисленню заліза.

З ростом числа циклів спостерігається зсув катодних піків в сторону вищих потенціалів із зменшенням їх пікової та інтегральної інтенсивностей, в той час як для анодного піку фіксується зменшення тільки пікової інтенсив-

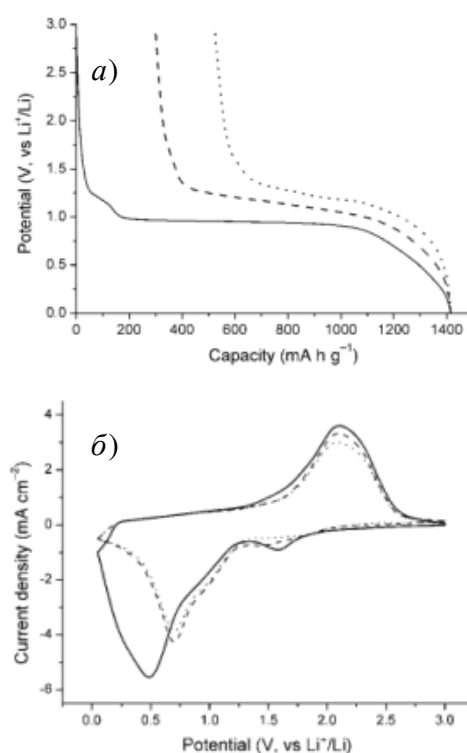


Рис.1.18 Розрядні криві (а) та циклічні вольтамперограми ($V=0.5$ мВ/с) (б) для ЛДС з катодом на основі нанотрубок гематиту 1, 10 та 20 цикли.

ності, що свідчить про часткову необоротність процесів відновлення та окислення (електроліт 1M LiPF₆ в суміші етилен карбонат / пропілен карбонат / диетилкарбонат 3:1:1).

Відкритим залишається питання локалізації іонів Li⁺ в гематиті. Для його структури характерною є наявність каналів в першому шарі октаедрів [FeO₆] вздовж напрямків [001] і [100], причому вони не візуалізуються при збільшенні числа шарів (рис.1.19).

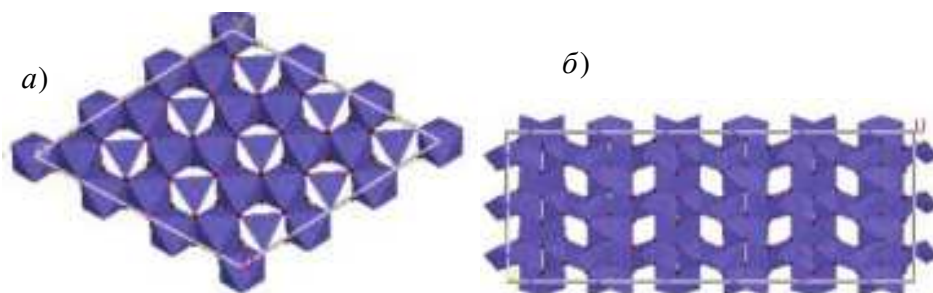


Рис.1.19 Канали в структурі гематиту, кристалографічні напрямки [001] (а) і [100] (б).

Таким чином, поверхня гематиту володіє позиціями, придатними для локалізації іонів Li⁺, що буде визначати зв'язок між величиною питомої площі поверхні катодного матеріалу та ємнісними характеристиками ЛДС. Це припущення підтверджується дослідженнями авторів [102] (рис. 1.20).

З іншого боку авторами [103] повідомляється про досягнення значень питомої ємності >1000 мА·год/г при застосуванні мікрокристалічного (розмір чатинок 0,3 мкм) гематиту. Кулонівська ефективність на густинах струмів розряду 0,005, 0,01, 0,05 і 0,2 мА / см² становила 93, 84, 74 і 69 % відповідно.

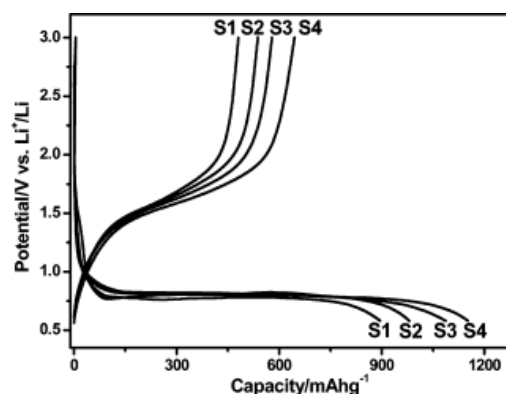


Рис.1.20 Розрядно-зарядні характеристики ЛДС з катодами на основі гематиту з різною питомою площею поверхні:

S1- 6, S2-16, S3-32, S4-52 м²/г

1.5.2 Електродні матеріали на основі магеміту

Катодний матеріал на основі нанокристалічного магеміту тестувався авторами роботи [104] (рис.1.21). Розчин FeCl₂·4H₂O, ацетату натрію талимонної кислоти змішувався з ацитиленою сажею з наступним тривалим перемішуванням, просушуванням і відпалом при 200°C у вакуумі. Фор-

мувалися стержневидні агломерати довжиною 200-250 нм, що склалися з частинок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ розмірами декілька нанометрів.

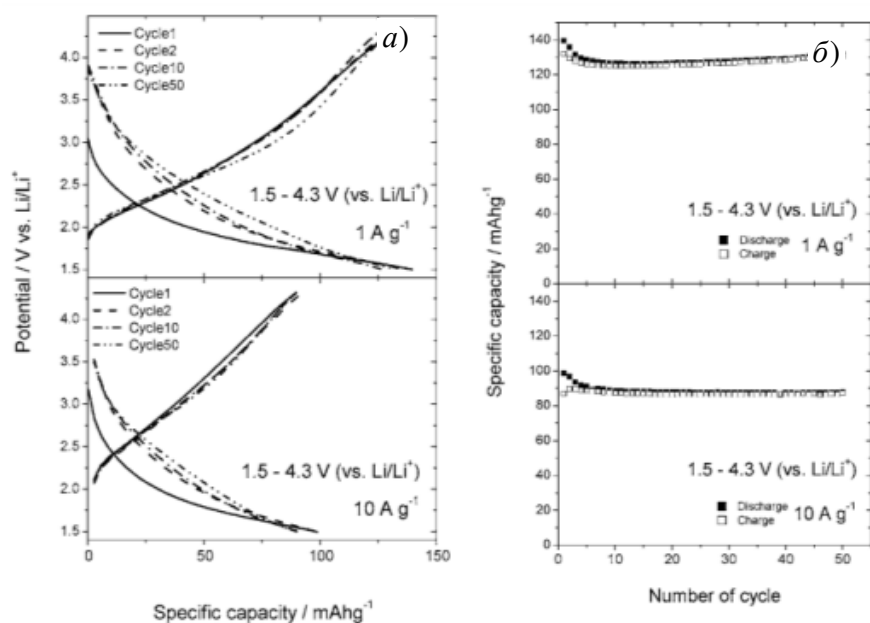


Рис.1.21 Розрядно-зарядні криві (а) та кулонівська ефективність (б) ЛДС з катодом на основі композиту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /ацетиленова сажа [104].

Згідно з повідомленнями [105] структура $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ необоротно трансформується з дефективної шпінелі до структури типу кам'яної солі в результаті міграції іонів Fe^{3+} з 8а в 16с вузли при потенціалі близько 1.6 В відносно літійового електрода (рис. 1.22).

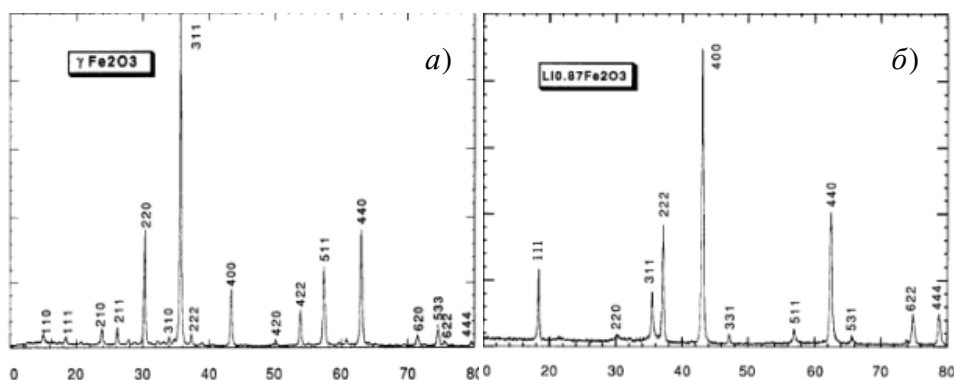


Рис. 1.22 Зміни кристалічної структури магеміту після впровадження іонів літію ($x=0,87$) [105].

Таке переміщення та ріст величини сталої ґратки з 0,835 до 0,843 нм фіксувалося і авторами [104]. Лінійна залежність сталої ґратки нанорозмірного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (розмір частинок близько 7 нм) синтезованого термічним розкладом $\text{Fe}(\text{CO})_5$ була зафіксована авторами [106] (рис.1.23). Електролітом служив 1 М LiPF_6 в суміші етиленкарбонат / диетилкарбонат (3:7). Катодна

композиція готувалася як суміш $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ацителенової сажі та полівініліденфториду з масовим відношенням 4:2:1. Суміш була диспергована в N-метил-2-піролідоні і нанесена на алюмінієву фольгу, з наступним просушуванням при 80°C у вакуумі. Порівняння розрядних характеристик ЛДС з катодами на основі $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (розмір частинок 7 нм та близько 1 мкм) (рис.1.24) показує різку залежність розрядної ємності від морфологічних характеристик матеріалу та розміру часток.

Відповідно до даних месбауерівської спектроскопії, розряд ЛДС супроводжується відновленням близько половини іонів Fe^{3+} до Fe^{2+} , причому структурні зміни в магеміті не відбуваються до значень ступеня впровадження $x=1,37$. Авторами вважається, що даний факт є наслідком нанорозмірності частинок матеріалу що робить можливим перебіг оборотної інтеркаляції іонів Li^+ . Для структури шпінелі з сталою ґратки 0,835 нм та параметром $u = 0,387$ розміри 8a, 8b, 16c та 16d порожнин становлять відповідно 60, 26, 81, і 61 пм. Для іонів Fe^{2+} іонний радіус становить 63 пм (координаційне число (КЧ) рівне 4, високоспіновий стан (ВСС)) і 78 пм (КЧ=6, ВСС). Для Fe^{3+} радіус становить 49 пм (КЧ=4, ВСС) та 65 пм (КЧ=6, ВСС). Таким чином, розмір іонів Fe^{2+} , які утворюються при відновленні заліза надто великий для тетраедричних 8a – порожнин, тому вони заповнюють порожні октаедричні 16c-позиції. Інтерка-

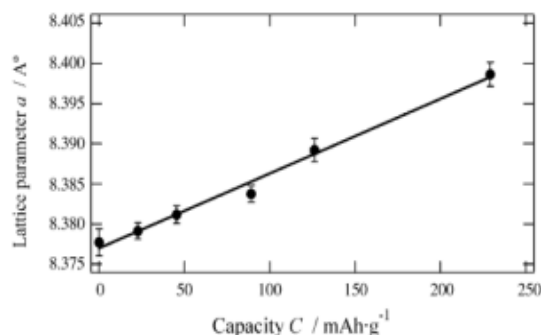


Рис.1.23 Зміна сталої ґратки нанодисперсного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ як функція питомої ємності ЛДС з катодом на основі цього матеріалу.

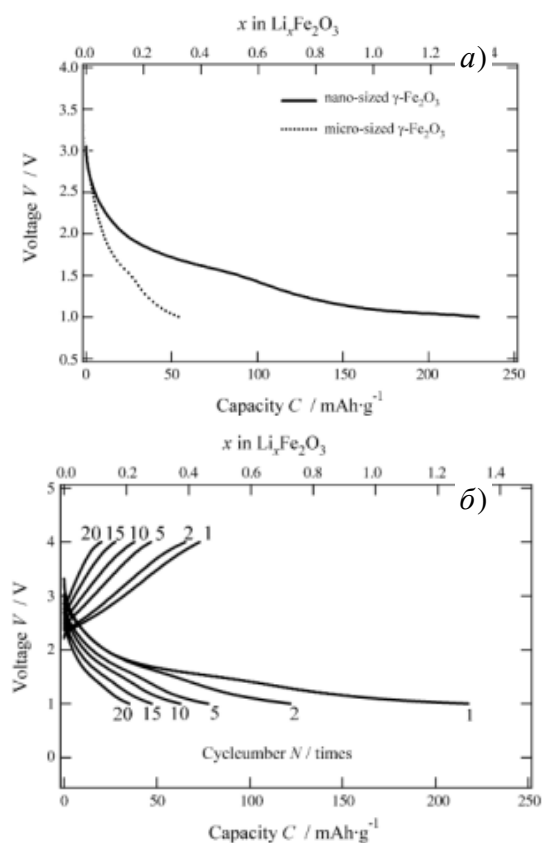


Рис.1.24 Розрядні криві ЛДС з катодом на основі $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з частинками розміром 7 нм (а) та циклювальні характеристики ЛДС з катодом на основі нанодисперсного магеміту (б) [106].

порожнин, тому вони заповнюють порожні октаедричні 16c-позиції. Інтерка-

ляція передбачає наявність в гратці як енергетично вигідних позицій для локалізації іонів Li^+ , так і каналів, по яких може здійснюватися дифузійний рух цих йонів. Авторами [104] припускається, що літій потрапляє саме до 8а-порожнин, що підтверджують рентгенодифрактометричні дані.

На сьогодні одним з найперспективніших анодних матеріалів комерційних ЛДС є метопористий графен, який демонструє порівняно високі значення оборотної потужності (340-365 мА·год/г, 500-550 мА год/см³) [107]. Водночас анод на основі графену володіє значною незворотною ємністю та низькою кулонівською ефективністю. Одним зі шляхів вирішення цієї проблеми є застосування гібридних структур оксид графену/магеміт. Зокрема, авторами [108] здійснено порівняння електрохімічних властивостей композиту оксид графену/магеміт та чистого магеміту. При першому циклі інтеркаляції/деінтеркаляції (діапазон напруг 0,1–3,0 В, густина струму перших двох циклів – 45 мА/г, наступних – 500 мА/г) чистий магеміт показав значення питомої потужності 1032 мА·год/г, проте після 50 циклу ємність становила 224 мА·год/г. В той же час питома ємність на першому циклі розряд/заряду для композиту склала 1133 мА год/г, спадаючи після 50 циклів до 666 мА год/г.

Композитний матеріал графен/ Fe_2O_3 використовувався авторами [109] як анодний матеріал ЛДС. Встановлено, що після 90 циклів заряд/розряду при густині струму 100 мА г⁻¹ питома потужність складає 92% від початкової.

У роботі [110] в якості активної компоненти анода ЛДС використовували гібридну сполуку $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ синтезовану гідротермальним методом, що спричинило зростання енергетичних характеристик ЛДС завдяки вищому значенню коефіцієнта дифузії іонів Li^+ та меншій величині питомого опору в порівнянні з чистими сполуками Co_3O_4 та Fe_2O_3 .

1.6 Оксиди заліза як електродний матеріал для суперконденсаторів

Останнім часом з'являються роботи, в яких висвітлюється перспектива застосування оксидів заліза в якості компонента електродного матеріалу для суперконденсаторів. Потенційними перевагами цих матеріалів залишаються високе значення теоретичної питомої ємності, низька вартість та нетоксичність матеріалів. Більшість робіт спрямовано на встановлення оптимального підбору цілого ряду вимог – контроль морфологічних та структурних параметрів, складу електродного матеріалу та вибір оптимального електроліту. В даному випадку основним розглядається етап отримання матеріалу. При цьому основа катодної композиції повинна поєднувати такі характеристики як:

розвинена поверхня, пориста структура та максимально можливе значення питомої провідності при кімнатній температурі.

В роботі [111] пористі квіткоподібні наноструктури $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (питома поверхня $64 \text{ м}^2/\text{г}$, діаметр пор $6,44 \text{ нм}$) отримувалися методом темплатного синтезу (осадження з суміші $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сечовини та бромиду тетрабутиламонію в присутності етиленгліколю). Склад електродного композиту: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (70 мас.%), ацетиленова сажа (20 мас. %), ПВФ (10%). Розрядна ємність матеріалу становить 127 Ф/г (електроліт $0,5 \text{ MNa}_2\text{SO}_3$ при густині струму 1 А/г) (рис. 1.25). Матеріал продемонстрував (трьохелектродна схема – платиновий протиелектрод та насичений каломельний електрод порівняння) кулонівську ефективність 80% після 1000 циклів заряду/розряду.

Повідомляється також і про значно вищі значення питомої ємності, зокрема авторами [112] при застосуванні тонких плівок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, отриманих відпалом преципітатів осаджених з розчину FeCl_3 досягнуто значення 540 Ф/г (електроліт 1 М розчин КОН при густині струму $2,5 \text{ А/г}$) (рис.1.26). Авторами встановлено критичну залежність характеристик електродного матеріалу від концентрації розчину з якого він був осаджений.

В роботі [113] здійснено порівняння характеристик симетричних (обидва електроди на основі багатощарових вуглецевих нанотрубок (БВНТ)) та гібридних конденсаторів (катод- БВНТ, анод –композит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{БВНТ}$) (рис. 1.27). Досягнуто значень питомої ємності до 100 Ф/г (електроліт 1 М LiClO_4 в суміші етилен карбонат/диметил карбонат (1:1) при густині струму $0,5 \text{ А/г}$). Встановлено, що застосування композиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{БВНТ}$ дозволяє збільшити питому ємність і досягнути питомої енергії до $50 \text{ Вт}\cdot\text{год/кг}$ та питомої потужності до 1000

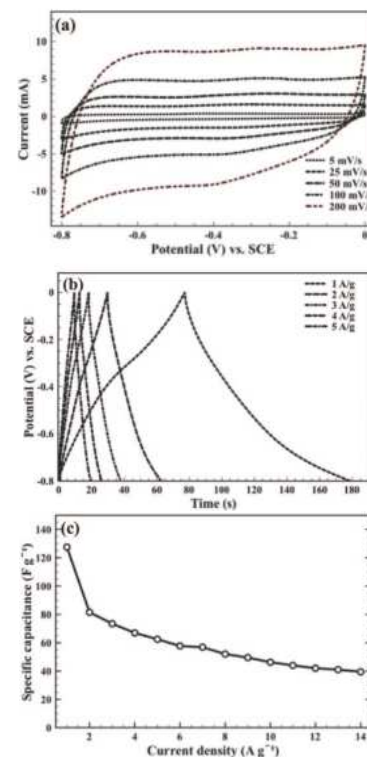


Рис.1.25 Характеристики електродного матеріалу на основі пористого $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [111].

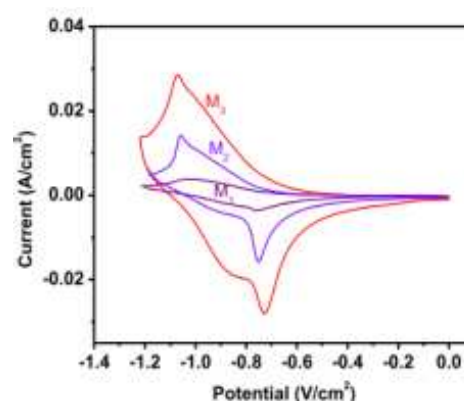


Рис.1.26 Циклічні вольтамперограми електродів на основі електроосадженого $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [112].

Вт/кг у вікні потенціалів 0,0–2,8 В. Піки на вольтамперограмах конденсаторних систем БВНТ- α - Fe_2O_3 та БВНТ-БВНТ/ α - Fe_2O_3 в діапазоні потенціалів 1,8–2,5 В та 0,2–1,5 В автори пов'язують з процесами інтер-

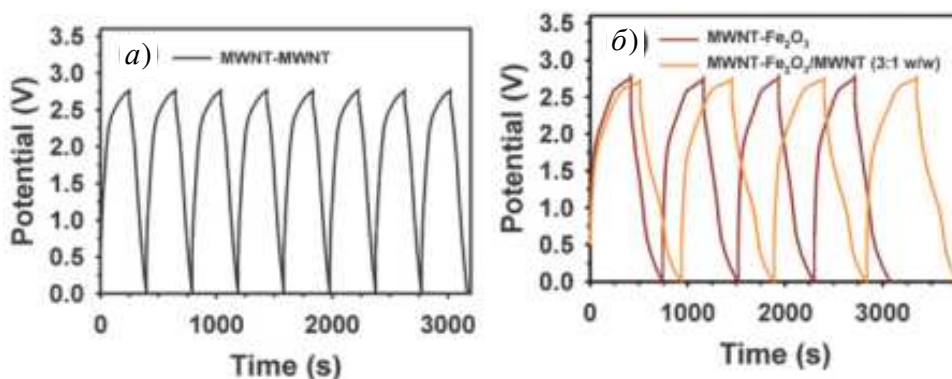
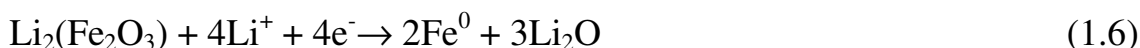


Рис.1.27 Заряд-розрядні криві конденсаторних систем: БВНТ- БВНТ (а), БВНТ- α - Fe_2O_3 та БВНТ-БВНТ/ α - Fe_2O_3 (b) [113].

каляції/деінтеркаляції іонів Li^+ та редокс-реакціями на поверхні α - Fe_2O_3 в процесі заряду/розряду:



Можливим є і псевдоємнісний механізм оборотного накопичення заряду на частинках α - Fe_2O_3 за механізмом [114]:

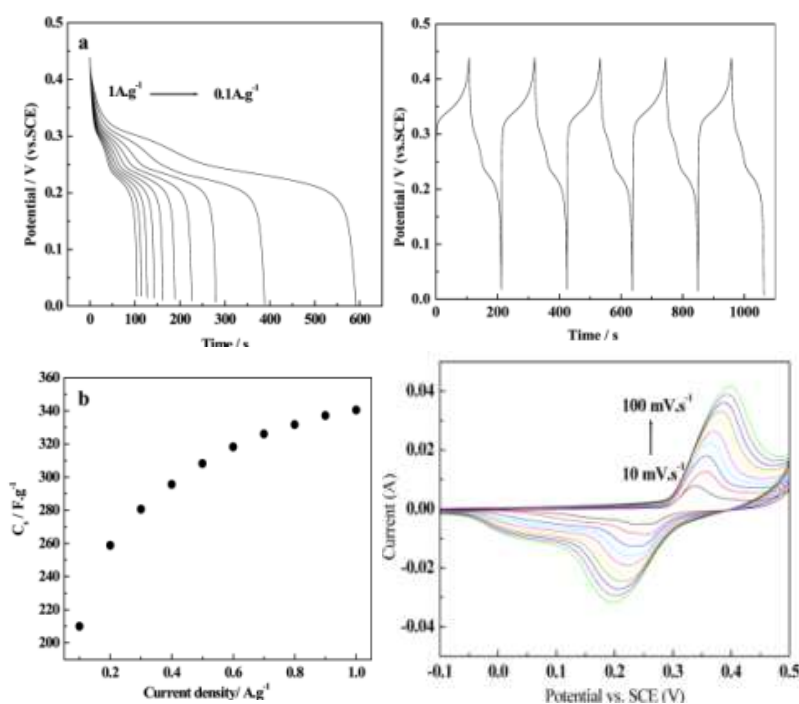


Рис. 1.28 Заряд-розрядні криві, залежність питомої потужності від густини струму та циклічні вольтамперограми для нанодисперсного (40 нм) α - Fe_2O_3 отриманого гідротермальним методом [114]

Автори цієї роботи отримували нанодисперсний гематит (розмір частинок 30-40 нм) гідротермальною обробкою суміші розчинів $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ацетату натрію та полівінілпіролідону при температурі 200°C впродовж 18 год. Склад електродного композиту: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (70 мас.%), графен (15 мас.%), ПВФ (15 мас.%). Композит після пресування в нікелеву сітку впродовж 12 год висушувався при температурі 80°C . Застосовувалася типова трьохелектродна схема – платиновий протиелектрод та насичений каломельний електрод порівняння, електроліт – 1М розчин КОН. При густинах струму 0,1-1,0 А/г питома ємність матеріалу становить 210-340 Ф/г, причому фіксується її ріст зі збільшенням густини струму (рис. 1.28).

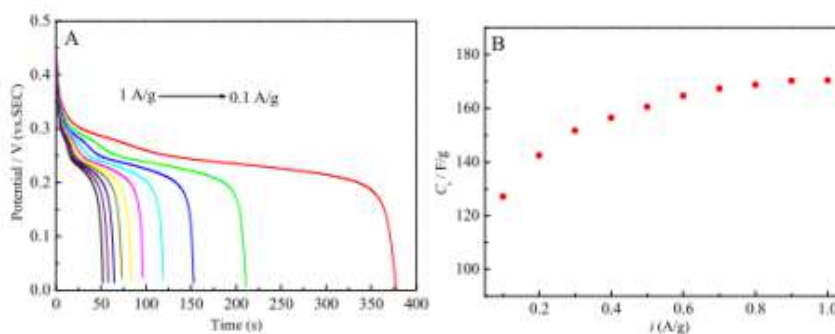


Рис.1.29 Заряд-розрядні криві, залежність питомої потужності від густини струму для електродів на мікрокристалічного (1 мкм) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [114]

Цими ж авторами здійснено порівняння електрохімічної поведінки нано- та мікрокристалічного гематиту за аналогічних експериментальних умов (рис.1.29). В цьому випадку питома ємність також зростає з ростом густини струму, досягаючи значення 165 Ф/г при близькій до 1 кулонівській ефективності впродовж 500 циклів заряду/ розряду. Таким чином основну роль відіграє величина питомої поверхні матеріалу.

Висновки до розділу 1

1 Зроблено послідовний огляд літературних джерел про загальний стан досліджуваної наукової проблеми, обґрунтована актуальність вибору теми.

2 Здійснено класифікацію і стислий виклад основних фізичних властивостей оксидів та гідрооксидів заліза, представлено два основні підходи для побудови кристалічної структури оксидних фаз заліза.

3 Розглянуто кристалічну, електронну і магнітну структури поліморфних модифікацій оксидів заліза: магеміт, магнетит та гематит, і проаналізовано причини їх зміни при переході від мікро- до наноструктурованих матеріалів.

4 Проведено класифікацію і аналіз методів синтезу нанодисперсних оксидів заліза та представлено систематизацію літературних даних для вибору універсального методу, що дозволяє розкрити взаємозв'язок між умовами синтезу та структурними, морфологічними та магнітними характеристиками наноматеріалів і забезпечує отримання функціональних матеріалів з наперед заданими, оптимізованими для застосування в певній галузі властивостями.

5 Встановлено, що ефективним способом отримання нанодисперсних оксидних фаз заліза є золь-гель метод, який дозволяє контролювати і цілеспрямовано змінювати фазовий склад та морфологію матеріалу, формувати різноманітні структури при кімнатних температурах, контролювати процес синтезу, забезпечувати однорідність багатокomпонентних систем за рахунок змішування в рідкому середовищі.

6 Розглянуто актуальні проблеми підвищення питомих енергетичних характеристик електрохімічних джерел живлення шляхом використання в якості електродних матеріалів наноструктурних сполук та вдосконалення експериментальних методів їх синтезу для отримання матеріалів з наперед заданими характеристиками та властивостями.

7 Висвіслено проблематику застосування в якості електродного матеріалу електрохімічних джерел струму нанодисперсних оксидів заліза, зокрема магеміту і гематиту, з певним типом морфології, структурним впорядкуванням, розподілом та розміром пор.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Особливості застосування методу рентгеноструктурного аналізу для дослідження ультрадисперсних матеріалів

Одним з основних завдань, що стоять сьогодні перед прикладною фізикою, є розробка нових функціональних матеріалів твердотільної електроніки з наперед заданими структурними, а значить і механічними, електричними, магнітними та оптичними характеристиками. Ефективне розв'язання цієї задачі передбачає широке використання високопрецизійних, експресних та неруйнівних методів аналізу структурного впорядкування твердого тіла. Рентгенівський структурний аналіз посідає серед цих методів особливе місце, яке зумовлюється кількістю фізичних характеристичних параметрів, значення яких можна отримати з аналізу рентгенівської дифракційної картини.

Рентгенодифрактометрична картина полікристала характеризується трьома факторами [115]:

- кутове положення дифракційних максимумів – визначається розташуванням атомів кристалічної ґратки та дозволяє отримати інформацію про федорівську групу симетрії досліджуваної речовини і встановити значення параметрів елементарної комірки;
- інтегральна інтенсивність дифракційних максимумів визначається типом та кількістю атомів що формують кристалічну ґратку певної групи симетрії та дозволяє визначити характеристики статичних та динамічних зміщень атомів у вузлах кристалічної ґратки, проаналізувати анізотропний характер хімічних зв'язків в кристалі і виявити наявність текстури;
- ширина дифракційних максимумів визначається:
 1. умовами (геометрією) зйомки;
 2. величиною, формою, та розподілом по величині та формі кристалітів, кожен з яких розсіює рентгенівське проміння когерентно (область когерентного розсіювання – ОКР);
 3. наявністю, величиною та анізотропією просторового розподілу мікронапруг між окремими ОКР;
 4. неоднорідністю по об'єму зразка параметрів кристалічної ґратки;
 5. немонахроматичністю рентгенівських променів.

2.2.1 Мікроструктурний аналіз

В багатьох випадках особливо цінною є інформація, яку можна отримати з аналізу кутового розподілу ширини дифракційних максимумів, зокрема усереднений по об'єму зразка розмірів кристалітів. Умови низькотемпературного золь-гель синтезу високодисперсних матеріалів у випадку зменшення ймовірності агрегатації дозволяють отримувати оксиди металів у вигляді окремих кристалітів (кожен ОКР може вважатися окремою частинкою). Електронна мікроскопія, поряд з очевидними перевагами (прямий метод спостереження) має ряд недоліків, зокрема аналізується тільки вузька зона спеціально підготованого зразка. Окрім того, інтерпретація та узагальнення результату в багатьох випадках проблематичні.

В даному випадку рентгенівська дифрактометрія стає потужним та багатофункціональним інструментом для встановлення параметрів мікроструктури високодисперсних матеріалів водночас з визначенням їх структурних параметрів.

Для двох сусідніх площин (hkl) різниця ходу між променями, розсіяними під кутами θ і $\theta + \Delta\theta$ дорівнюватиме $\delta = 2d \sin(\theta + \Delta\theta) - 2d \sin \theta$. Використовуючи формулу для синуса суми двох кутів і зважаючи, що $\cos \Delta\theta = 1$ і $\Delta\theta \rightarrow 0$, а $\sin \Delta\theta = \Delta\theta$, $\Delta\theta \rightarrow 0$, одержимо: $\delta = 2d \cos \theta \Delta\theta$. Для кристала, який складається з m атомних площин (hkl) – $\delta_m = 2d_m \cos \theta \Delta\theta$. Поки різниця ходу променів δ_m , відбитих від першої і m -ї площин залишається меншою від λ , промені, відбиті окремими площинами, частково підсилюють один одного. Коли величина δ_m стане рівною λ , то промені, розсіяні під кутами θ і $\Delta\theta$, повністю погасяться. Умова $\delta_m = 2d \cos \theta \Delta\theta = \lambda$ визначатиме, таким чином, ширину дифракційного максимуму. Звідси отримуємо, що

$\beta_s(2\theta) = \Delta\theta = \frac{K\lambda}{2\langle D \rangle_V \cos \theta}$, де $\beta_s(2\theta)$ – ширина експериментальної лінії. В першо-

му наближенні $\beta_s(2\theta) = \frac{\int I(\theta) d\theta}{I_{\max}}$, де $\langle D \rangle_V$ – розмір кристала в напрямку, перпендикулярному до групи площин з індексами (hkl), ширина дифракційного

рефлекса, для яких становить $\beta_s(2\theta)$. Константа K визначається формою кристалітів, і в загальному випадку близька до одиниці. Метод Шерера у вигляді описаному вище реально застосовний тільки для визначення інтегрально усередненого по об'єму розміру $\langle D \rangle_V$, при розмірах кристалітів 20-70 нм за умови відсутності мікронапруг між ними та нехтуванням розподілом кристалітів за формою. Цій умові наближено відповідають синтезовані низько-

температурним методами високодисперсні матеріали чи піддані сильній пластичній деформації з подальшим відпалом метали.

Сток і Вілсон вперше показали, що уширення лінії дифрактограми для напружених чи недосконалих кристалів володіє іншою кутовою залежністю порівняно з складовою уширення, викликаною наявністю кристалітів малих розмірів; встановлена залежність дала змогу розрахувати усереднене значення міжкристалічних напруг:

$$\langle \varepsilon \rangle = \beta_{напр} / \{4 \tan \theta\} \quad (2.1)$$

Визначення уширення, викликаного дефектами структури ускладнено тим, що рентгенівські дифракційні лінії навіть для зразків з близьким до ідеального кристалічним впорядкуванням, мають кінцеву ширину.

Розглянемо питання про те, як можна виділити інструментальну ширину ліній $b(2\theta)$ із експериментальної ширини дифракційного профілю $B(2\theta)$ та отримати дифракційне уширення $\beta(2\theta)$. Для цього використовують аналіз форми дифракційних ліній еталона та досліджуваного зразка. Нехай $g(x)$ – функція, що описує форму дифракційної лінії еталона, $x = 2|\theta - \theta_{бр}|$ – кутова відстань від максимуму дифракційної кривої до точки, в якій вимірюється інтенсивність; функція $g(x)$ нормована так, що $g(0) = 1$, вид її визначається експериментально. Інтегральна ширина цієї лінії визначається як $b = \int g(x) dx$. Інтегральна ширина лінії еталона визначає інструментальну ширину для застосованої експериментальної установки, при умові якщо дифракційним уширенням ліній еталона можна нехтувати. Для цього еталон повинен володіти наступними властивостями:

- 1) лінійні розміри блоків в кристалах еталона повинні бути не менші 1 мкм;
- 2) мікронапруги в еталоні відсутні;
- 3) положення ліній еталона близькі до положення ліній досліджуваного зразка.

Для металів цим умовам наближено задовільняє відпалений зразок, аналогічний досліджуваному.

Якщо позначити фізичний профіль дифракції (згортка парціальних профілів, зумовлених як наявністю кристалітів малих розмірів так і мікронапруг між ними) як $p(x)$, а експериментально отриманий дифракційний профіль $h(x)$, тоді :

$$h(x) = \int p(z)g(x-z)dz + b(x) + n(x) \quad (2.2)$$

де $b(x)$ – функція фону, $n(x)$ – шум, $\langle n(x) \rangle = 0$. При визначенні $g(x)$ на сьогодні використовуються спеціально підготовані зразки з мінімальним рівнем фізичного уширення. Національним інститутом стандартів і технологій (NIST)

США було розроблено спеціальний стандартний порівняльний матеріал SRM 660a, яким є спеціально виготовлений зразок складу LaB_6 .

Аналіз кутової залежності ширини дифракційної лінії дозволяє отримати достовірну інформацію про мікроструктуру матеріалу тільки за умови коли експериментальна ширина як мінімум вдвічі перевищує інструментальну. Використовуючи цей критерій, можна розрахувати, що при ширині рефлексу еталона $b = 0,15^\circ$ визначення усередненого розміру кристалів можливе, якщо цей розмір не перевищує 50 нм.

Використовуючи величини $p(x)$ та $h(x)$ аналогічно до вкладу інструментальної ширини $b = \int g(x)dx$ можемо записати компоненти фізичної та спостережуваної повної ширини на половині висоті як, відповідно, $\beta = \int p(x)dx$; $B = \int h(x)dx$. Фізичний зміст інтегральної ширини B – ширина прямокутника, що має ту ж площу та висоту, як і дифракційний пік.

При умові, що функції $g(x)$ і $p(x)$ відомі, існує можливість визначення β/B і b/B та встановлення зв'язку між ними. Однак, експериментально можна визначити $g(x)$ і $h(x)$, але не можна встановити форму кривої фізичного (дифракційного) уширення (розмиття) $p(x)$. Перший метод у вирішенні задачі розділення впливу факторів на розширення ліній ґрунтується звичайно на підборі аналітичних функцій типу кривих Гауса, Лоренца чи їх комбінацій – $\exp[-\alpha x^2]$, $\frac{1}{1+\alpha x^2}$ та $\frac{1}{(1+\alpha x^2)^2}$, – які в основному відрізняються на хвостах ліній.

Нехай $g(x)$ і $h(x)$ описуються функціями Гауса : $g(x) = e^{-k_2^2 x^2}$ і $p(x) = e^{-k_1^2 x^2}$. Тоді $b = \int g(x)dx = \frac{\sqrt{\pi}}{k_2}$, $\beta = \int p(x)dx = \frac{\sqrt{\pi}}{k_1}$. $B = \frac{k_2}{\sqrt{k_1^2 + k_2^2}}$, $b = \frac{k_1}{\sqrt{k_1^2 + k_2^2}}$, звідки отримуємо $b^2 + \beta^2 = B^2$. Формули, які виражають взаємозв'язок β/B та b/B узагальнені в табл. 2.1.

В більшості випадків для реальних розрахунків використовуються експериментальні значенні повної ширини дифракційного профілю на половині висоті (Γ). Проте, для різних апроксимуючих спостережуваних профілів аналітичних функцій, інтегральна ширина B та повна ширина профілю на половині висоті дещо відрізняють, що необхідно враховувати при точних розрахунках, наприклад :

- лоренцівська форма експериментального профілю: $B = (\pi/2)\Gamma$;
- гаусівська форма експериментального профілю: $B = (\pi/4 \ln 2)^{1/2} \Gamma$.

Таблиця 2.1

Формули, які виражають взаємозв'язок β/B та b/B при застосуванні різних апроксимуючих функцій

$g(x)$	$p(x)$	зв'язок між b, β та B
$e^{-k_2 x^2}$	$e^{-k_1 x^2}$	$\beta/B = \sqrt{1 - b^2/B^2}$
$(1 + k_2 x^2)^{-2}$	$(1 + k_1 x^2)^{-1}$	$\beta/B = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{4b}{B} + \sqrt{3 \frac{b}{B} + 1} \right)$
$(1 + k_2 x^2)^{-1}$	$(1 + k_1 x^2)^{-2}$	$\beta/B = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{b}{B} + \sqrt{1 - b/B} \right)$
$(1 + k_2 x^2)^{-1}$	$(1 + k_1 x^2)^{-1}$	$\beta/B = 1 - b/B$
$(1 + k_2 x^2)^{-2}$	$(1 + k_1 x^2)^{-2}$	$B = \frac{(b + \beta)^2}{(b + B)^3 + bB}$

Таким чином, для точного аналізу впливу ефектів розміру частинки та внутрішніх напруг необхідно визначити інструментальну ширину лінії b . В залежності від вибору апроксимуючої функції, за умови що функція фізичного уширення являє собою згортку профілів, ширини яких є наслідком ефектів розміру кристалітів (β_{size}) та наявністю мікронапруг між ними (β_{strain}) можна встановити, що:

- Лоренцівська форма експериментального профілю – $\{B - b\} = \beta_{size} + \beta_{strain}$;
- Гаусівська форма експериментального профілю – $\{B^2 - b^2\} = \beta_{size}^2 + \beta_{strain}^2$.

Використовуючи ці співвідношення Вільямсоном та Холлом було запропоновано метод розділення вкладів розміру ОКР та напруг між ними у ширину дифракційного профілю, використовуючи різний вид залежності β_{size} та β_{strain} від кута Брега. Співвідношення Вільямсона-Хола для випадку лоренцівської форми апроксимуючої профілю кривої має вигляд :

$$\{B - b\} = \frac{\lambda}{\langle D_V \rangle \cos \theta} + 4 \varepsilon_{strain} \{tg \theta\} \quad (2.3)$$

Для побудови графіка Вільямсона-Хола необхідно відкласти значення $\{B - b\} \cos \theta$ (значення кута θ в радіанах) по осі y та $4 \sin \theta$ по осі x . Отримана залежність апроксимується лінійною функцією, яка відтинає відрізок на осі y , рівний $\frac{\lambda}{\langle D_V \rangle}$, звідки для застосованої довжини хвилі λ розра-

ховується $\langle D_V \rangle$, а середньозважене по об'єму зразка значення мікронапруг визначається як тангенс нахилу прямої відносно осі x .

2.1.2 Метод Рітвелда

Рівняння $I(\vec{S}) = I_{\text{ког}} + I_{\text{диф}}$ для випадку полікристала з добре розділеними брегівськими піками запишеться як:

$$y_i = \sum_H I_H \Omega(T_i - T_H) + D_i + B_i \quad (2.4)$$

де y_i – число імпульсів на канал, i – характеризує дискретне спостереження по розсіюючій змінній T_i ($T_i = 2\theta_{\text{брега}}$), \vec{H} визначає вклад когерентного розсіювання в канал, I_H – інтегральна інтенсивність відбивання, \vec{H} , $\Omega(T_i - T_H)$ – нормована функція дифракційного профілю в позиції T_i внаслідок відбивання \vec{H} в позиції T_H , D_i – дифузне розсіювання на дефектах, B_i – варіації фону, внаслідок термального розсіювання, непружних ефектів, особливостей зразка.

Дифузний доданок представляється, як сферичний розклад 2-го доданка вихідного рівняння (2.4). Аналітичний вираз для загального випадку (спрощений): $D_i = D(Q_i) = \sum_j \alpha_j \frac{\sin QR_j}{QR_j}$, інтерпретація коефіцієнтів α_j і відстаней R_j

залежить від конкретної моделі дефекту.

Щоб отримати максимум інформації з експериментальних дифракційних даних, абсолютні значення (скориговані на нееластичні процеси і вплив умов зйомки) інтенсивності повинні бути просумовані для отримання вигляду істинного фону. Тільки при цих застереженнях, дифузне розсіювання можна обробляти чисельно.

Інформація про усереднену кристалічну структуру міститься в $I_H(F^2)$ і T_H (через параметри комірки).

Розмір і форма ОКР так, як і напруги спричинені дефектами, роблять вклад у функцію профілю $\Omega(T)$.

В класичному методі Рітвелда сума квадратів різниць між $I_{\text{іекспер}}$ і $I_{\text{ірозрах}}$ мінімізується. Якщо набір параметрів моделі $\vec{\beta} = (\beta_1, \beta_2 \dots \beta_n)$, то метод Рітвелда полягає в мінімалізації функції χ_p^2 :

$$\chi_p^2 = \sum w_i \{y_{\text{іекспер}} - y_{\text{ірозрахун}}(\vec{\beta})\}^2 \quad (2.5)$$

де w_i – квадрат розкиду вимірюваної величини. Функції I, Ω, D, B розраховуються виходячи з часткових структурних моделей і деяких емпіричних функцій, залежних від параметрів $\vec{\beta}$.

Інтегральна інтенсивність для брегівського рефлексу $I_H = \{jLAOEF^2\}_H$; j – множник повторюваності, $L = 1/2 \sin^2 \theta \cos \theta$, A – корекція на поглинання (адсорбційний множник), O – функція, що враховує наявність текстури (преважної орієнтації кристалів), E – екстинційний множник, F – структурний фактор усередненої елементарної комірки.

Структурні параметри містяться у виразі для структурного фактору елементарної комірки:

$$F(\vec{H}) = \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^p \exp[-\vec{H}_s^T [\beta] \vec{H}_s] \exp\{2\pi i (H_s^T r_r + H^T t_s)\} \quad (2.6)$$

де перша сума пробігає по всіх m атомах в асиметричній елементарній ґратці; r_r – фактор заповнення для атомів виду r (для повністю заповненої порції r_r – число атомів розділене на p). \vec{H}_s^T визначається, як $\vec{H}_s^T = H^T [R]_s$, де $[R]_s$ – (3×3) матриця, що представляє собою ротаційну частину оператора симетрії s , t_s відповідно трансляційна частина. Симетрична (3×3) матриця $[\beta]_r$ презентує анізотропні термальні параметри атома z ; матриця зміщень визначається, як $[\beta]_r = 2\pi^2 \langle u_r u_r^T \rangle$ з вектором зміщень в частинах параметрів елементарної комірки.

Помилково вважати, що для дефектного матеріалу фактори зайнятості і параметри зміщень є найбільш важливими. На практиці $[\beta]_r$ містить не тільки термальні коливання атомів, але всі інші статичні зміщення з ідеальних позицій внаслідок локальних напруг чи розвпорядкування. Дві компоненти, статична і динамічна, можуть бути розділені шляхом отримання температурної залежності дифракційних параметрів. У випадку коли розсіюча здатність розмазана внаслідок зміщень атомів (для прикладу в іонних провідниках).

Процедура, яка використовується на практиці для мінімізації виразу (37) є ітераційною, оскільки проблема, що вирішується є нелінійною. Якщо статистика підрахунку імпульсів описується розподілом Пуасона і швидкість рахунку достатньо висока до наближення гаусіаною, то $\sigma_i^2 = y_{експер}$. Умова мінімуму для χ_p^2 відносно параметрів β передбачає, що градієнт $\frac{\partial \chi_p^2}{\partial \vec{\beta}} = 0$. Розклад Тейлора $y_{експер}(\vec{\beta})$ відносно початкового набору параметрів β_0 дозволяє застосувати ітераційний процес.

Зсув буде застосовуватися до параметрів за кожний цикл для доведення χ_p^2 і отримується шляхом лінійної системи рівнянь $A\delta\vec{\beta} = \vec{b}$, де симетрична матриця A , розміром $p \times p$ і вектор \vec{b} має компоненти:

$$A_{kl} = \sum_i w_i \left(\frac{\partial y_{i\text{проз}}(\vec{\beta}_0)}{\partial \beta_k} \right) \left(\frac{\partial y_{i\text{проз}}(\vec{\beta}_0)}{\partial \beta_l} \right) \quad (2.7)$$

$$b_k = \sum_i w_i \left\{ y_{i\text{експер}} - y_{i\text{розрахун}}(\vec{\beta}_0) \right\} \left(\frac{\partial y_{i\text{проз}}(\vec{\beta}_0)}{\partial \beta_k} \right) \quad (2.8)$$

Нормальні рівняння нелінійної процедури методу найменших квадратів приймає вигляд

$$\sum_l A_{kl} \delta\beta_l = b_k \quad (2.9)$$

Зсув параметрів отриманий шляхом розв'язку цього рівняння додається до початкових параметрів, утворюючи новий набір $\vec{\beta}_n = \vec{\beta}_0 + \delta\vec{\beta}$, який ближче до оптимального набору $\vec{\beta}_m$. Нові параметри беруться, як стартові в наступному циклі і процес повторюється до того, поки критерій збіжності не буде задоволений. Стандартне відхилення уточнених параметрів розраховується з виразу:

$$\sigma^2 = (A^{-1})_{ii} \chi_v^2 \quad (2.10)$$

де $\chi_v^2 = \chi_p^2 / (N - P)$ – мінімізоване χ^2 . Метод Рітвелда базується на мінімізації середнього квадратичного відхилення між спостережуваним $\{y_i\}_{i=1,\dots,n}$ та розрахованим масивом $\{y_i(\vec{a})\}_{i=1,\dots,n}$. Функція мінімізації в даному методі

задається рівністю $\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i \{y_i - y_{c,i}(\vec{a})\}^2$ із $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$, де σ_i^2 – дисперсія

“спостережуваного” y_i . Як правило, реалізується алгоритм мінімізації у формі, запропонованій Лавенбергом та Маркуатом.

Аналіз фазового складу та кристалічної структури синтезованих матеріалів проводили за допомогою дифрактометра Rigaku D/Max 2200 PC Ultima III XRD system у випромінюванні мідного аноду. Фокусування рентгенівських променів здійснювалось за схемою Брега-Брентано. Термодериватографічні дослідження втрати маси вихідних зразків цитрату заліза усіх серій здійснювались за допомогою термічного аналізатора STA 499 F3 JUPITER.

2.2 Вивчення магнітної мікроструктури ультрадисперсних та нанопористих оксидів заліза методом месбауерівської спектроскопії

Месбауерівські дослідження виконано за допомогою спектрометра MS-1104Em з використанням ізотопу ^{57}Co в матриці Cr з активністю 50 мКі. Ширина лінії металічного $\alpha\text{-Fe}$ становила 0,29 мм/с, калібрування ізомерних зсувів відбувалося відносно $\alpha\text{-Fe}$.

Спектроскопія ядерного γ -резонансу (месбауерівська спектроскопія, МС) базується на ефекті Месбауера, який полягає у резонансному поглинанні γ -квантів ядрами заліза в структурі матеріалу. Необхідною умовою резонансу є випускання і поглинання гамма-квантів без віддачі. Месбауерівська спектроскопія дозволяє проводити діагностику кристалічної та магнітної структури матеріалів та визначати їх фазовий склад. Можна виділити наступні параметри месбауерівського спектру [116].

Ширина лінії месбауерівського спектру

Ширина лінії поглинання Γ визначається часом переходу ядра із збудженого стану в основний в результаті співвідношення невизначеності для енергії та часу:

$$\Gamma\tau = \hbar \quad (2.11)$$

де τ – середній час життя збудженого стану ядра, що відповідає невизначеності по часу. Як правило, час життя збудженого стану ядра характеризується періодом піврозпаду $\tau_{1/2}$, а сам процес переходу ядра із збудженого стану в основний описується рівнянням:

$$N_t = N_0 e^{-at} \quad (2.12)$$

де N_t – кількість активних ядер в момент часу t . Тоді $\tau_{1/2} = 0.693\pi$ і, отже, ширина лінії випромінювання буде рівна:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{0.693\pi}{\tau_{1/2}} \quad (2.13)$$

Оскільки для Fe^{57} – $\tau_{1/2} = 1.4 \cdot 10^{-9} \text{ c}$, то ширина лінії в цьому випадку рівна – $\Gamma \approx 10^{-7} \text{ eV}$. Експериментальне вимірювання ширини $\Gamma_{\text{експ}}$ для лінії лоренцівської форми проводять на половині глибини максимуму поглинання.

Ізомерний зсув

Якщо джерело і поглинач знаходяться в однакових фізичних умовах і хімічно тотожні, то максимум лінії поглинання знаходиться на шкалі швидкостей в положенні $v = 0$, якщо ж хоча б одна з умов порушується, то максимальне перекриття ліній випромінювання і поглинання відбува-

ються вже при деякому значенні відносної швидкості $v = v_0$. Значення $v_1 - v_0$ називається ізомерним (хімічним) зсувом δ лінії поглинання відносно лінії випромінювання. Експериментальне значення δ визначається як різниця між положенням центра ваги лінії поглинання і нульовим значенням швидкості v_0 на шкалі швидкостей. Теоретично δ визначається формулою:

$$\delta = \frac{4}{3} \pi c^2 z \frac{\Delta R}{R} R^2 \left[|\psi_{l_{\text{mnoz}}}(0)|^2 - |\psi_{l_{\text{ввин}}}|^2 \right] \quad (2.14)$$

де $\Delta R/R$ – зміна зарядового радіуса ядра при переході його із збудженого стану в основний, величина постійна для даного ізотопу. Таким чином ізомерний зсув лінії спектра визначається різницею електронної густини на ядрах джерела і поглиначу.

Квадрупольне розщеплення

Квадрупольне розщеплення ΔE є важливим параметром месбауерівського спектру. Воно визначається як різниця між координатами центрів ваги ліній дублета і характеризує взаємодію електричних квадрупольних моментів ядер з електричними полями всередині кристалу, що впливає з співвідношення :

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4J(2J-1)} \left[3m_j^2 - J(J+1) \right] \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.15)$$

де $m_j = J, J-1, \dots, -J$ – магнітне квантове число, q – градієнт електричного поля, η – параметр асиметрії.

Ефективне магнітне поле на ядрі

Магнітне зеєманівське надтонке розщеплення месбауерівських ліній дозволяє експериментально виміряти величину внутрішнього ефективного магнітного поля H_{ef} на резонансних ядрах. В результаті магнітних взаємодій виникає надтонка магнітна структура месбауерівського спектра, що складається із декількох спектральних ліній поглинання.

Величина внутрішнього ефективного поля визначається із різниці в положенні центрів ваги крайніх піків розщеплення.

$$\Delta E_{6,1} = 2H_{ef} (\mu^* + \mu_0) \quad (2.16)$$

де $\Delta E_{6,1} = E_6 - E_1$, для Fe^{57} $\mu^* = 0.153 \mu_B$ – величина магнітних моментів ядра в збудженому стані; $\mu_0 = 0.09 \mu_B$ – величина магнітних моментів ядра в основному стані; $\mu_B = e\hbar/2m$ – ядерний магнетон Бора, H_{ef} – величина внутрішнього магнітного поля на ядрах.

При дослідженні нанорозмірних матеріалів методом МС спостерігається ряд особливостей їх поведінки, які потрібно враховувати в даному методі. Зокрема, для наноструктурних матеріалів характерним є збільшення в них енергії віддачі, в порівнянні з макроскопічними матеріалами. Енергія віддачі для одноатомного заліза рівна 0,004 еВ. Так як енергія віддачі обернено пропорційна масі ядер, які випускає γ -кванти, то для спостереження γ -резонансу мінімальна маса нанооб'єкта повинна бути $2 \cdot 10^9$ а.о.м., тобто мати розмір 100 нм. Насправді розміри наночастинок набагато менші; наночастинки меншого розміру мають кристалічну структуру, що дає можливість досліджувати їх методом МС.

Особливістю дослідження методом МС високодисперсних наносистем є аномально велике число атомів, які знаходяться на границі розділу фаз та однодоменність магнітної структури.

Зміни магнітної мікроструктури синтезованого матеріалу зумовлюються, в першу чергу, розмірними ефектами. При зменшенні розміру феромагнітної частинки V нижче критичного $V_{кр}$ розбиття на домени стає енергетично невигідним і вона перебуватиме в стані однорідної намагніченості. Як результат, формується система з монодоменних кластерів з однофазною намагніченістю, розподіл спінів в якій відповідає мінімуму сумарної магнітної енергії. Магнітні моменти окремих іонів в межах частинки обертаються під дією теплових збурень когерентно, тобто магнітний момент частинки розраховується як сума магнітних моментів окремих атомів $\mu = \mu_a N_a$ – явище суперпарамагнетизму. Характеристичний час релаксації магнітного моменту розраховується як:

$$\tau_r = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right) \quad (2.17)$$

де τ_0 – параметр, мало залежний від температури, і в першому наближенні обернений до частоти прецесії магнітного моменту частинки в зовнішньому магнітному полі H . Флуктуації магнітного моменту частинки викликають уширення ліній месбауерівського спектру і зникнення магнітної надтонкої структури при певному значенні енергії магнітної анізотропії $E_{ан}$, якій відповідає час релаксації магнітного моменту τ_r рівний часу реєстрації (час життя збудженого стану месбауерівського ядра Fe^{57}) $\tau_\delta = 1,41 \cdot 10^{-7}$ с). Температура, при якій для частинки з певними усередненими значеннями K та V при даному методі реєстрації відбувається перехід суперпарамагнітний стан / магнітновпорядкований стан – температура блокування T_B . Для конденсованих нанокластерних систем взаємодіючих частинок можлива ситуація переважання енергії магнітної взаємодії між двома сусідніми кристалі-

тами, основний вклад в яку вносять обмінна $E_{обм}$ та дипольна $E_{м.д}$ енергії, над енергією анізотропії $E_{ан}$. Цей особливий випадок викликає значний теоретичний та практичний інтерес, що відображається в зростанні числа експериментальних результатів, присвячених даній проблематиці та спробах розробки послідовної моделі магнітних властивостей таких систем.

МС являється ефективним методом для дослідження суперпарамагнітної релаксації з характеристичним часом спостереження $t_m = 10^{-8}c$. Цей характеристичний час дає можливість здійснювати дослідження суперпарамагнітної релаксації магнітних нанокластерів в діапазоні розмірів від 1 до 10 нм. Суперпарамагнітна релаксація в месбауерівських спектрах спостерігається уширенням ліній надтонкої структури та зменшенням магнітного поля на ядрі, що характеризується зміщенням лінії надтонкого поля до центру спектра та виникненням в центрі спектра немагнітної компоненти.

2.3 Особливості застосування методу оптичної спектроскопії для дослідження електронної структури ультрадисперсних матеріалів

Власне або фундаментальне поглинання світла у напівпровідниках є характеристичним для речовини, оскільки воно визначається зонною структурою матеріалу і обумовлене переходами електронів з валентної зони у зону провідності в результаті поглинання ними фотонів, енергія яких перевищує ширину забороненої зони. Спектр оптичного поглинання для напівпровідникових матеріалів є безперервною кривою, яка стрімко спадає в області великих довжин хвиль (рис.2.1).

При падінні світлового пучка інтенсивністю I_0 на поверхню шару напівпровідника товщиною d , частина його RI_0 відбивається на границі розділу повітря /напівпровідник (R – френелівський коефіцієнт відбиття), а решта $(1 - R)I_0$ проходить всередину напівпровідника. По мірі по-

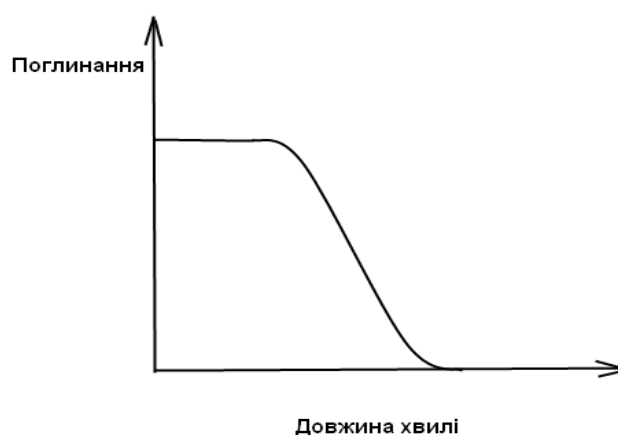


Рис.2.1 Спектр власного поглинання напівпровідником

ширення всередині шару інтенсивність світла експоненціально зменшується, згідно закону Бугера- Ламберта, і після часткового відбивання світла на дру-

гій межі розділу напівпровідник/повітря з шару виходить світловий потік, інтенсивність якого визначається виразом (рис.2.2):

$$I_T = I_0(1 - R)^2 \exp(-D) \quad (2.18)$$

де $D = \alpha - d$ – оптична густина шару товщиною d , α - коефіцієнт поглинання напівпровідника.

Для обчислення коефіцієнта поглинання напівпровідника α при нормальному падінні нехтуючи інтерференцією променів, які виходять можна використувати два вирази.

У разі, коли оптична густина зразка $D < 1$, інтенсивність світлового потоку, який пройшов крізь цей зразок, буде сумою інтенсивностей всіх складових його компонентів. Коефіцієнт пропускання зразка можна оцінити як:

$$T = \frac{I_{вих}}{I_0} = \frac{(1-R)^2 I_0 \exp(-D) + (1-R)^2 R^2 I_0 \exp(-3D) + \dots}{I_0} = \frac{(1-R)^2 \exp(-D)}{1 - R^2 \exp(-2D)} \quad (2.19)$$

У випадку, коли $D > 1$, справедливим стає вираз

$$T = (1 - R)^2 \exp(-D) \quad (2.20)$$

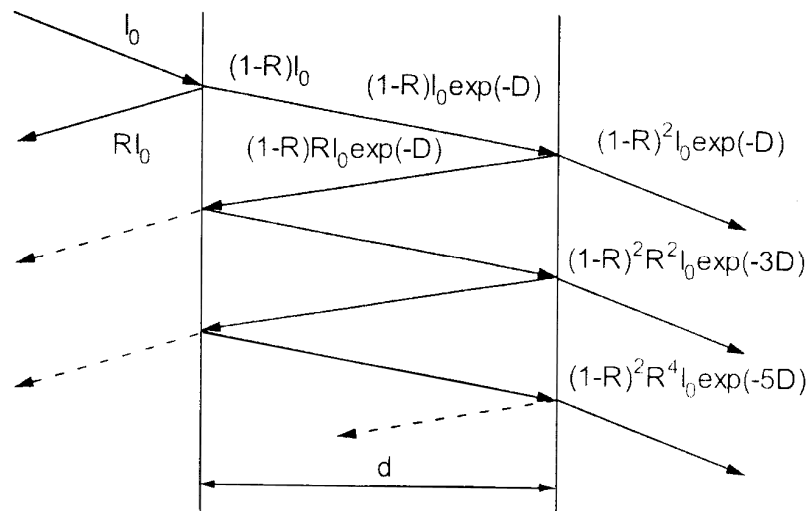


Рис.2.2 Спектр власного поглинання електро-магнітного випромінювання напівпровідником

Коефіцієнт поглинання світла з частотою ν при прямих міжзонних переходах визначається ймовірністю такого переходу і числом станів в валентній зоні і зоні провідності, розділених енергетичною відстанню $h\nu$. Очевидно, що при прямих переходах кожному стану у валентній зоні з даним значенням хвильового вектора k_i відповідає тільки один стан в зоні провідності з тим самим значенням k_i , тобто при переході енергія електрона в валентній зоні E_i

і енергія електрона в зоні провідності E_j однозначно визначаються енергією фотона $h\nu$.

Якщо ймовірність переходу не залежить від енергії, то коефіцієнт поглинання світла для прямих міжзонних переходів дорівнює:

$$\alpha(\nu) = \text{const}(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.21)$$

Таким чином, власне міжзонне поглинання буде мати місце, якщо енергія фотона перевищує ширину забороненої зони, тобто власне поглинання має суцільний спектр, довгохвильова межа якого визначається умовою:

$$\lambda_{GP} = \frac{c}{\nu_{GP}} = \frac{hc}{E_g} \quad (2.22)$$

Вираз (2.21) справедливий для дозволених переходів, які мають місце, якщо хвильові функції валентної зони і зони провідності визначаються станами атомів, для яких орбітальні квантові числа відрізняються на одиницю.

Для коефіцієнта поглинання світла в разі забороненого прямого міжзонного переходу може бути отримано вираз, аналогічний (8):

$$\alpha(\nu) = \text{const}'(h\nu - E_g)^{3/2} \quad (2.23)$$

Таким чином, довжина хвилі λ_{GP} , відповідна границі власного поглинання визначити ширину забороненої енергетичної зони, а залежність коефіцієнта поглинання від частоти поблизу краю власного поглинання – тип оптичного переходу: для дозволеного переходу $\alpha(\nu) \sim \nu^{1/2}$, для заборонених – $\alpha(\nu) \sim \nu^{3/2}$.

2.4 Методи спектроскопічного дослідження комплексних сполук заліза

В загальному випадку реакція утворення гідрокомплексу описується рівнянням:



де M – іон металу, R – ліганд, n – стехіометричний коефіцієнт

При цьому константа рівноваги реакції комплексоутворення визначається як:

$$K = \frac{[MR_n]}{[M][R]^n}. \quad (2.25)$$

де $[M]$ – концентрація іонів металу у розчині, $[R]$ – концентрація іонів ліганду, $[MR_n]$ – концентрація утворених комплексних сполук.

Спектроскопічний метод фізико-хімічного аналізу комплексних сполук, започаткований І.І. Остромисленим та розвинутий І. Руффом, Жобом. В ос-

нові методу лежить дослідження діаграм «склад/оптична густина середовища», $A = \lg \frac{I_0}{I}$, яка пов'язана з концентрацією поглинаючих світло частинок:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda C d \quad (2.26)$$

де ε_λ – коефіцієнт молярного поглинання, C – концентрація розчину (моль/л), d – товщина шару розчину, що поглинає світло. Якщо в розчині присутні кілька видів частинок з концентраціями $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$, оптична густина визначатиметься як:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n = (\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \varepsilon_3 C_3 + \dots + \varepsilon_n C_n) d \quad (2.27)$$

Основне завдання спектроскопічного методу дослідження комплексних сполук – знаходження області оптичної густини (A_i), яка визначається поглинанням світла в розчині комплексною сполукою MR_n :

$$A_i = \varepsilon_{MR_n} [MR_n] d \quad (2.28)$$

Знаючи значення A_i , $[MR_n]$, d можна визначити істинне значення коефіцієнта молярного поглинання ε_{MR_n} . Значення ε_{MR_n} та A_i дають можливість знайти рівноважну концентрацію комплексу $[MR_n]$ та константу рівноваги утворення комплексу. На першому етапі здійснюється перевірка утворення в результаті комплексоутворюючої реакції єдиного типу комплексу, для чого вивчають спектри поглинання розчинів іонів металу та ліганда, в яких $C_M = const$, а C_R неперервно змінюється. Якщо ці криві поглинання є близькими, то формується тільки один тип комплексів [117].

Другим етапом дослідження було знаходження стехіометричного коефіцієнта n : вимірюється оптична густина серії розчинів, для яких змінюється співвідношення між концентраціями речовин M і R , а сумарна концентрація розчину залишається сталою:

$$C_M + C_R = const \quad (2.29)$$

Метод Остромисленного-Жоба передбачає:

1. приготування двох типів розчинів: розчин, який містять іони речовини M та розчин, що містить частинки R .
2. змішування V_R мл об'єму розчину, що містить частинки R та об'єму розчину $V_M = (V_{заг} - V_R)$ мл з іонами M так щоб виконувалась умова:

$$V_M + V_R = const \quad (2.30)$$

3. Вимірювання значення A_λ для довжини хвилі, на якій світло поглинається утвореним комплексом та побудова діаграми склад розчину/ A_λ . Ця діаграма має вигляд кривої з максимумом, напрямленим від осі складу. Максимальне значення оптичної густини A_λ відповідає такому співвідношенню об'ємів $V_M:V_R$ речовин MiR , при якому ці речовини повністю взаємодіють і утворюють комплекс MR_n . Це рівносильно умові:

$$V_M:V_R = n \quad (2.31)$$

Обмеження, які враховуються при побудові діаграм склад розчину $/A_\lambda$:

1. Значення рН усіх серій розчинів повинно бути однаковим і залишатись сталим під час вимірювань, що стабілізує процеси гідролізу іона металу та протонізації ліганда на одному рівні.
2. Якщо іон металу під час експерименту може бути зв'язаний з іншими комплексами MX_m , то для виконання основної умови в усіх серіях розчинів потрібно підтримувати постійний надлишок частинок X .
3. Якщо світло поглинається не тільки комплексом MR_n , але й речовинами M і R , то виміряне значення оптичної густини є сумою величиною оптичних густин усіх речовин, які поглинають світло. В цьому випадку будуть діаграми склад розчину $/\Delta A_\lambda$, де ΔA_λ – різниця оптичних густин двох серій розчинів. Розчини першої серії – аналогічні описаним вище розчинам, а розчини другої серії – допоміжні, це розчини, які містять тільки об'єми V_R речовин HR , що поглинають світло. Обєми V_M речовин (наприклад M), які не поглинають світло компенсуються розчинником.
4. У випадку утворення багатоядерного комплексу метод Остромисленого-Жоба дає можливість визначити не стехіометричні коефіцієнти, а співвідношення між ними. Тому положення максимуму на діаграмі склад розчину $/A_\lambda$ буде одним і тим же для усіх комплексів типу $M_{pn}A_{pn}$, де p – довільне ціле число.

Розрахунок коефіцієнта молярного поглинання ґ базується на дослідженні рівноважних розчинів стехіометричного складу, тобто для яких виконується відношення:

$$C_R = nC_M \quad (2.32)$$

Готуються два рівноважні розчини з концентраціями C_M^I , $C_R^I = nC_M^I$ та C_M^{II} , $C_R^{II} = nC_M^{II}$. В першому розчині формується x^I , а в другому – x^{II} моль/л комплексів MR_n . Оптична густина цих розчинів, виміряна при одній і тій же довжині хвилі буде різною: $A^I = \epsilon x^I d$, $A^{II} = \epsilon x^{II} d$

Звідси:

$$\frac{A^I}{A^{II}} = \frac{x^I}{x^{II}} = p \quad (2.33)$$

Рівноважні концентрації частинок MiR в розчинах рівні:

$$[M]^I = C_M^I - x^I, \quad [R]^I = nC_M^I - nx^I = n(C_M^I - x^I) \quad (2.34)$$

$$[M]^{II} = C_M^{II} - x^{II}, \quad [R]^{II} = nC_M^{II} - nx^{II} = n(C_M^{II} - x^{II}) \quad (2.35)$$

Тоді для двох розчинів можна записати:

$$K = \frac{x^I}{(C_M^I - x^I)^{n+1} n^n} = \frac{x^{II}}{(C_M^{II} - x^{II})^{n+1} n^n} \quad (2.36)$$

Враховуючи (2.33) вираз (2.36) можна переписати:

$$\frac{(C_M^I \varepsilon d - A^I)}{(C_M^{II} \varepsilon d - A^{II})} = {}^{n+1}\sqrt{p} = Q \quad (2.37)$$

Тоді отримуємо:

$$\varepsilon = \frac{1}{d} \frac{A^I - Q A^{II}}{C^I - Q C^{II}} \quad (2.38)$$

Готують кілька розчинів стехіометричного складу з різними значеннями C_M і $C_R = nC_M$ та вимірюють оптичну густину A_i . Беручи попарно значення C_i та A_i можна обчислити декілька значень коефіцієнта молярного поглинання та знайти середнє значення цієї величини.

2.5 Адсорційна порометрія як метод вивчення морфологічних особливостей ультрадисперсних та нанопористих оксидів заліза

Дослідження структурно-адсорбційних характеристик матеріалів проводилось за допомогою методу адсорбції азоту при температурі 77 К на сорбометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед початком вимірювань зразки дегазувались у вакуумі при температурі 373К протягом 24 годин. Питомі площа поверхні S_{num} обчислювалась за допомогою методу БЕТ, розподіл пор за розмірами розраховувався за ізотермами десорбції, використовуючи метод БДХ [118].

Для розрахунку S_{num} використовується рівняння, що пов'язує цю величину з кількістю молей сорбату, що заповнює мономолекулярний адсорбційний шар a_m – площею, яку займає молекула сорбату в адсорбційному шарі ω , і числом Авогадро N_A .

$$S_{num} = a_m \cdot \omega \cdot N_A. \quad (2.39)$$

Величину a_m визначають за допомогою рівняння ізотерми сорбції, отриманого Брунауером, Емметом і Теллером (рівняння BET):

$$a = \frac{a_m \cdot C \cdot P/P_0}{(1 - P/P_0) \cdot [1 + (C - 1) \cdot P/P_0]} \quad (2.40)$$

де a – рівноважна кількість молей сорбованої речовини 1 г сорбенту, P/P_0 – відносний тиск пари, C – константа БЕТ, що відноситься до енергії адсорбції у першому адсорбованому шарі, отже, її значення є показником взаємодії адсорбент/адсорбат.

Для розрахунку величини a_m рівняння БЕТ перетворюють і використовують в лінійному вигляді:

$$\frac{P/P_0}{a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C - 1}{a_m \cdot C} \cdot (P/P_0) \quad (2.41)$$

Лінійна залежність (рис.2.3) зберігається в області P/P_0 від 0 до 0,4. Тангенс кута нахилу прямої рівний $s = \frac{C-1}{a_m \cdot C}$ а відрізок, який відсікається на осі ординат $-i = \frac{1}{a_m \cdot C}$. Розв'язавши два рівняння з двома невідомими, отримуємо відношення для шуканої величини a_m :

$$a_m = \frac{1}{s + i}. \quad (2.42)$$

Площу, яку займає одна молекула сорбату в адсорбційному шарі ω , розраховують за рівнянням, виведеним у припущенні, що молекули мають форму кулі і найбільш компактну упаковку в адсорбційному шарі:

$$\omega = 4 \cdot 0.866 \left(\frac{M_{cop}}{4\sqrt{2} \cdot \rho \cdot N_A} \right) \quad (2.43)$$

де M_{cop} - молекулярна маса сорбату, ρ - густина сорбату.

Рівняння виведено для сорбентів, в порах яких процес сорбції супроводжується явищем капілярної конденсації. Для таких сорбентів ізотерма сорбції має типовий S-подібний вигляд з сорбційним гістерезисом.

Азот– найбільш поширений газ, який використовується для визначення площі поверхні, оскільки він показує проміжні значення для константи C для більшості твердих поверхонь, запобігаючи локальній адсорбції. Оскільки було показано, що константа C впливає на величину площі поперечного перерізу адсорбата, доступний діапазон значень константи для азоту дозволяє зробити розрахунок площі поперечного перерізу виходячи з властивостей рідкого азоту. Для гексагонального щільного моношару азоту при 77 К площа поперечного перерізу A_{cs} становить $16,2 \text{ \AA}^2$.

Результатом аналізу є графік ізотерм сорбції. Для розрахунку питомої поверхні, використовується теорія БЕТ. Знаючи питому поверхню досліджуваного нанопорошку, можна розрахувати середній діаметр наночастинок, виходячи з припущення про те, що наночастинки мають сферичну форму. Розрахунок здійснюється за формулою:

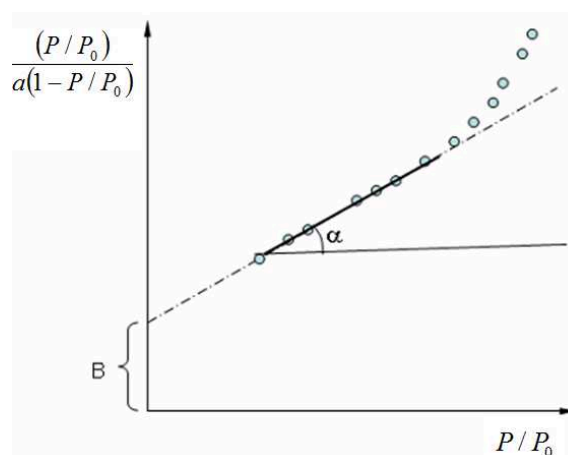


Рис. 2.3 Ізотерма сорбції в координатах рівняння БЕТ.

$$d = \frac{6}{S_{\text{пит}} \cdot \rho}, \quad (2.44)$$

де d – середній розмір часток; ρ – густина зразка; $S_{\text{пит}}$ – величина питої поверхні.

2.6 Методи дослідження електрохімічних властивостей ультрадисперсних та нанопористих залізовмісних матеріалів

Циклічна вольтамперометрія полягає в накладенні на електрохімічну комірку трикутної розгортки постійної напруги і вимірі постійного струму як функції прикладеної напруги. Метод дозволяє вивчати як пряму, так і зворотню стадію окислювально-відновної реакції [119].

Циклічна вольтамперометрія дозволяє досліджувати кінетику електрохімічних реакцій на поверхні робочого електроду, при умовах коли потенціал збільшується від початкового до кінцевого значення і потім повертається назад при сталій швидкості зміни потенціалу, при цьому реєструється струм на електроді. Результуюча крива – вольтамперограма, являє собою залежність струму, який протікає на електроді від потенціалу і дає інформацію про швидкість електродних реакцій. Залежність переносу заряду під час реакції від швидкості сканування дає можливість кількісного аналізу електрохімічних процесів на електроді. Швидкість сканування напруги в потенціодинамічному режимі може змінюватись від кількох mV/c до сотень mV/c . Електрохімічна реакція, що відбувається на електроді при характерному для цієї реакції потенціалі на вольтамперограмі відображається у вигляді пікового росту струму; ширина і висота піку для даного електрохімічного процесу залежить від швидкості сканування, концентрації носіїв заряду в електроліті і матеріалі електрода. Протікання електрохімічної реакції на електроді, і фордування піку на вольтамперограмі визначається процесами адсорбції іонів на поверхні електрода їх дифузії в структуру матеріалу та окисно-відновних реакцій, які відбуваються за участі дифундованих іонів, тобто електрохімічна реакція може відбуватись під впливом фарадеївських або нефарадеївських процесів.

Фарадеївські процеси відбуваються без адсорбції іонів на поверхні електрода і пов'язані з переносом електронів через границю розділу метал/електроліт, в результаті чого відбувається окисно-відновна реакція, при якій кількість перенесеного заряду пропорційна числу молів перетвореного реагенту. Окисно-відновна реакція може бути представлена у вигляді $O + ne^- \leftrightarrow R$. Обчислення заряд/розрядної ємності в потенціодинамічному режимі здійснювалось на основі наступної методики. Питома ємність в процесі заряду (розряду) визначається перенесенням через комірку за одиницю часу зарядом при

одиничній зміні прикладеної напруги: $C = \frac{I(U)dt}{dU} = \frac{I(U)dt}{S}$, де $I(U)$ – величина сили струму в процесі заряду (розряду), $S = \frac{dU}{dt}$ – швидкість сканування. Площа петлі A , яка обмежується кривими заряду та розряду, визначатиме корисну потужність в результаті циклу заряд-розряду: $A = \int_{U_1}^{U_2} I(U)dU = \int_{U_1}^{U_2} CSdU = CS\Delta U$ Таким чином, знаючи потужність циклу (площу петлі) заряд /розряду можна визначити зарядову та розрядну ємність комірки:

$$C = \frac{A}{(U_2 - U_1)S}. \quad (2.45)$$

Висновки до розділу 2

1 Підібрано комплекс експериментальних методів дослідження фізико-хімічних властивостей синтезованого цитратним золь-гель методом мезопористого магеміту, які дають повну інформацію про кристалічну та магнітну структури і поведінку електрохімічних джерел живлення з електродами на основі отриманих сполук

2 Здійснено детальний опис методу рентгенофазового аналізу для вивчення структурних властивостей нанодисперсних оксидів заліза, зокрема, подані методики мікроструктурного аналізу та методу Рітвельда для встановлення кристалічної структури та визначення кристалічних фаз синтезованих матеріалів.

3 Подано основи методу месбауерівської спектроскопії для дослідження магнітної структури синтезованих матеріалів; додатково зосереджено увагу на описі основних параметрів месбауерівських спектрів.

4 Представлено основи методу оптичної спектроскопії для вивчення електронної структури дисперсних напівпровідникових матеріалів.

5 Розглянуто особливості застосування методу оптичної спектроскопії у видимому діапазоні для дослідження водних розчинів комплексних органічних сполук, зокрема, проаналізовано і описано методику Остромисленного-Жоба для визначення стехіометричного складу гідрокомплексів та обчислення коефіцієнта молярного поглинання.

6 Описано метод адсорційної порометрії для вивчення морфологічних особливостей ультрадисперсних та нанопористих матеріалів.

7 Проаналізовано метод циклічної вольтамперометрії як основну методику для дослідження електрохімічних систем на основі синтезованих матеріалів, зокрема вивчення процесів що відбуваються .

РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО МАГЕМІТУ МОДИФІКОВАНИМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬЦИТРАТНИМ МЕТОДОМ

Сфера практичного використання нанодисперсного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ охоплює пристрої запису інформації [120], системи магнітного охолодження [121], магнітні сенсори [122] пристрої контрольованого перенесення ліків і генів [123] та діагностичні прилади [124]. Перспективними є використання матеріалу, як гетерогенного каталізатора [125], [126] фотокаталізатора [127], поліфункціонального біомедичного матеріалу [128] чи активного матеріалу для очистки забруднюючих навколишнє середовище речовин [129], базового компонента багатofункціональних магнітних рідин [130]. При переході в ультрадисперсний стан магеміт стає електрохімічно активним, що дозволяє використовувати його в якості електродного матеріалу ЛДС [131]. Для ефективного застосування на практиці частинки магеміту повинні поєднувати такі властивості як високі значення намагніченості насичення, хімічна стабільність та біосумісність. Важливе значення відіграє стан поверхні частинки та можливості її модифікації в процесі синтезу [132]. Залежність намагніченості високодисперсного магнітного матеріалу і його магнітної анізотропії від розміру та морфології частинок, їх взаємодії з ближнім кластерним оточенням, дозволяє вже на стадії його одержання, змінюючи умови синтезу частинок, цілеспрямовано впливати на їх фізико-хімічні властивості.

3.1 Дослідження кінетики процесів що відбуваються на етапах гідролізу та нуклеації золь-гель-процесу

Ефективним методом отримання нанодисперсного магеміту є золь-гель метод, який дозволяє контролювати і цілеспрямовано змінювати фазовий склад та морфологію матеріалу. В його основі лежать реакції гідролітичної поліконденсації комплексних іонів в розчинах солей. При цьому зародки нової фази формуються в результаті агрегатації багатоядерних гідрокомплексів з наступним утворенням золя, оляційно-оксоляційні процеси в якому ведуть до побудови тримірної сітки гідрокомплексів оксидів заліза [29]. Фазовий склад, розміри, форма та морфологія поверхні частинок визначаються типом солі, температурою, молярною концентрацією та величиною рН реакційного середовища, умовами термічної обробки [30].

Одним з варіантів цього методу можна вважати метод Печіні, який передбачає змішування водних розчинів солей металів і карбонових кислот у присутності багатоатомних спиртів і формування на початковому етапі процесу

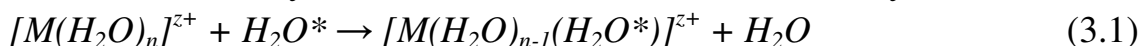
металоорганічних гідрокомплексів, що нівелює різницю в індивідуальній поведінці катіонів у розчині, сприяє його гомогенізації і дозволяє уникнути сепарації компонентів на наступних стадіях синтезу [133]. Утворений після випарювання надлишку води полімерний ксерогель, при подальшому нагріванні самозаймається при температурах 150-200⁰С. Реакція термічного розкладу гелю відбувається в режимі автономного високотемпературного синтезу при температурах фронту горіння 800-1200⁰С. Продуктом реакції є стабільні оксидні фази металів. Особливістю методу Печіні є забезпечення однорідності катіонного складу розчину та, як результат, високого ступеня гомогенності отриманих оксидних фаз. Як органічні прекурсори використовуються лимонна, винна, глюконова кислоти, гліцин, а також етиленгліколь. Недоліком методу Печіні при отриманні наноматеріалів можна вважати неконтрольовану температуру термообробки в результаті загоряння органічної складової. Цим методом отримуються мікрочастинки складні оксиди з широкою областю гомогенності, зокрема зі структурою шпінелі та гранату. Метод застосовується для синтезу оксидів заліза – гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, магнетиту Fe_3O_4 або їх композитів з іншими оксидами [134]. Повідомлення про синтез методом метастабільних фаз, зокрема магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, відсутні.

3.1.1 Прооцес гідролізу та нуклеації неорганічних солей заліза Fe^{3+}

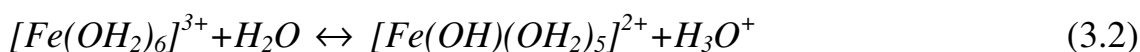
Гідроліз неорганічних солей Fe^{3+} передбачає декілька етапів [135]:

- формування мономерів та олігомерних комплексів;
- перебіг реакцій оляції та оксоляції між сформованими гідрокомплексами;
- старіння неорганічного полімеру;
- осадження оксидних фаз.

При дисоціації $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ на першому етапі гідролізу формуються гідрокомплекси $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$, в яких іон Fe^{3+} перебуває в октаедричній координації. Тип симетрії ближнього лігандного оточення визначатиметься різницею енергій Δ між t_{2g} та e_g групами d -орбіталей. Для такого комплексу $\Delta=165$ кДж/моль, що менше в порівнянні з енергією спарювання електронів ($P=286$ кДж/моль); як результат спостерігатиметься високоспіновий стан іона заліза. Для такого гідрокомплексу характерним є швидкий обмін (частота близько 160 c^{-1}) молекул води лігандного оточення та об'єму [136]:



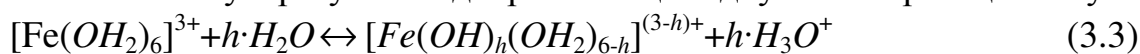
В нашому випадку початковий етап депротонізації описується рівнянням:



Зміна енергія Гібса для цієї реакції становить (квантово-механічні розрахунки авторів [137]) – 244кДж/моль. Для гідрокомплексу $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ довжина хімічного зв'язку Fe-O змінюється в діапазоні 2,01–2,05 Å [138]. Відстань Fe-O для такого комплексу, експериментально визначена авторами [139] становить 0,199 нм. Близькі теоретичні значення (0,206 нм) були отримані в роботі [140] при застосуванні теорії функціонала електронної густини.

Експериментальні дослідження EXAFS – спектроскопії [141] дають результат (1,98 Å) близький до кристалографічних даних 1,97–2,00 Å. Для комплексу $[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+}$ характерна відстань Fe-O (гідроксид) становить 1,76 Å та відстань Fe-O (оксид-гідроксид) рівна 2,10–2,15 Å [135].

В загальному в результаті депротонізації відбувається реакція типу:



де h - ступінь гідролізації.

У гідролізованих водних розчинах неорганічних солей Fe^{3+} внаслідок різного ступеня гідролізації (депротонізації) можливе існування наступних гідрокомплексів: $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$, $Fe(OH_2)_5 \cdot (OH)^{2+}$, $[Fe(OH_2)_4(OH)_2]^+$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$ або Fe_2O^{4+} [142]. Так у водному розчині солі нітрату заліза іони Fe^{3+} перебувають у октаедричному оточенні і утворюють комплекс $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$. Комплекси $Fe(OH)^{2+}$, $Fe-(OH)_2^+$ утворюються в результаті депротонізації первинного $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ та існують у вигляді гідроструктур $[Fe(OH_2)_5(OH)]^{2+}$ та $[Fe(OH_2)_4(OH)_2]^+$ відповідно. Димерні комплекси $Fe_2(OH)_2^{4+}$ та Fe_2O^{4+} виникають під час формування комплексів з органічними лігандами. Існування обох останніх згаданих комплексів із схожими структурами передбачає, що різниця енергій Fe-(OH)₂-Fe та Fe-O-Fe+H₂O є малою, тому виникає рівноважний стан відповідних комплексів $[(H_2O)_4Fe(OH)_2Fe(OH_2)_4]^{4+}$ та $[(H_2O)_5FeOFe(OH_2)_5]^{5+}$. Дослідження координатційного оточення іонів Fe^{3+} в оксидах, гідроксидах та водних розчинах, де іони заліза утворюють комплексні сполуки з O^{2-} , OH^- та H_2O показало, що іони заліза перебувають у октаедричному оточенні. Важливим питанням при цьому є локалізація OH-груп в такому мономері. Як свідчать дані розрахунків [140], *trans* – координація $[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+}$ у водних розчинах володіє незначною термодинамічною перевагою ($\Delta G=3.85$ кДж/ моль) порівняно з *cis*-формою ($\Delta G= 4,37$ кДж/ моль) (рис.3.1).

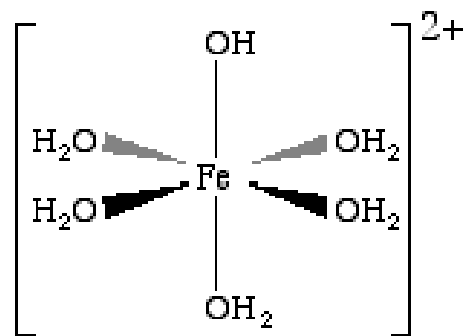


Рис.3.1 Структурна схема гідрокомплексу $[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+}$

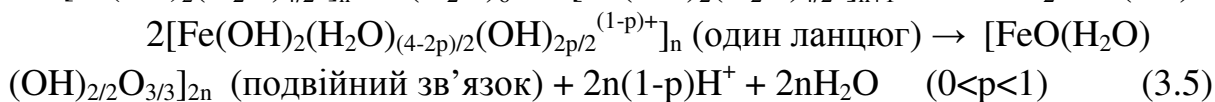
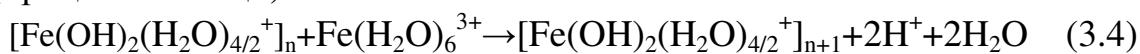
Дослідження реакцій гідролізу водних розчинів нітратів заліза Fe^{3+} проводились авторами [141] для концентрацій 10^{-3} - 10^{-1} М при кімнатній температурі. Було зафіксовано, що властивості гідролізованих розчинів Fe^{3+} залежить від природи реагентів та процесу їх змішування. Змішування розчинів гідроксиду лужного металу або амонію з розчином Fe^{3+} призводить до утворення осаду, при цьому, якщо молярне відношення доданого лугу до концентрації Fe^{3+} становитиме $\leq 2,5$, то осад знову розчиниться. Останній процес реалізується за допомогою повільного додавання слабкого розчину лугу при безперервному інтенсивному перемішуванні системи. При додаванні розчину основи в надлишку до розчину нітрату заліза Fe^{3+} відбувається формування катіонного полімеру. Авторами [143] встановлено, що швидкість осадження полімера визначається рН та іонною силою розчину. Авторами представлено дослідження процесу гідролізу і осадження оксидів та гідроксидів заліза із водних розчинів нітрату заліза. Гідроліз неорганічних солей Fe^{3+} досліджували титруванням розчинів нітрату заліза з молярною концентрацією $6 \cdot 10^{-4}$ – $6 \cdot 10^{-1}$ М додаванням NaOH . Встановлено, що крива титрування складається з трьох ділянок. На першій ділянці, для якої молярне співвідношення OH/Fe складає 0-1,0 рН постійно збільшується. На ділянці для якої співвідношення OH/Fe складає 1,0-2,5 значення рН виходить на насичення. На третій ділянці молярне співвідношення OH/Fe складає $\geq 2,5$ і спостерігається різке збільшення значення рН та відбувається осадження оксидної фази. Авторами [144] було проаналізовано осад, що утворюється в результаті додавання розчину сульфату натрію до 0,01 М розчину $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$. Очікувалось, що співвідношення OH/Fe у полімері буде зростати або залишатись незмінним при збільшенні співвідношення OH/Fe у розчині. Як показали автори [145] співвідношення OH/Fe у полімері зростає з збільшенням часу старіння розчину та супроводжується зменшенням його рН. Осадження полімера відбувається коли молярне співвідношення OH/Fe у розчині складає 2,5, що узгоджується із аналогічними дослідженнями [143]. Як уже встановлено іони заліза в структурі полімерів перебувають у октаедричному оточенні $\text{Fe}(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$. Аналіз отриманих результатів показав октаедричне оточення для іонів заліза Fe^{3+} у полімерах, з довжиною зв'язку для $\text{Fe}-\text{O}$ рівною 0,2–0,21 нм та для $\text{Fe}-\text{Fe}$ – 0,34–0,35 нм, що добре узгоджується з даними відстаней $\text{Fe}-\text{O}$ та $\text{Fe}-\text{Fe}$ для кристалів [1].

Об'єднання октаедрів відбувається вершинами або ребрами, при цьому при з'єднанні вершинами відстань $\text{Fe}-\text{Fe}$ становить 0,38-0,41 нм, а при з'єднанні ребрами – 0,30 нм [146]. За допомогою електронної мікроскопії встановлено що розміри полімерних комплексів заліза у водних розчинах нітратів становлять 2-4 нм після кількох днів старіння [145]. Густина ізольованих по-

лімерів отриманих в результаті гель-фільтрації становить $3,5 \text{ г/см}^3$. Встановлено, що кількість атомів заліза в комплексі становила близько 100 [145].

Водний розчин нітрату заліза при кімнатній температурі ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) не є рівноважною системою, його старіння супроводжується процесами оляції мономерів, утворенням полімерів та їх випаданням їх в осад. У роботі [144] вивчався перебіг старіння водних розчинів нітрату заліза сталої концентрації ($6,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$), для різного співвідношення OH^- / Fe , що забезпечувалось титруванням розчинів основою NaOH . Встановлено, що рН розчинів з часом старіння зменшується. Релаксація рН розчинів відбувається двома етапами: різке падіння значення рН на протязі 1-7 днів та повільне тривале зменшення рН на протязі великого періоду часу (до 60 днів). Встановлено, що для розчинів із вищим співвідношенням OH^-/Fe спостерігається різкіше зменшення величини рН на першому етапі релаксації. Авторами також проведені дослідження впливу іонної сили розчину на процес його старіння. Порівнювались розчини з молярностями 0,3М та 3,0М. Встановлено, що для розчину молярністю 3,0М процес старіння відбувається порівняно швидше. Дані електронної мікроскопії та ультрацентрифугування виявили швидке об'єднання комплексів в агломерати у вигляді ланцюгів. В процесі старіння колоїдного розчину спостерігаються зміни хімічного складу, зростає мутність розчину, що супроводжується збільшенням поглинання світла, при цьому збільшується коефіцієнт седиментації, що свідчить про збільшення розміру частинок (комплексів). Встановлено, що рН розчину під час старіння постійно зменшується. Загалом, значення рН визначається мольним співвідношенням OH^-/Fe та концентрацією іонів заліза в розчині. В роботі [143] встановлено, що для водних розчинів нітрату $6 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ при додаванні NaOH фіксується мінімальне рН, так зване порогове значення pH_v , вище якого починається швидке осадження полімеру. Дослідження методами оптичної спектроскопії у видимому діапазоні показали, що для розчинів з $\text{pH} > \text{pH}_v$ спостерігається ріст поглинання світла з ростом часу старіннязолю.

В роботі [143], також запропоновано можливі механізми формування і старіння водного розчину нітрату заліза. Старіння розчину передбачає процес конденсації мономерів $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{OH})_n]^{(3-n)+}$ та утворення полімерів, в яких іони Fe^{3+} з'єднані між собою через OH^- -групи (процес оляції) чи через іони O^{2-} (процес оксоляції):



Реакція оксоляції є реакцією конденсації полімерів, що супроводжується депротонізацією двох окремих полімерних ланцюгів та їх об'єднання

кінцями [26]. Таким чином, узагальнюючи сказане, можна зробити наступні висновки: якщо рН реакційного середовища лежить в межах від 0 до 2, продуктами гідролізу є мономери $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$, олійна взаємодія між якими призводитиме до формування димерів $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_7]^0$. Процес формування таких частинок спостерігався авторами [147] методом in-situ EXAFS-спектроскопії.

3.1.2 Механізм впливу лимонної кислоти на процеси гідролізу та нуклеації оксидів заліза

Можна виділити наступні характеристики лимонної кислоти (рис. 3.2): рН=2,2 (1% водний розчин); константи дисоціації $\text{pK}_{\text{a}1}=3,13$ (25°C), $\text{pK}_{\text{a}2}=4,76$ (25°C), $\text{pK}_{\text{a}3}=6,40$ (25 C); густина – 1,542 г/см³; $T_{\text{пл}} \approx 100$ °C; в'язкість – 6,5 МПа·с (50% водний розчин при 25°C); розчиняється в 95% етанолі (1:1,5), воді (1:1). Спостерігається температурна залежність значень $\text{pK}_{\text{a}1}$, $\text{pK}_{\text{a}2}$ та $\text{pK}_{\text{a}3}$ (табл.3.1).

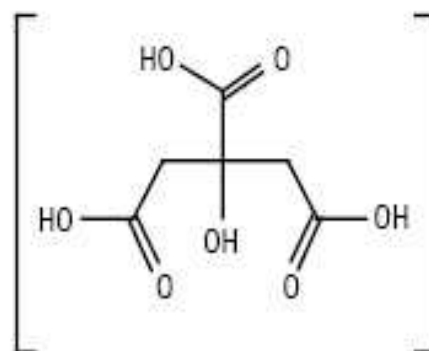


Рис.3.2 Структура лимонної кислоти

Таблиця 3.1

Температурна залежність констант дисоціації лимонної кислоти

Температура, °C	pK_1	pK_2	pK_3
0	3,22	4,84	6,39
5	3,20	4,81	6,39
10	3,18	4,80	6,38
15	3,16	4,78	6,38
20	3,14	4,77	6,39
25	3,13	4,76	6,40
30	3,12	4,75	6,41
35	3,11	4,75	6,42
40	3,10	4,70	6,44
45	3,10	4,75	6,46
50	3,10	4,76	6,48

Аналізуючи наявні розрізнені літературні дані можна виділити два механізми впливу лимонної кислоти на процеси нуклеації оксидів заліза. По перше, відбувається комплексоутворення за їх участі, причому в цьому ви-

падку реакції поліконденсації мономерів будуть просторово обмежені, ймовірність формування полімерних ланцюгів зменшується. Формується велике число дрібних зародків, які агломерують між собою. На другому етапі домінуватиме вже інший механізм впливу. Адсорбція аніонів лимонної кислоти на поверхні зародків стабілізуватиме їх, зменшуючи ймовірність коалесценції комплексів.

Використавши значення констант дисоціації лимонної кислоти у водному розчині (табл. 3.1.) було розраховано залежності концентрації іонів $(H_{3-h}L)^{-h}$ ($h=1, 2, 3$) утворених при дисоціації лимонної кислоти від величини його рН (рис.3.3). Встановлено, що за нормальних умов в розчині повинні домінуватимуть іони $(H_2L)^{-1}$. Залежність константи дисоціації від температури (табл. 3.1.) не вносить значних змін концентраційний розподіл форм $(H_{3-h}L)^{-h}$. Аналіз стеричних факторів при депротонізації молекули лимонної кислоти виконані в роботі [148].

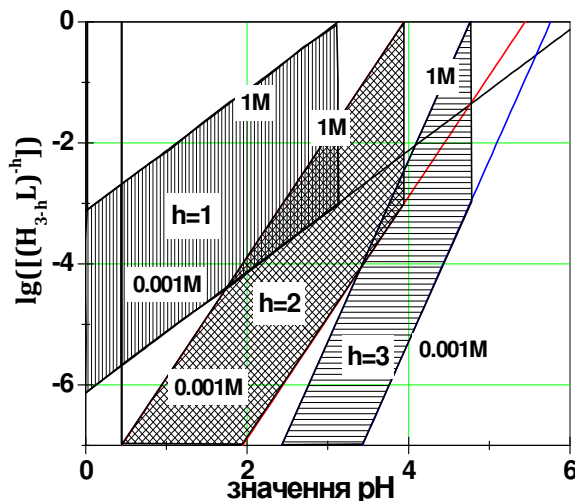


Рис.3.3 Залежності концентрації йонів $(H_{3-h}L)^{-h}$ ($h=1,2, 3$) утворених при дисоціації лимонної кислоти в водному середовищі від величини його рН

3.1.3. Вплив цитрат аніонів на структурні та морфологічні особливості оксидів та гідроксидів заліза

В ряді робіт, наприклад [1] відзначався вплив аніонів на характер кристалізації гідроксидів заліза. Було відмічено, що швидкість кристалізації аморфного $Fe(OH)_3$ з формуванням $\alpha-FeOOH$ чи $\alpha-Fe_2O_3$ зменшується в присутності гідроксикарбоксильних кислот, причому максимальний вплив спостерігається саме для лимонної кислоти.

Відомо, що аніони адсорбуються на поверхні гідроксидів за механізмом лігандного обміну (рис. 3.4.):

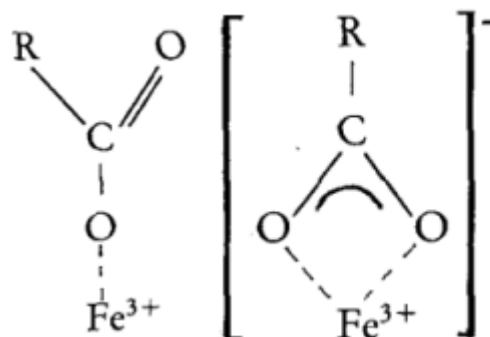


Рис.3.4 Варіант хемосорбції аніона монокарбоксильної кислоти на поверхні гідроксиду заліза

$\text{Fe-OH} + (\text{H}_3\text{L})^- = \text{Fe-H}_3\text{L} + \text{OH}^-$, відповідно до якого поверхнева гідроксильна група пов'язана з іоном Fe^{3+} заміщується адсорбованим аніоном.

При хемосорбції формально можуть утворюватися як монодентатні так і бідентатні конфігурації, але згідно з даними [149] перший варіант є ймовірніший.

Важливо, що хемосорбований цитрат-аніон може дифундувати по поверхні зародка, чим пояснюється каталітичний вплив незначних (10^{-5}M) концентрацій лимонної кислоти на формування фази $\gamma\text{-FeOOH}$ [150]. Згідно з [151], механізм комплексоутворення аніонів Fe-цитрат впливає на координацію кисню при формуванні подвійних рядів октаедрів $[\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6]$ і як результат на кінетику формування зародків гідрооксидів заліза у водному розчині. При збільшенні молярного вмісту лігандів вони перебуватимуть в реакційному середовищі в складі окремих комплексних іонів, хемосорбованих на поверхні зародків, а також включених в об'єм зародків, сформованих в результаті оксоляційних реакцій. Як результат, спостерігатиметься їх активний вплив на перебіг процесу кристалізації гідрооксидів заліза.

На основі аналізу ІЧ-спектрів поглинання авторами [151] запропонована модель хемосорбції цитрат-аніонів на площині (100) $\alpha\text{-FeOOH}$ (рис.3.5).

В роботі [152] пропонується модель структурних змін викликаних сорбованими поверхнею лепідокроциту $\gamma\text{-FeOOH}$ цитрат-аніонів (рис. 3.6). Авторами [149] висувається припущення про ймовірне формування лігандних містків між окремими зародками гідрооксиду заліза. Очевидно, як результат можна очікувати стабілізації матеріалу в нанодисперсній формі. Як доказ цього припущення можна розглядати результат роботи [153], авторами якої зафіксовано ріст величини питомої площі поверхні колоїдального $\gamma\text{-FeOOH}$ отриманого методом барботування повітрям розчину FeSO_4 з ростом вмісту в реакційному середовищі цитрат-аніонів.

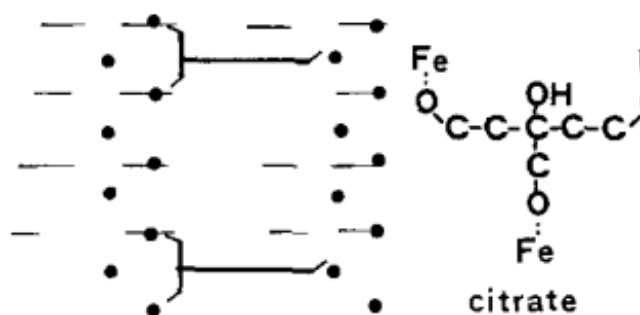


Рис.3.5 Модель сорбції цитрат-аніонів на площині (100) $\alpha\text{-FeOOH}$

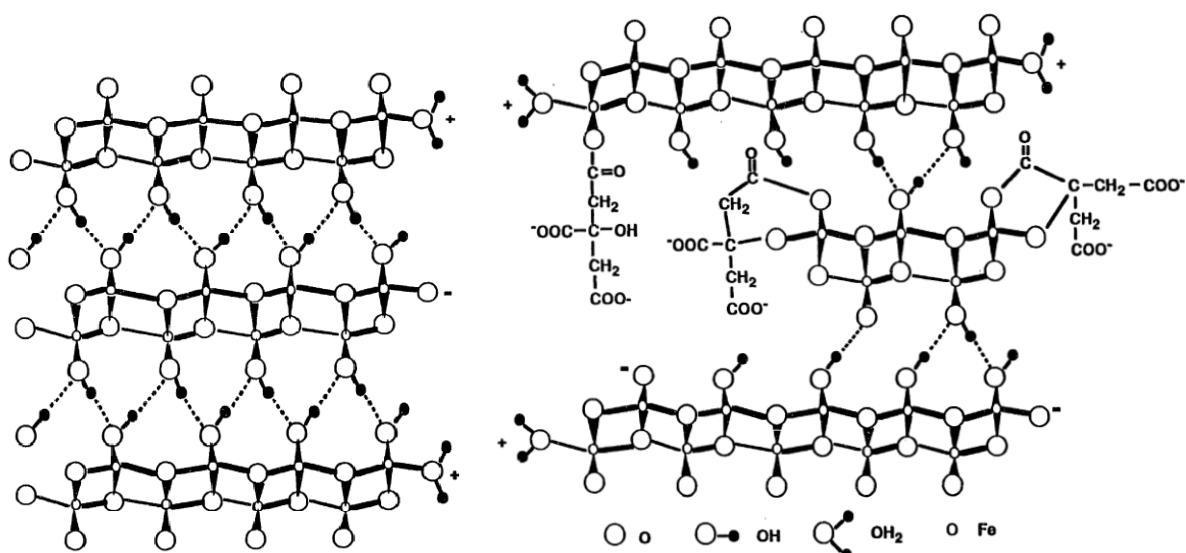


Рис.3.6 Модель кристалізації γ -FeOOH за умови відсутності та присутності на зародках цитрат аніонів [152]

Вплив цитрат-аніонів на формування наночастинок гідроксидів заліза α - і β -FeOOH розглядався в роботі [117], причому було виявлено, що ріст концентрації аніонів зменшує швидкість росту та веде до зменшення розмірів первинних частинок у водному розчині. Для низьких концентрацій лимонної кислоти (до 0,5 мол.%) спостерігається вплив цього параметру на морфологію матеріалу – ріст частинок відбувається вздовж кристалографічної осі b , в той час як ріст вздовж осі c припиняється. Узагальнюючи стан досліджень, зокрема роботи [154] можна сказати, що в присутності цитрат-іонів переваги до утворення матиме фаза β -FeOOH. Фіксується і вплив цитрат-іонів на морфологічні особливості частинок фази гематиту, отриманого при термічному розкладі β -FeOOH – при нелінійному характері залежності розміру від вмісту лігантоутворювача росте ймовірність формування кубічної форми [117].

3.1.4 Цитрат заліза - структура та властивості

При змішуванні водних розчинів нітрату заліза та лимонної кислоти в результаті гідролізу та реакції комплексоутворення, перебіг яких залежить від рН середовища та концентрації розчинів, формуються комплекси цитрату заліза різного складу.

Загалом можна виділити наступні типові структури комплексів цитрату заліза у водному розчині – $[FeL]^0$, $[FeL_2]^{3-}$, $[Fe_2L_2]^0$ та $[Fe_3L_3]^0$ (рис.3.7), тобто можуть формуватися нейтральні чи негативно заряджені моно- та поліядерні комплекси [155].

Вперше структуру цитрату трьохвалентного заліза було досліджено у роботі [156], де автори синтезували два типи комплексів $[\text{Fe}_2(\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ та $[\text{Fe}_2(\text{citH})_3]^{3-}$ (рис.3.7). Для першого комплексу два атоми заліза зв'язані з двома атомами кисню алкоксиду, що супроводжується формуванням центральносиметричної структури комплексу та повного депротонування ліганда. У структурі другого комплексу міститься три мости цитрат лігандів кожен з яких (ліганд) за допомогою алкоксиду взаємодіє з двома іонами Fe^{3+} . Приєднання протона до алкоксиду забезпечує його стабілізацію передаючи загальний заряд комплексу «3⁻»

У роботі [157] вперше описано моноядерний комплекс цитрату заліза $[\text{Fe}(\text{Cit})_2]^{5-}$ (рис.3.7), в якому іон Fe^{3+} перебуває в октаедричному оточенні. Спектроскопічні дані підтвердили, що іон Fe^{3+} перебуває у високоспіновому стані.

У роботі [156] досліджено структуру наноконкомплексів цитрату заліза $[\text{Fe}_9\text{O}(\text{cit})_8(\text{H}_2\text{O})_3]^{7-}$. Аніонний комплекс складається з трьох паралельно розміщених трикутних площин іонів Fe^{3+} , розташованих на відстані 5,6 Å один від одного, утворюючи викривлену тригональну призму. Месбауерівські дослідження встановили існування двох нееквівалентних позицій іонів Fe^{3+} , що відповідають зовнішнім атомам заліза зв'язаних з лігандами та атомам заліза в центрі комплексу.

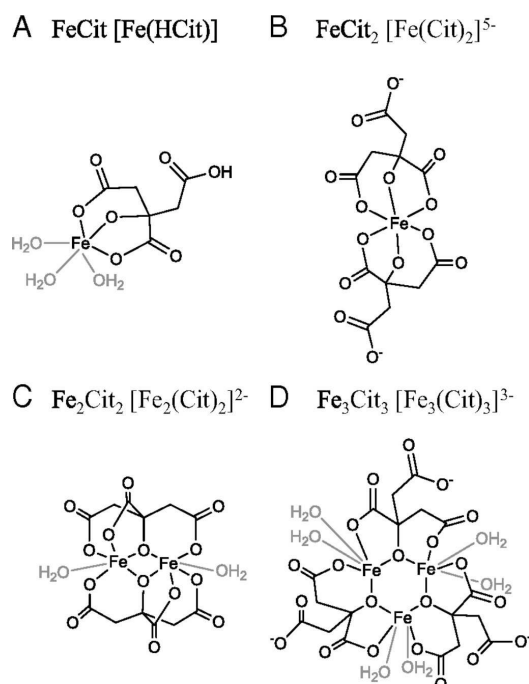


Рис.3.7 Варіанти структур залізо-цитратних комплексів

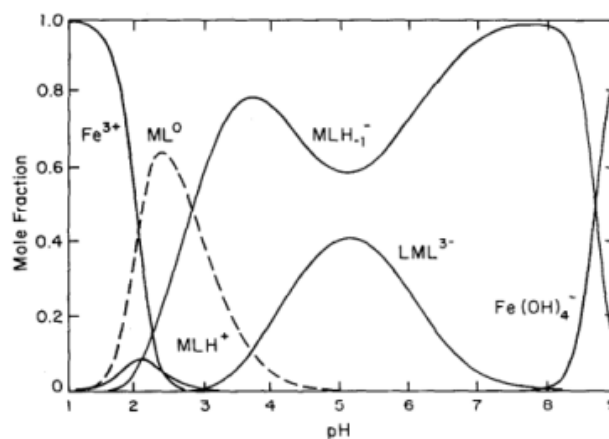


Рис. 3.8 Ймовірність формування для комплексів цитрату заліза Fe^{3+} та цитрат аніонів як функція рН реакційного середовища

Вважалося, що протонізація алкоксиду забезпечує стабілізацію структури гідрокомплексу. Можливі і складніші структурні варіанти, зокрема у роботі [157] описано моноядерний комплекс цитрату заліза $[\text{Fe}(\text{Cit})_2]^{5-}$, в якому іон заліза перебуває в октаедричному оточенні у високоспіновому стані. У роботі [158] досліджено структуру комплексу $[\text{Fe}_9\text{O}(\text{cit})_8(\text{H}_2\text{O})_3]^{7-}$. Відмінні дані представлені в роботі [159] (співвідношення заліза та цитрат аніонів становить 1:100). Ймовірність формування комплексу певного типу визначається співвідношенням заліза та цитрат-іонів в реакційному середовищі та його рН (рис. 3.8).

Відповідно до діаграм [159], при близьких молярних вмістах іонів Fe^{3+} та цитрат аніонів в розчині формуватимуться комплекси Fe_2L_2 та Fe_3L_3 (рис.3.9).

З ростом відносного вмісту цитрат аніонів до рівня приблизно 1:10 домінуючими стають комплекси Fe_2L_2 та FeL_2 , причому ця закономірність зберігається при подальшому рості молярної концентрації цитрат-аніонів.

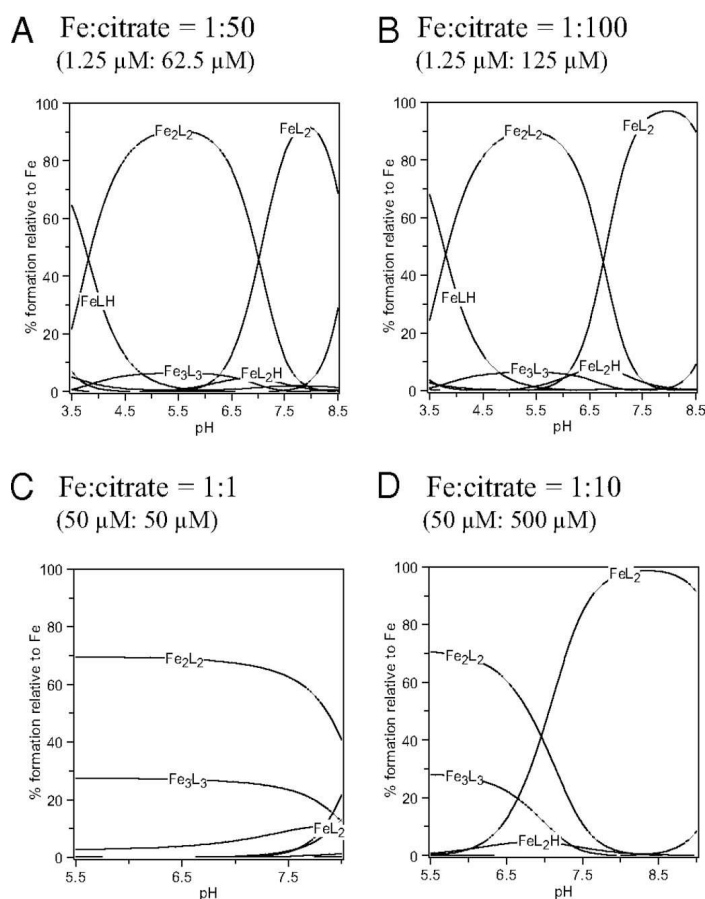


Рис.3.9 Діаграми ймовірність формування–рН для комплексів цитрату заліза при різних співвідношеннях Fe^{3+} та цитрат аніонів [159]

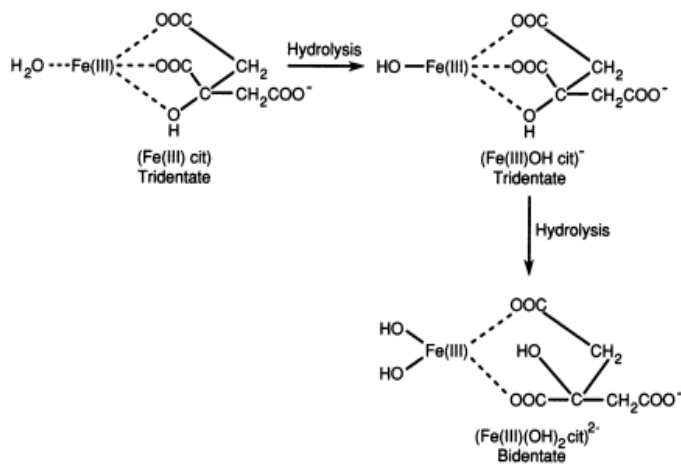


Рис. 3.10 Схема перебігу гідролізу комплексу $(\text{FeLH})^0$

Константи рівноваги формування типових комплексів цитратів заліза були отримані в роботі [160] взаємодоповнюючими методами вольтамперометрії та спектрофотометрії (табл. 3.2.).

Таблиця 3.2

**Константи рівноваги реакцій формування
цитратних комплексів заліза**

комплекси	$\log K$	
	вольтамперометрія	спектрофотометрія
$(\text{FeLH})^0$	–	36.27 ± 0.01
Fe^{3+}	$(\text{FeL}_2)^{5-}$	36.27 ± 0.21
	$(\text{FeL}_2\text{H})^{4-}$	41.40 ± 0.48
	$(\text{FeL}_2\text{H}_2)^{3-}$	47.46 ± 0.10
Fe^{2+}	$(\text{FeLH})^-$	19.43 ± 0.11
	$(\text{FeL}_2)^{6-}$	21.26 ± 0.13

У водному середовищі відбуватиметься депротонізація та гідроліз таких комплексів за схемою, наведеною на рис. 3.10, і відповідно до даних [161], можна стверджувати, при нейтральному рН (близько 5) домінує $[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_2\text{L}]^{2-}$.

В роботі [151] було визначено константу рівноваги для реакції формування комплексу Fe-цитрат аніон : $\lg K = 11.4$.

3.2 Спектроскопічні дослідження розчинів цитратів заліза

Для з'ясування кінетичних характеристик реакцій формування комплексних іонів цитрату заліза при дослідженнях взаємодії водних розчинів нітрату заліза та лимонної кислоти було застосовано метод оптичної спектрофотометрії. Досліджувались розчини нітрату заліза та лимонної кислоти молярними концентраціями 0,1М–0,001М. Встановлено, що значення рН розчинів при різних концентраціях знаходиться в діапазоні значень 1-2. Дисоціація

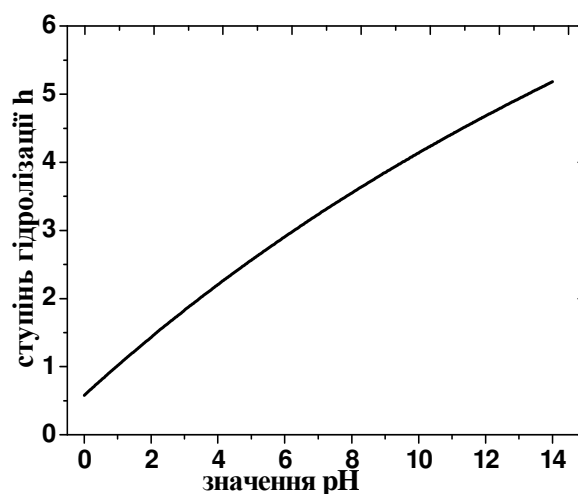
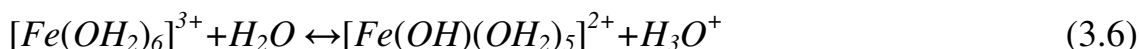


Рис.3.11 Залежність ступеня гідролізації h мономерів $[\text{Fe}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(3-h)+}$ від рН реакційного середовища

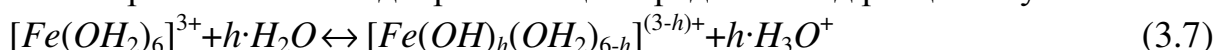
солі $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при цьому супроводжується формуванням мономерних комплексів $[\text{Fe}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(3-h)+}$, склад яких є функцією рН реакційного середовища. Використовуючи теорію часткового заряду Генрі [163], було визначено функцію ступеня гідролізації h мономерів $[\text{Fe}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(3-h)+}$ від рН (рис.3.11).

Таким чином, початковий етап депротонізації відбувається при $pH \approx 1-2$ і супроводжується формуванням комплексів $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$, що описується рівнянням:



Використавши дані про величину констант рівноваги процесів, що відбуваються у водному розчині Fe^{3+} наведені в [164] та [165] було розраховано залежність рівноважних концентрацій гідрокомплексів $[\text{Fe}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(3-h)+}$ від величини рН реакційного середовища, причому розглянуто два варіанти депротонізації прямий і ступінчастий (рис.3.12, а та б).

Перший механізм депротонізації передбачає хід реакції типу:



тобто комплекси із ступенем гідролізації $h=1, 2, 3, 4$ формується безпосередньо в результаті дисоціації первинного мономеру $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. Другий, більш імовірний варіант можливого ходу реакції передбачає формування комплексу ступінь гідролізації якого є на одиницю меншим.

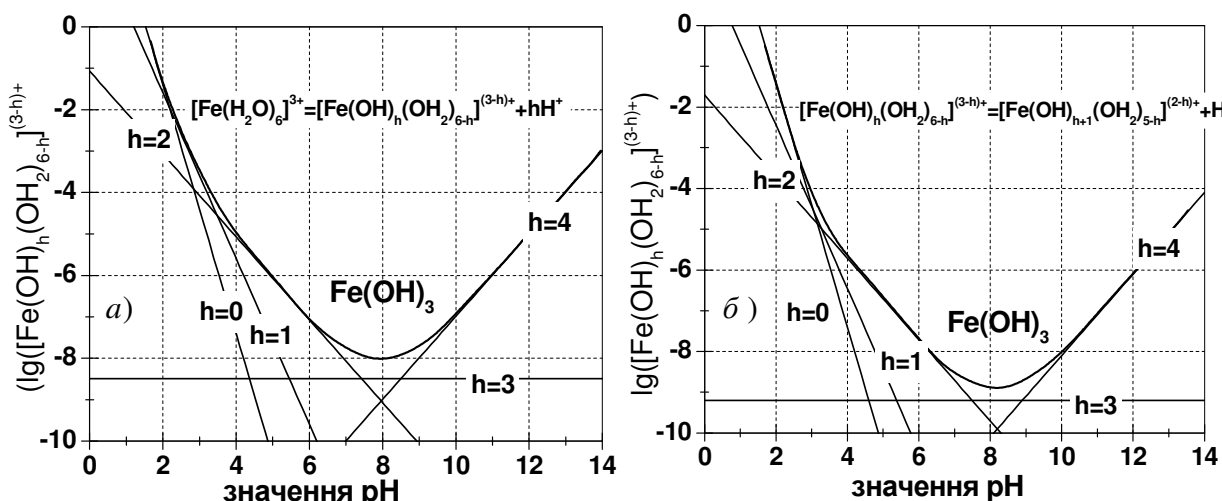


Рис.3.12 Залежність концентрації комплексів $[\text{Fe}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(3-h)+}$ від величини рН розчину при прямому (а) та ступінчастому (б) механізмах депротонізації

Якщо рН середовища лежить в межах від 0 до 2, то продуктами гідролізу є мономери $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$, оляційна взаємодія між якими призводить до формування димерів $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_7]^0$. Процес формування таких частинок споостерігався авторами [147] методом in-situ EXAFS-спектроскопії.

Результати теоретичних розрахунків підтверджуються даними хімічного титрування 0,001 М розчину нітрату заліза аміачною водою (5% водний розчин) (рис.3.13). Зсув максимуму області поглинання з 340 нм до 300 відбувається в інтервалі рН=1,1-3,2, що відповідає переходу комплексів $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ до переважання гідрокомплексів $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{+1}$.

У водному середовищі відбуватиметься депротонізація та гідроліз таких комплексів, і відповідно до даних [161], можна стверджувати, що при рН=2-4 домінуватиме в основному комплекси $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$.

При додаванні до розчину нітрату заліза розчину лимонної кислоти (значення рН 0,001М розчину нітрату заліза становило 2,31 та рН 0,001М розчину лимонної кислоти – 2,62) відбуватиметься процес комплексоутворення з формуванням комплексів цитрату заліза за реакцією (2.24). При цьому тип цитратного комплексу та його стехіометричний склад визначається рН розчинів та способом їх змішування. Інформацію про комплексний склад водних розчинів цитрату заліза при рН=2-4 отримували із порівняння оптичних спектрів поглинання розчинів, в яких концентрація іонів Fe^{3+} є фіксована ($C_M = \text{const}$), а концентрація лимонної кислоти змінювалася ($C_R = \text{var}$) (рис.3.14). Отримані спектри пог-

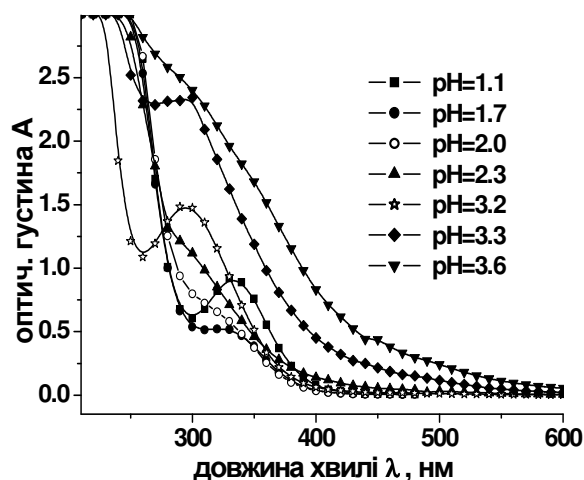


Рис. 3.13 Спектри пропускання розчинів нітрату заліза (0,001М) для різних значення їх рН.

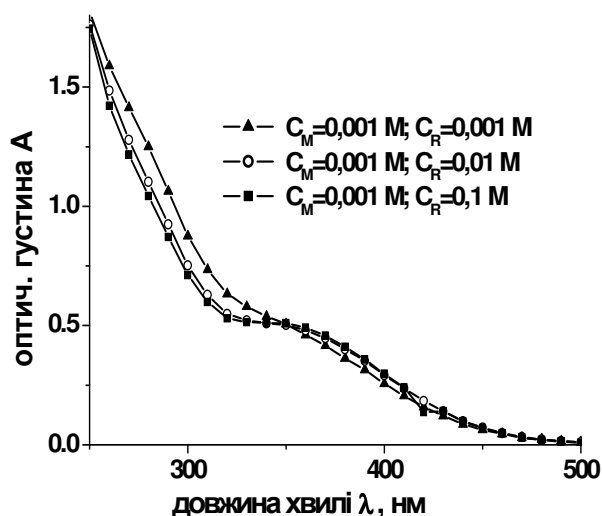


Рис. 3.14 Спектри поглинання аквакомплексів цитрату заліза, отриманих за умови різних молярних концентраціях нітрату заліза та лимонної кислоти.

линання мають одностипний характер, що свідчить про те, що в результаті реакції комплексоутворення формується тільки один тип комплексів [162]. Оптичні дослідження проводилися у вікні довжин хвиль ($475 \leq \lambda \leq 575$) нм. Як показали додаткові дослідження вихідних прекурсорів, розчин лимонної кислоти (0,001 М) прозорий у видимому діапазоні, тоді як область поглинання для розчину нітрату заліза (0,001 М) з максимумом в околі 300 нм не простягається далі $\lambda=450$ нм (рис.3.15).

Для встановлення стехіометричного складу комплексу використовувався метод Остромисленного-Жоба. Готувалися серії розчинів з відмінними співвідношеннями об'ємів нітрату заліза V_M та лимонної кислоти V_R при фіксованому значення загального об'єму розчину V .

Кожен розчин характеризувався параметром $b = V_R : V_M$ – співвідношення між об'ємами розчинів лимонної кислоти і нітрату заліза. На залежностях логарифма оптичної густини розчинів комплексів цитрату заліза від $\lg(b)$ фіксуються максимуми для значень $\lg b$ близьких до 0 (рис. 3.16), тобто згідно методики можна стверджувати, що стехіометричний коефіцієнт $n=1$. Цей висновок прямо підтверджується залежностями логарифма значень рН розчинів комплексів цитрату заліза від логарифма параметра b (рис.3.17).

Отримані результати інтерпретуються наступним чином: мінімальні значення рН спостерігаються для значень b близьких до 1, що відповідає максимальній інтенсивності реакцій депротонізації і максимальній концентрації вмісту комплексу $[MR_n]$ в розчині. Оскільки значення рН для вихідного 0,001М розчину нітрату заліза становило 2,31, то в розчині домінували комплекси $[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+}$ при умові наявності комплексів $[Fe(OH)_2(OH_2)_4]^{1+}$.

Зважаючи на дисоціацію лимонної кислоти за цих умов до $(H_2L)^{-1}$, ймовірним є наступний хід реакцій комплексоутворення:

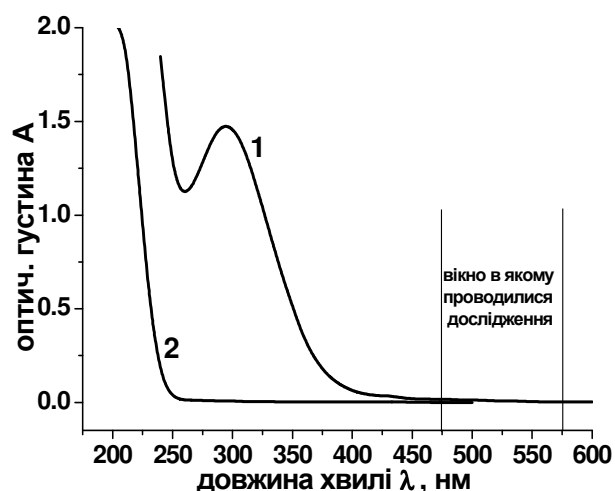


Рис.3.15 Оптичні спектри поглинання водних розчинів лимонної кислоти (1) концентрацією 0,001М та нітрату заліза (2) концентрацією 0,001М.

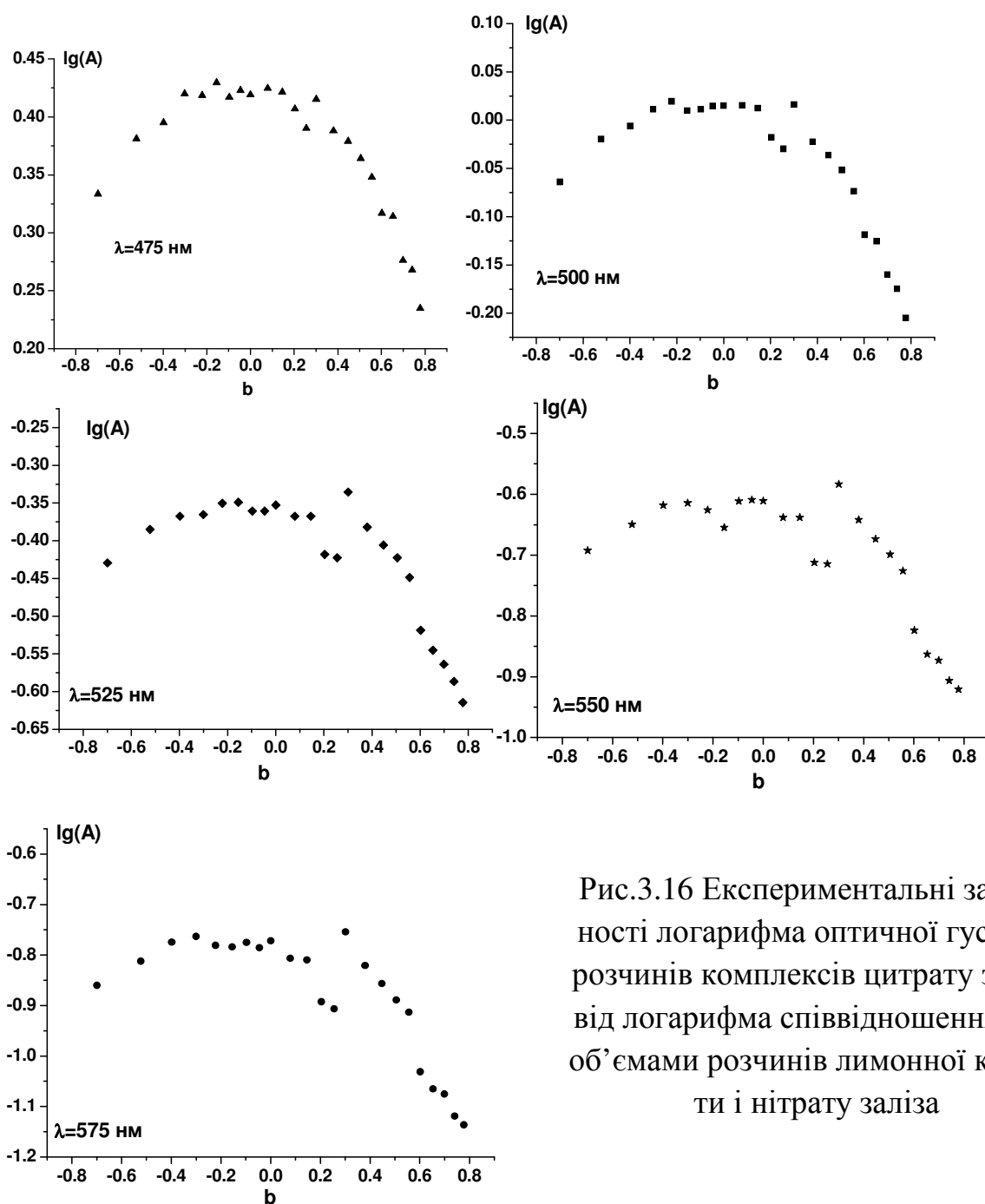


Рис.3.16 Експериментальні залежності логарифма оптичної густини розчинів комплексів цитрату заліза від логарифма співвідношення між об'ємами розчинів лимонної кислоти і нітрату заліза

Варіант (3.9) має термодинамічні переваги, оскільки передбачає ріст симетрії структури – в екваторіальній площині гідрокомплексу формуються два зв'язки $Fe-OH$ та приєднується ліганд, тоді як молекули води координуються в аксіальних положеннях. При цьому формуватиметься просторова структура, модель якої представлено на рис. 3.18, а. Доказом перебігу таких реакцій можна вважати експериментальний результат зменшення pH реакційного середовища в процесі комплексоутворення. Якщо взаємодіють рівні об'єми 0,001М розчину лимонної кислоти ($pH=2,62$) та 0,001М розчину нітрату заліза ($pH=2,31$) то pH результату реакції становить 1,76.

Загалом утворений бідентатний комплекс нестійкий і з ростом рН ймовірність його руйнування зростає із появою вільних мономерних гідрокомплексів заліза, ступінь гідролізації яких визначатиметься законом Генрі. Основною причиною руйнування можна вважати ріст ймовірності обриву зв'язку Fe-L, хоча можливим є і вплив порушення симетрії комплексу при депротонізації однієї з аксіально-координованих молекул води. Водночас для діапазону рН=4-5 відбувається повна дисоціація лимонної кислоти, що веде до росту ймовірності формування міцного моноядерного тридентатного комплексу цитрату заліза (рис.3.18, б) Ці міркування пояснюють експериментальну залежність оптичної густини розчину цитрату заліза від рН реакційного середовища (рис.3.19).

Підсумовуючи, можна зробити висновок що в розчині при значеннях рН<3, переважатимуть нестійкі моноядерні бідентатні комплекси гідрату цитрату заліза, в яких іони Fe^{+3} перебувають в октаедричному оточенні, причому ОН-групи займають екваторіальні, а H_2O – аксіальні позиції. При рН > 6-8 формуються тридентатні комплекси цитрату заліза.

Важливим питанням є встановлення константи реакції формування бідентатних комплексів. Для цього був застосований оригінальний метод, який можна розглядати як вдосконалену модифікацію методу Остромисленного-Жоба. Оптична гу-

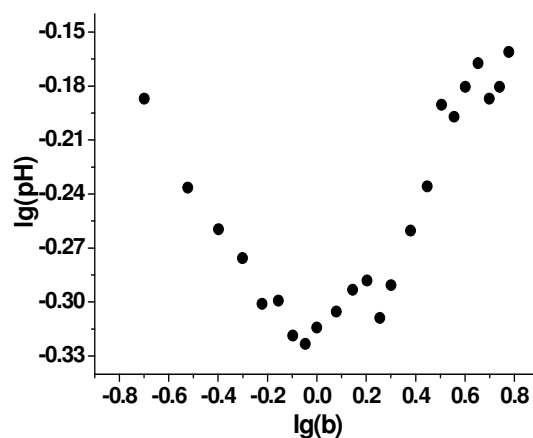


Рис.3 17 Залежність $lg(pH)$ розчинів комплексів цитрату заліза від логарифма співвідношення між об'ємами розчинів лимонної кислоти і нітрату заліза

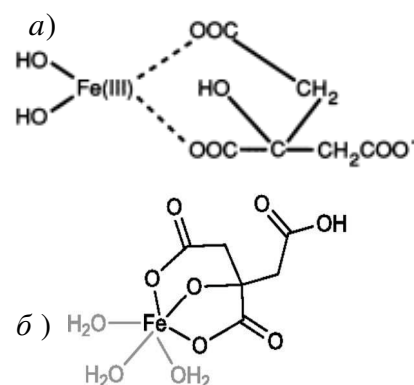


Рис. 3.18 Структура моноядерних бідентатного а) та тридентатного б) гідрокомплексів цитрату заліза

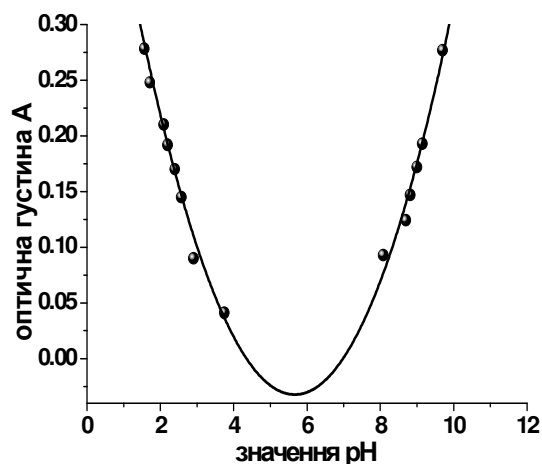


Рис.3.19 Залежність оптичної густини розчину цитрату заліза від рН реакційного середовища.

тина розчину цитратних комплексів описується як:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} d K [M][R]^n = S(\lambda)[M][R]^n = S(\lambda)[M]^{n+1} b^n, \quad (3.10)$$

де $b = \frac{[R]}{[M]}$, $S(\lambda)$ – функція, що визначає залежність A від довжини хвилі.

Логарифмуючи цей вираз, отримуємо:

$$\lg A = \lg(S(\lambda)) + \lg K + (n + 1)\lg[M] + n\lg b \quad (3.11)$$

Для кожного значення параметру b було побудовано залежності $\lg A(\lg b)$ при умові $n=1$ і апроксимовано лінійними функціями. Встановлено, що сума $\lg K + (n + 1)\lg[M] + n\lg b = P$ для всієї сукупності даних змінюється в межах похибки вимірювань значень A та апроксимації (табл.3.3).

Таблиця 3.3

Параметри отримані при аналізі залежностей оптичної густини розчинів комплексів цитрату заліза від співвідношення між об'ємами розчинів лимонної кислоти і нітрату заліза

b	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
[Fe], мМ	0,828	0,919	0,969	1,000	1,196	1,128	0,984	0,985
P	5,99	6,04	5,92	5,59	5,36	5,68	6,11	6,17
lgK	12,85	12,64	12,35	11,89	11,43	11,73	12,22	12,22
b	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,4	2,8
[Fe], мМ	1,000	0,968	0,964	0,862	0,836	1,028	0,921	0,875
P	6,06	6,27	6,26	6,59	6,55	5,92	6,08	6,21
lgK	12,06	12,22	12,15	12,52	12,45	11,60	11,77	11,88

Вважалось що при $b=1$ вихідні прекурсори повністю реагують між собою з формуванням цитратного комплексу, тобто $[Me] (b=1)$ – концентрація іонів металу в реакційному середовищі. У всіх інших випадках $[Me] (b)$ розраховувалося як: $[M](b) = [M](b=1) \cdot \frac{A(b)}{A(b=1)}$.

Використовуючи отримані дані та масив значень $P(b)$, розраховувалася константа реакції утворення цитрату заліза K . Достовірність отриманих числових значень забезпечується можливістю провести статистичний аналіз отриманої сукупності. Відповідно до розрахунків, константа реакції становить $\lg K = 12,12 \pm 0,39$ (одиниці K – $(\text{моль/л})^{-1}$). Це значення дуже близьке до даних, отриманих авторами [151].

3.3 Застосування золь-гель цитратного методу для отримання мезопористого магеміту

Для отримання мезопористого магеміту застосовувався цитратний золь-гель метод в декількох модифікаціях, особливості реалізації яких визначали морфологічні характеристики кінцевого продукту. В усіх варіантах в якості вихідної речовини для одержання мезопористого магеміту використовували сіль нітрату заліза $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Appli Chem GmbH) та лимонну кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ксерогель гідрату цитрату заліза отримували шляхом повільного крапельного додавання і безперервного перемішування водних розчинів $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температурі 35-45°C (рис.3.20, а). В результаті реакції комплексоутворення формуються моноядерні комплекси цитрату заліза $[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})_2(\text{HL})^2(\text{OH}_2)_2]^-$, причому, контроль рН реакційного середовища дозволяє цілеспрямовано впливати на процес перебігу реакцій гідролізу, оляції та поліконденсації. На другому етапі відбувалось висушування колоїдного розчину цитрату заліза на повітрі протягом 5-7 днів при 60-70°C, що супроводжувалось формуванням ксерогелю гідрату цитрату заліза (рис.3.20, б). Далі гідрат цитрату заліза відпалювали на повітрі при температурах 125, 150, 175, 200, 225 та 250 С впродовж 1,5 год. В результаті реакції термічного розкладання ксерогелю відбувалось формування оксидних фаз заліза (рис.3.20, в).

Величина рН реакційного середовища, молярна концентрація вихідних реагентів, умови висушування колоїдного розчину визначають тип цитратних комплексів та ступінь гідроксильованості цитрату заліза, що в свою чергу разом з характером термообробки ксерогелю впливають на фазовий склад

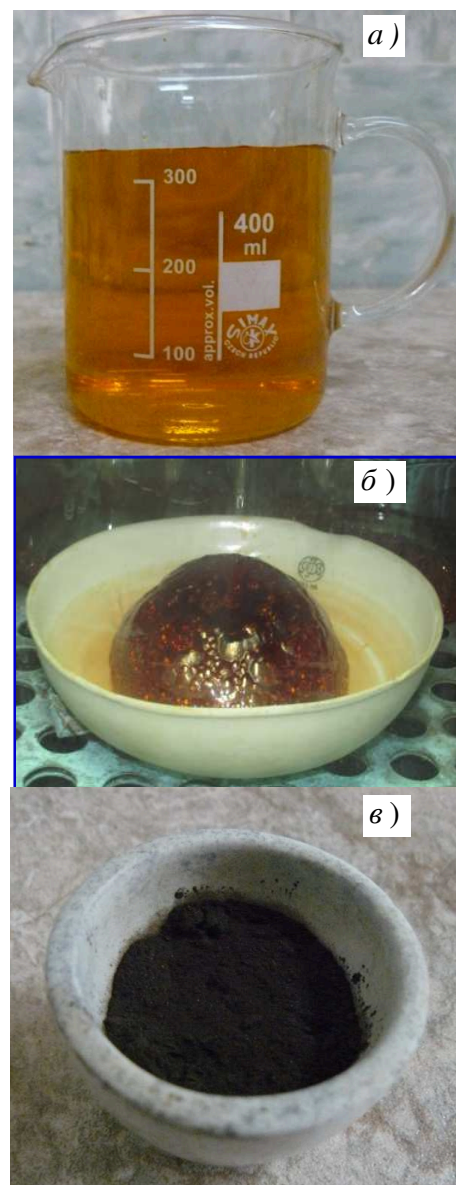


Рис.3.20 Фотографії золь-гель цитратного синтезу мезопористого магеміту

кінцевого продукту, його питому поверхню та морфологію частинок. Щоб встановити вплив цих факторів на властивості кінцевих продуктів було синтезовано дві системи зразків. Умови синтезу систем зразків узагальнено в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

**Параметри та умови синтезу мезопористого магеміту
методом цитратного золь-гель синтезу**

серії	Прекур- сори, А:В	А:В, моль	pH	Моляр- ність,М	Регуля- тор pH	Темпе- ратура висушу вання, °С	Темпе- ратура висушу вання, °С
Система 1							
0.025M	Fe(NO₃)₃·9H₂O :C₆H₈O₇·H₂O	1:1	1,2	0,025	-	35-45	60
0.05M			1,1	0,05			
0.1M			0,9	0,1			
0.3M			0,6	0,3			
0.5M			0,3	0,5			
Система 2							
K1	Fe(NO₃)₃·9H₂O :C₆H₈O₇·H₂O	1:1	6,5	0,1	NH ₄ OH	40	60

Система 1 синтезована при значеннях pH колоїдного розчину <3, що відповідно до результатів попередніх досліджень, зумовлює формування моноядерних бідентантних комплексів гідрату цитрату заліза. Відпал отриманого ксерогелю супроводжувався утворенням нанодисперсного оксиду заліза. Система 1 складається з 5 серій зразків, які відрізнялись молярною концентрацією водних розчинів нітрату заліза та лимонної кислоти (0,025M; 0,05M; 0,1M; 0,3M; та 0,5M з відповідним позначенням серій), при збереженні рівності молярного співвідношення між самими прекурсорами. Дослідження зразків системи передбачало перевірку впливу на фазовий склад, розміри частинок, особливості кристалічної та магнітної мікроструктур, морфологічні та оптичні характеристики синтезованих матеріалів умов синтезу, зокрема молярного співвідношення між прекурсорами, молярності їх водних розчинів та режимів відпалу ксерогелю.

При синтезі зразків системи 2 відбувалось змішування 0,3M молярних розчинів нітрату заліза та лимонної кислоти з досягненням значення pH<6 за допомогою додавання розчину аміаку (25% водний розчин). При цьому в розчині утворюються моноядерні комплекси бідентантного та три дентантного цитрату заліза, співвідношення між якими характеризується нестійкою

рівновагою. Гідрокомплекси бідентантного цитрату заліза із підвищенням рН середовища перебувають у нерівноважному стані; збільшується ймовірність їх руйнування і формуються більш стійкі тридентантні комплекси цитрату заліза (рис. 3.19).

3.4 Структурні та морфологічні характеристики магеміту системи 1 синтезованого цитратним золь-гель методом

Дериваграфічний аналіз матеріалів отриманих просушуванням ксерогелю при 60-70°C зразків системи 1 в аргонівій атмосфері дозволив визначити температурні межі фазових перетворень, що відбуваються при їх відпалі в діапазоні температур 20 – 700 °C. Встановлено, що криві ТГ отримані в процесі нагрівання цитрату заліза усіх серій системи 1 є однотипними і спостерігається етапний характер втрати маси від температури (рис.3.21), що свідчить про перебіг однакових процесів при відпалі матеріалів.

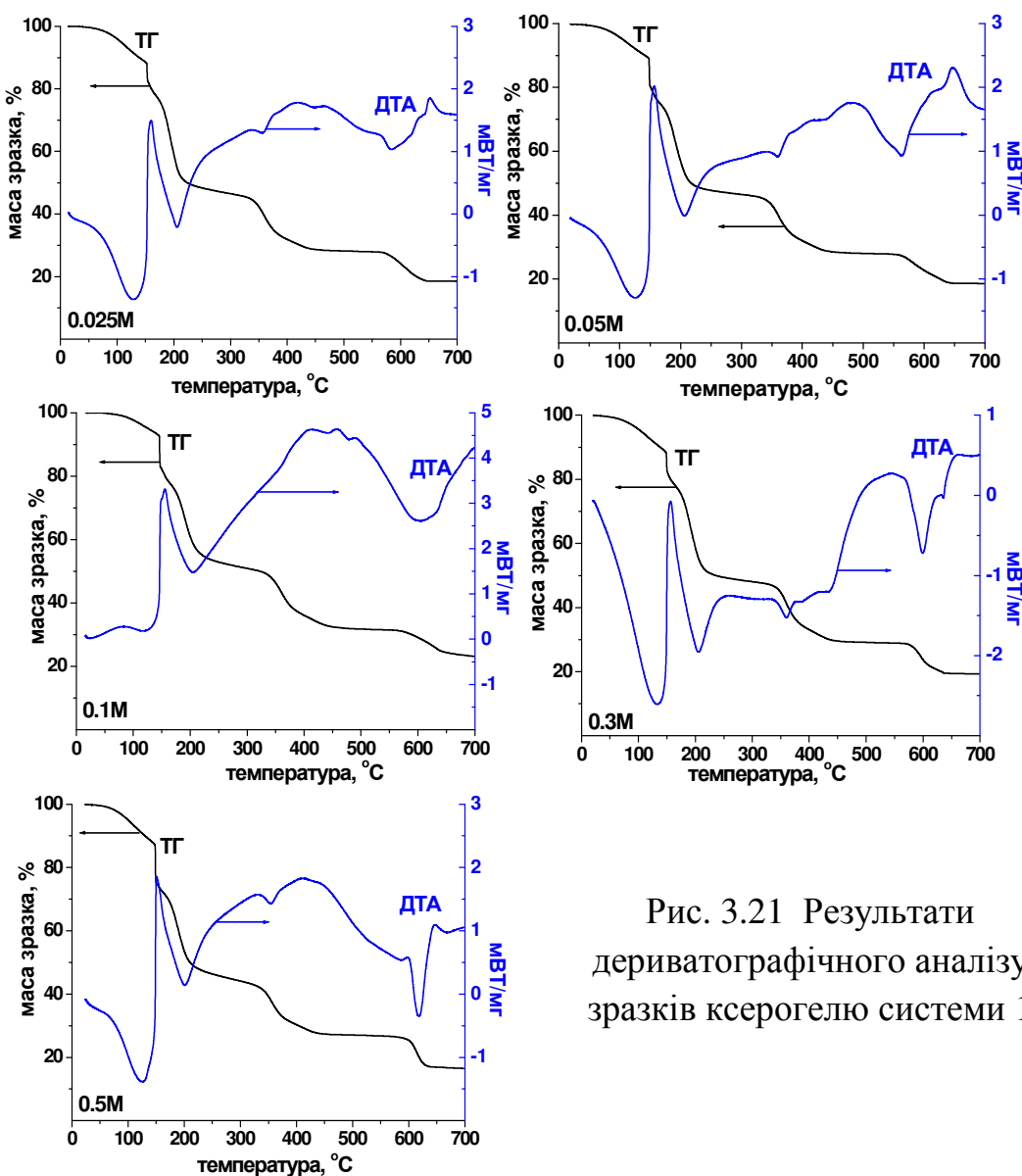


Рис. 3.21 Результати дериватографічного аналізу зразків ксерогелю системи 1

В температурному інтервалі 100–150°C спостерігається монотонна втрата маси, пов'язана з вилученням води та початком процесу розкладу цитрату заліза і формуванням зародків фази оксиду заліза. Втрата маси матеріалів для усіх серій в цьому діапазоні становить 7–13 %. Далі з ростом температури для всіх зразків спостерігається стрибкоподібна дегідратація в вузькому діапазоні температур – 140-150°C, причому спостерігається зміщення максимуму інтенсивності газовиділення в бік менших температур з ростом молярної концентрації прекурсорів. Така поведінка однозначно пояснюється переходом пентагідрату цитрату заліза $C_6H_5O_7Fe \cdot 5H_2O$ в тригідрат $C_6H_5O_7Fe \cdot 3H_2O$.

Основний етап втрати маси для обох систем розпочинається в околі температур 165°C, до цього моменту інтегральна втрата маси становить близько 20%. Максимум швидкості зменшення маси для цього етапу припадає на температурний діапазон 189-195°C (рис.3.22). Інтегральна втрата маси в цьому діапазоні температур становить 38,9 – 41,3 % (рис.3.21). Ймовірно, цей етап, який триває до температури близько 250°C, пов'язаний з виділенням вуглекислого газу і водяної пари через пори ксерогелю та паралельним утворенням оксидних фаз. Аналізуючи результати термогравіметрії, можна стверджувати, що в температурному діапазоні 125-250 °C процес термічного розкладання ксерогелю гідрату цитрату заліза відбувається просторово неоднорідно. При цьому втрата маси становить близько 50%, що відповідає як видаленню води, інкапсульованої в гелі, так і дегідратації цитрату заліза. Остаточна декомпозиція відбувається в інтервалі температур 250-330°C. Залежність загальної втрати маси для зразків системи 1 отриманих відпалом ксерозгелю цитрату заліза в температурному інтервалі 20-700°C представлені на рис.3.23.

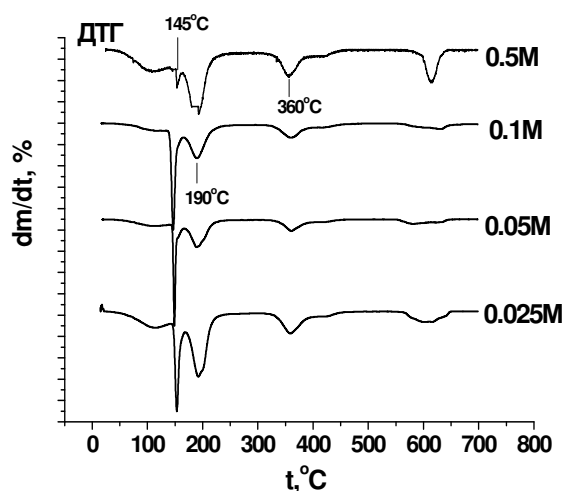


Рис.3.22 ДТГ залежності для зразків серій 0.025M, 0.05M, 0.1M та 0.5M

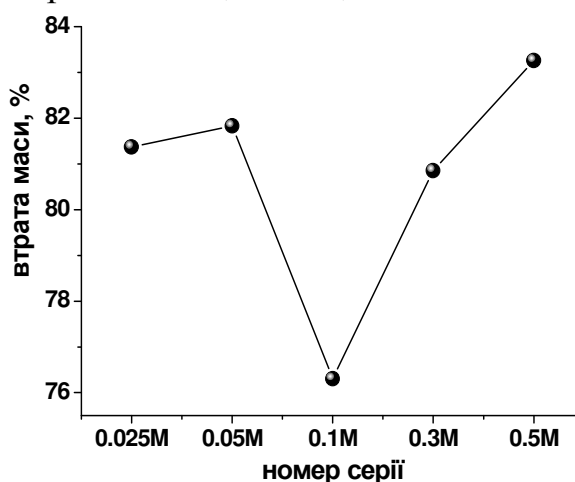


Рис.3.23 Втрата маси ксерогелю гідрату цитрату заліза системи 1, отриманих відпалом в інтервалі 20-700°C

Втрата маси в температурному інтервалі 330 – 460 °С може бути пов'язана з процесом утворення оксидів двохвалентного заліза FeO. Відповідно до роботи [156], енергія активації цього процесу рівна 34, 640 кДж (рис.3.24).

Використовуючи криві ДТА було розраховано енергії активації хімічної реакції утворення оксиду заліза при термічному розклад гідрату цитрату заліза. Рівняння Арреніуса в цьому випадку матиме вигляд:

$$\ln \Delta t = -\frac{E}{RT} + C \quad (3.12)$$

де Δt – глибина початкової вітки піка кривої ДТА пропорційна константі швидкості фазового переходу при температурі T , E – енергія активації, R – універсальна газова стала, C – константа. З отриманих даних кривих ДТА були побудовані залежності $\ln \Delta t - 1/T$ та обчислено енергію активації за допомогою виразу:

$$E = -R \cdot \text{tg} \varphi, \quad (3.13)$$

де φ – тупий кут нахилу кривої $\ln \Delta t \left(1/T \right)$ до осі абсцис.

Результати обчислених енергій для кожної серії системи 1 представлені в табл. 3.5.

Встановлено, що для серій із більшим значенням молярної концентрації вихідних прекурсорів спостерігається більше значення енергій активації. Залежність енергій активації від молярної концентрації вихідних прекурсорів може бути пояснена структурними відмінностями ксерогелів в кожній серії, оскільки щільність ксерогелю цитрату заліза, при всіх інших однакових умовах, визначатиметься молярною концентрацією розчинів нітрату заліза та лимонної кислоти.

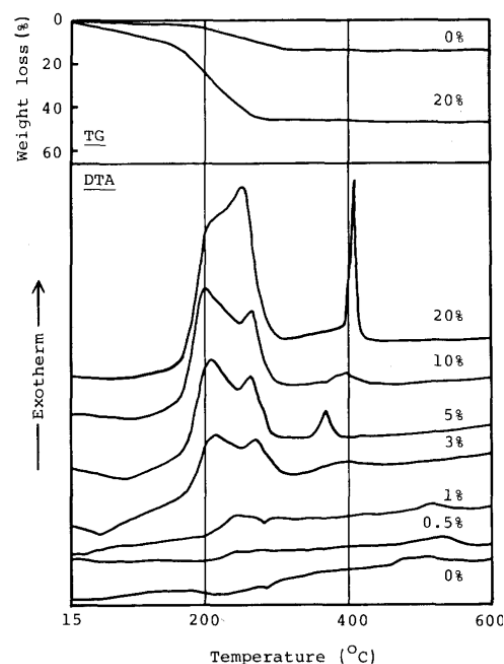


Рис.3.24 Результати термічного аналізу фази β -FeOOH, отриманої в водному розчині в присутності цитрат-аніонів [156]

Таблиця 3.5

Енергія активації перетворення ксерогелю цитрату заліза в магеміт для зразків системи 1

Серія	Енергія активації, кДж
0.025M	29,7
0.05M	30,1
0.1M	30,8
0.3M	33,3
0.5M	36,6

Відповідно до рентенодифрактометричних досліджень (рис.3.25) прожарювання рентгеноаморфного ксерогелю системи 1 вже при 125°C викликає формування слабокристалічного ультрадисперсного магеміту, причому ріст температури термообробки слабо впливає на мікроструктуру та фазовий склад матеріалу.

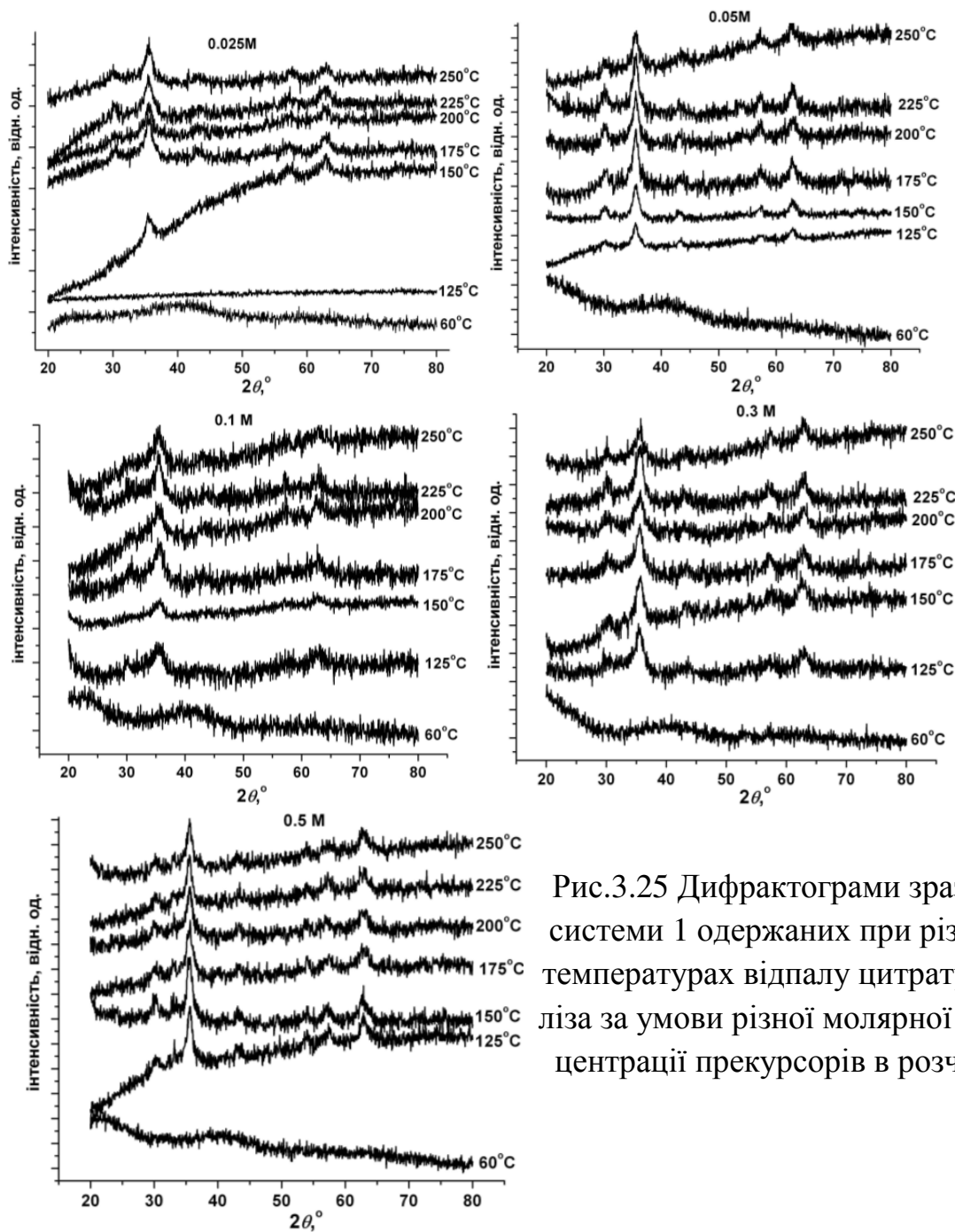


Рис.3.25 Дифрактограми зразків системи 1 одержаних при різних температурах відпалу цитрату заліза за умови різної молярної концентрації прекурсорів в розчині

Рентгеноструктурне розділення фаз магеміту та магнетиту (Fe_3O_4), особливо для ультрадисперсних зразків, утруднене, оскільки дифрактограма дефектної шпінелі $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ відрізняється від дифрактограми оберненої шпінелі Fe_3O_4 появою слабких додаткових рефлексів (111), (222) та (511) внаслідок впорядкування кисневих вакансій в октаедричних позиціях структури $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [166]. Крім того, кристалографічно ізоморфні магеміт та магнетит відрізняються присутністю в останньому іонів Fe^{2+} .

Суттєвою відмінністю між фазами магеміту і магнетиту є їх електронна структура та, відповідно і електропровідні властивості. Ширина забороненої зони для мікрокристалічного магеміту відповідно до даних [167] рівна 2,06eV, в той час як для магнетиту вона становить тільки 0,1 eV [168]. Питома провідність магнетиту становить $10^2\text{-}10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, тоді як для магеміту ця характеристика нижча на 8-9 порядків [1].

Частотні залежності дійсної частини питомої провідності досліджуваних зразків системи 1 $\sigma(\omega)$ отриманих методом імпедансної спектроскопії представлені на рис.3.26.

Екстраполяція горизонтальних ділянок кривих $\sigma(\omega)$ в області низьких частот дозволила визначити частотнезалежну складову провідності, яка для досліджуваних систем лежить в діапазоні $10^{-6}\text{-}10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Таким чином в результаті термічного розкладу ксерогелю цитрату заліза системи 1 однозначно утворюється нанодисперсний магеміт.

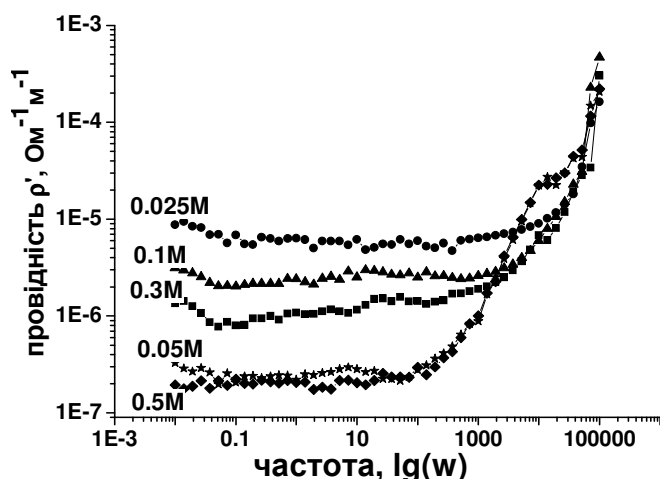


Рис.3.26 Частотні залежності дійсної складової питомої провідності для зразків систем 1 отриманих відпалом при температурі 250°C

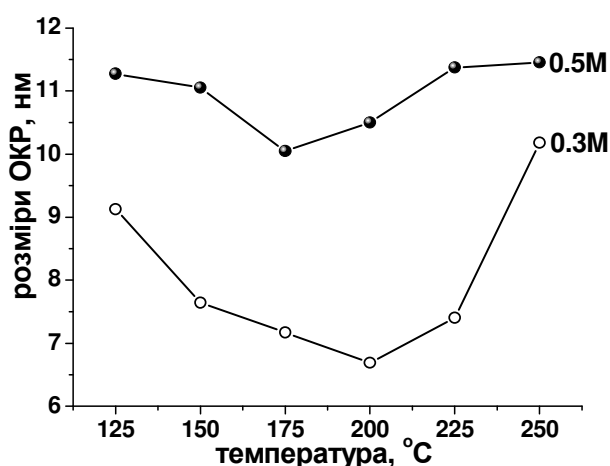


Рис.3.27 Залежність розмірів ОКР для серій 0.3M та 0.5M від температури відпалку ксерогелю

Встановлено, що збільшення температури відпалу викликає ріст усередненого розміру ОКР матеріалів (рис.3.27, а). Виявлено, що відмінностями в розмірах ОКР володіють тільки зразки серія 0.5М, тому далі представлено результати досліджень зразків серії 0.3М та 0.5М і здійснено їх порівняльний аналіз. Оцінені розміри ОКР для зразків серій 0.025М, 0.05М, 0.1М та 0.3М становлять 6-10 нм, тоді як для серії 0.5М – 10-12 нм (рис.3.27). Для обох серій мінімальні значення розмірів ОКР фіксуються для матеріалів, отриманих відпалом в діапазоні температур 175 - 200°C. Спостережуваний результат є наслідком паралельного перебігу двох процесів – укрупнення частинок при спіканні та диспергування матеріалу внаслідок газовиділення.

Співставляючи результати термогравиметрії та рентгеноструктурних досліджень, можна стверджувати, що в температурному діапазоні 110-250°C процес термічного розкладу ксерогелю відбувається просторово неоднорідно – області, де розклад уже відбувся і сформувалися зародки фази нанодисперсного магеміту співіснують з областями ксерогелю цитрату заліза.

Цей висновок підтверджується прямими спостереженнями методом скануючої електронної мікроскопії (рис. 3.28).

Вже на початковому етапі термообробки ксерогелю (температура відпалу 125 С) відбувається «розпушування» приповерхневої області мікроскопічних частинок ксерогелю цитрату заліза (рис.3.28). На поверхні матеріалів, серії 0.1М, спостерігаються квазіперіодичні структури. Збільшення температури відпалу призводить до диспергування матеріалу. Структура отриманого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ являє собою тривимірну сітку типу «губка» з нанорозмірними порами.

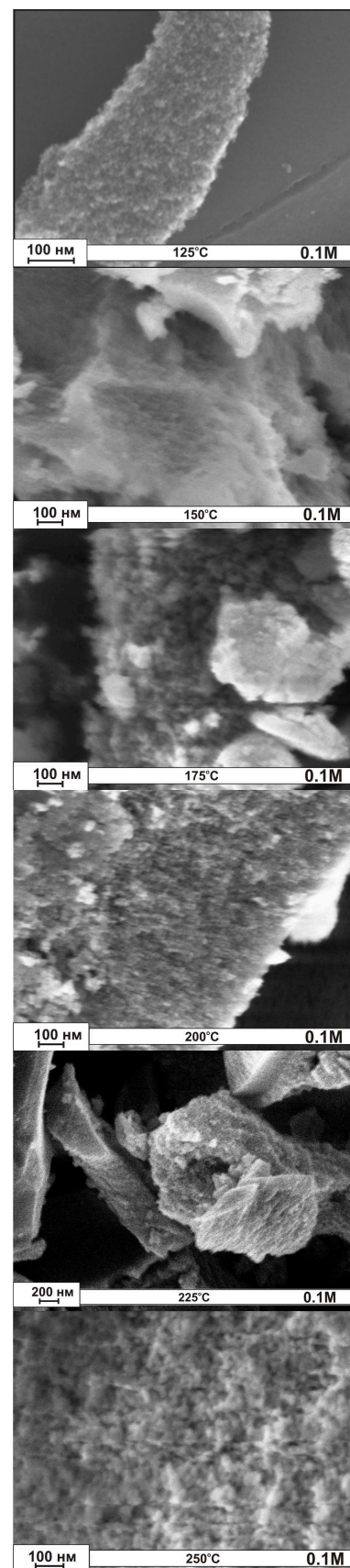


Рис. 3.28 Зображення частинок матеріалів серії 0.1М

Зразок серії 0.3М відпалений при температурі 125°C (рис.3.29) характеризується наявністю більш щільної структури на поверхні матеріалу і відсутністю пор. Однак при вищих температурах відпалу відбувається розтріскування приповерхневого шару і на поверхні матеріалу формується кристалічна сітка магеміту в результаті виносу з глибини частинок диспергованої речовини. Очевидно, що саме в таких зонах ефективність утворення магеміту є максимальною. Перебіг таких процесів чітко зафіксовано для зразків серії 0.3М відпалених при температурах 150-200°C. Аналізуючи отримані дані можна стверджувати, що ксерогель моноядерного бідентантного гідрату цитрату заліза володіє неоднорідною структурою: на поверхні матеріалу утворюється щільна полімерна плівка, термічний розклад якої відбувається при відносно вищих температурах, ніж ксерогелю у внутрішньому шарі. Газовиділення із внутрішніх шарів магеміту призводить до диспергування матеріалу та утворення нанопор.

Спостереження зразків серії 0.5М (рис. 3.30) підтверджують попередні висновки. Для матеріалів відпалених при температурі 125 °C та 150 °C чітко простежується щільна поверхнева плівка та внутрішня пористий шар. Для зразка серії 0.5М, відпаленого при температурі 200°C, спостерігається волокниста субструктура, яка зникає при збільшенні температури термообробки. Відпал при температурі 225 °C спричиняє утворення на поверхні частинок складного узору, сформованого з областей магеміту (рис.3.30). Окрім морфологічних особливостей, ця система відрізняється від інших структурно – порівняно меншою є повна ширина на половині висоті для дифракційних рефлексів, що визначатиме порівняно вищу ступінь кристалічності матеріалу.

Застосування методу ізотермічної адсорб-

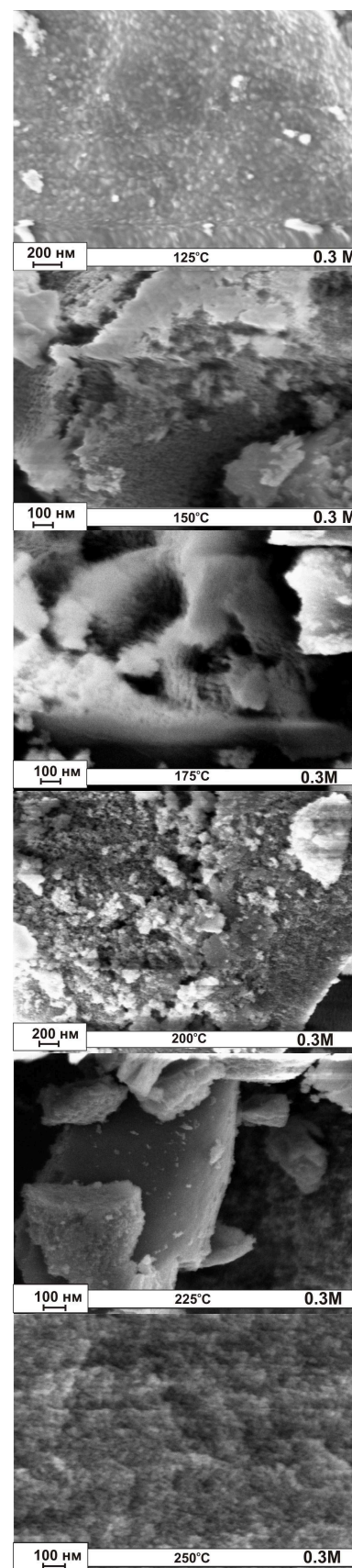


Рис. 3.29 Зображення частинок матеріалів серії 0.3 М

ції азоту дозволило проаналізувати морфологічні характеристики отриманих матеріалів: визначити питому площу поверхні, загальний об'єм пор та їх розподіл за розмірами. Ізотерми адсорбції/десорбції усіх зразків обох серій володіють гістерезисом Н4 типу за класифікацією IUPAC, який характерний для мезопористих матеріалів з порами діаметром 2–50 нм (рис.3.31). Петля гістерезису для випадку зразків серії 0.5 М починається при більшому відносному тиску p/p_0 , ніж для зразка серії 0.3М, що свідчить про менший ступінь агрегованості частинок матеріалу. Водночас для цієї серії спостерігається температурна залежність початку петлі гістерезису (рис.3.32, а). В температурному інтервалі температур 125–200°C положення початку петлі гістерезису зменшується від $p/p_0 = 0,69$ до $p/p_0 = 0,52$ і далі зростає з ростом температури до $p/p_0 = 0,59$ при температурі 250°C. Відповідна залежність із максимумом при температурі 200°C простежується і для площі петлі гістерезису (рис. 3.32,б) серії 0.5М, яка зростає в інтервалі температур 125–200°C і поступово зменшується при підвищенні температури відпалу. Зафіксований результат пояснюється диспергуванням матеріалу в діапазоні температур 125–200°C внаслідок перебігу процесу розкладання ксерогелю з виділенням газоподібних продуктів реакції та наступним частковим спіканням частинок матеріалу при 225 та 250 °C.

Аналіз ізотерми десорбції дав можливість визначити величину питомої площі поверхні синтезованих матеріалів. Встановлено, що усі синтезовані зразки системи 1 є високопористими матеріалами, значення площі питомих поверхонь є вищими порівняно з літературними даними для мезопористих оксидів заліза [169, 170]. Для зразків серій 0.3М та 0.5М отримано

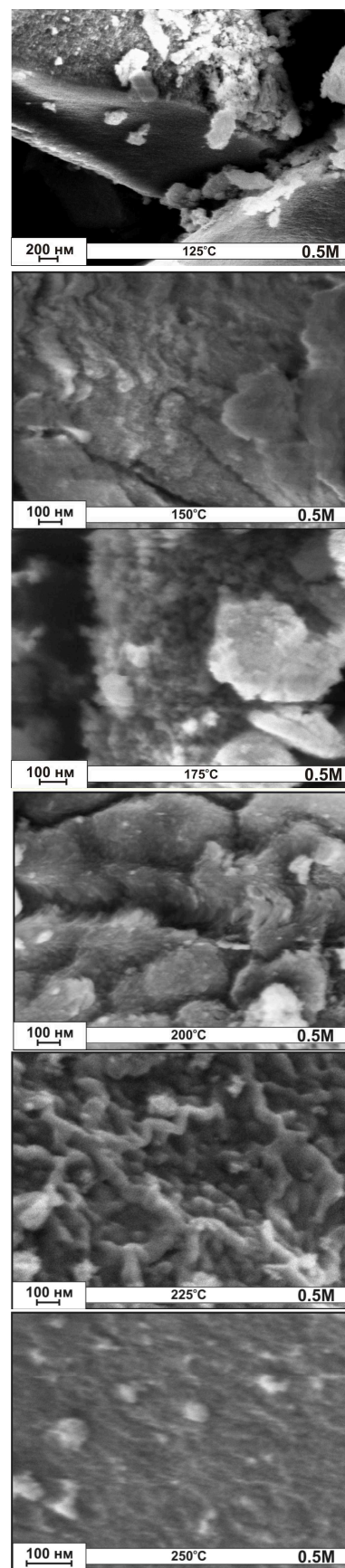


Рис.3.30 Зображення частинок матеріалів серії 0.5 М

залежність питомої площі поверхні від температури відпалу (рис.3.33, а) та встановлено, що значення питомої площі змінюються в межах $130\text{--}180\text{ м}^2/\text{г}$ та $115\text{--}135\text{ м}^2/\text{г}$ для серій 0.3M та 0.5M відповідно. Для серії 0.3M спостерігається різке зменшення питомої поверхні на $30\text{ м}^2/\text{г}$ в діапазоні температур $125\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.3.33, а). Така залежність може бути пояснена швидким фазовим переходом кристалогідрату цитрату заліза в оксид заліза при температурі 125°C , в результаті просторової неоднорідності процесів формування областей з структурою магеміту.

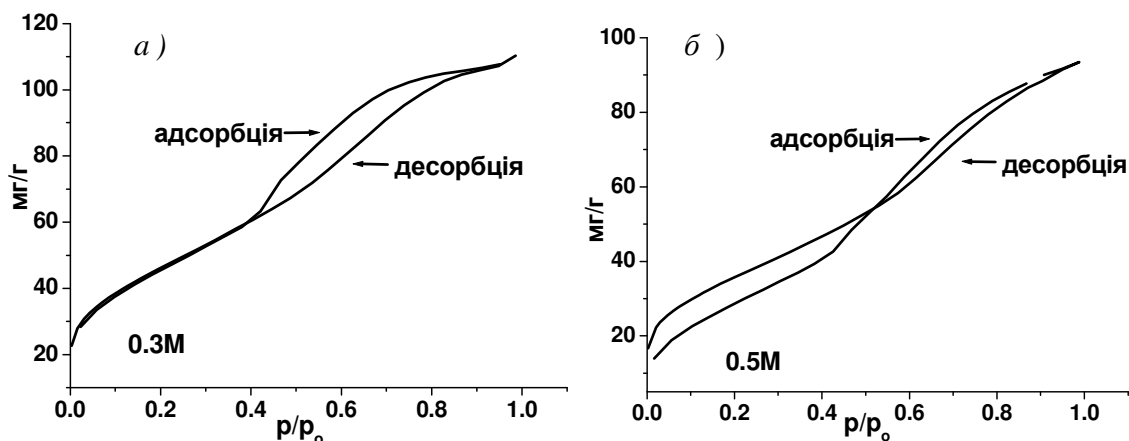


Рис.3.31 Ізотерми адсорбції-десорбції для зразків серій 0.3M (а) та 0.5M (б) відпалених при температурі 200°C

В діапазоні $175\text{--}250^\circ\text{C}$ спостерігається ріст питомої площі поверхні при підвищенні температури відпалу до величини $164\text{ м}^2/\text{г}$ для серії 0.3M. Значення питомої площі поверхні для цієї серії свідчать про більший ступінь дисперсності матеріалу, що узгоджуються з даними рентгенофазового аналізу та скануючої спектроскопії.

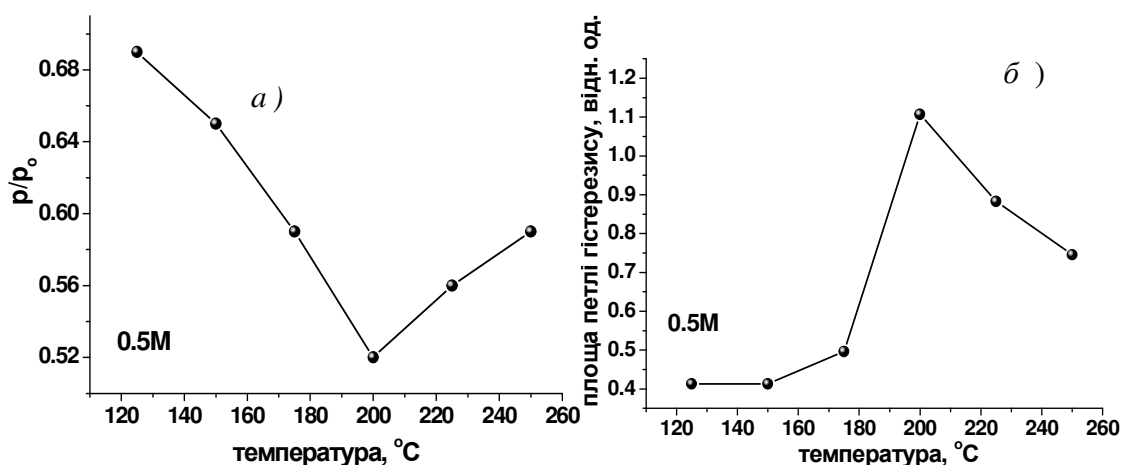


Рис. 3.32 Залежності початку петлі гістерезису (а) та площі петлі гістерезису ізотерм адсорбції/десорбції (б) серії 0.5M від температури відпалу

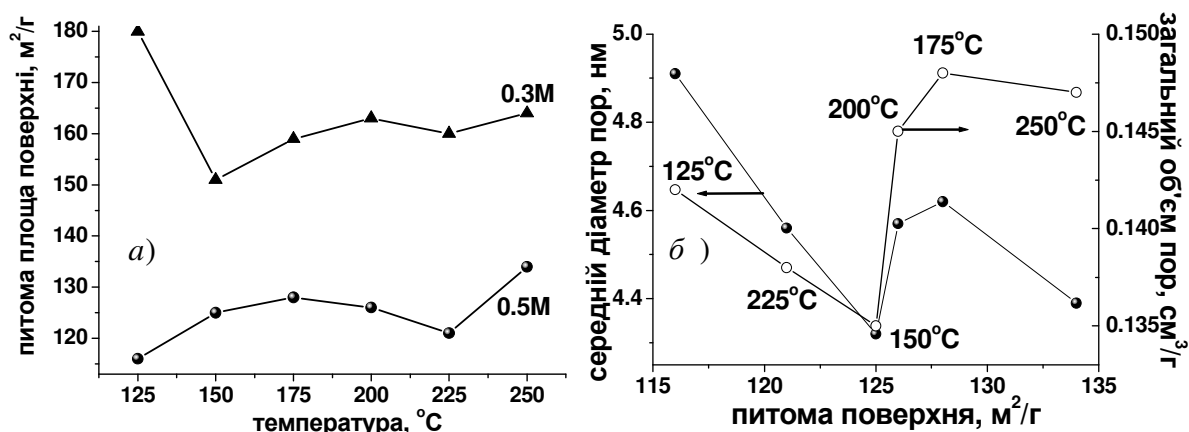


Рис. 3.33 Залежність питомої площі поверхні зразків серії 0.3 та 0.5 М від температури відпалу (а) і залежність середнього діаметру та повного об'єму пор від питомої площі поверхні зразків серії 0.5М (б)

Співвідношення середнього діаметру та повного об'єму пор та питомої площі поверхні зразків серії 0.5 М говорить про складний характер процесів, що відбуваються в матеріалів при прожарюванні (рис. 33, б). Можна зробити висновок, що на початковому етапі відпалу (125-150 $^{\circ}\text{C}$) відбувається спікання частинок за умови присутності в зразку органічної складової, про що свідчить синхронний спад середнього діаметру та повного об'єму пор.

При температурах 175-200 $^{\circ}\text{C}$ активізація газовиділення за умови незначних змін питомої площі поверхні веде до росту пористості матеріалу.

Залежність питомого об'єму пор від їх розміру для обох серій незалежно від температури відпалу характеризується розподілом розмірів пор в інтервалі 3-7 nm та наявністю максимуму в околі 5 nm (рис.3.34). Для зразків серії 0.3М крім загально вищого значення об'єму пор наявні мезопори в

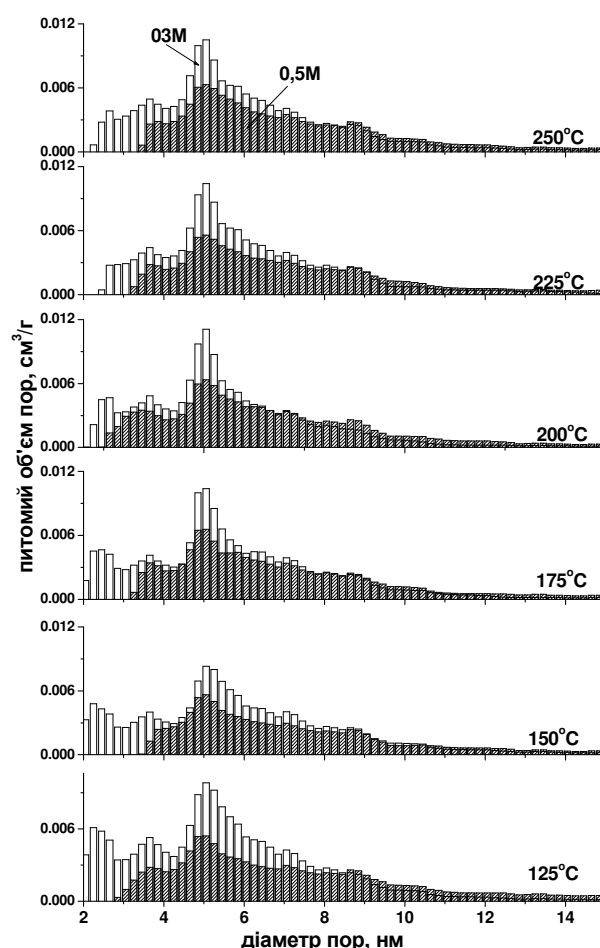


Рис. 3.34 Порівняння функцій розподілу пор за розмірами для зразків серій 0.3М та 0.5М отриманих відпалом ксерогелю при різних температурах

діаметром 2-3 нм, відносний вміст яких максимальний для температури відпалу 125°C. Можна виділити також пори розмірами близько 4 нм, відносний вміст яких змінюється для різних температур відпалу, набуваючи максимуму для зразка, отриманого відпалом при 200°C.

Нерівноважність процесу термічного розкладу ксерогелю зумовлює відсутність залежності розподілу пор за розмірами від температури відпалу. Збільшення величини площі питомої поверхні зразків серії 0.3M веде до зростання об'єму пор: для зразка, відпаленого при 200 °C об'єм пор рівний 0,171 см³/г, в той час як для зразка серії 0.5M, відпаленого при тій же температурі – 0,145 см³/г.

Таким чином, спостерігається конкуренція двох процесів – диспергування матеріалу при газовиділенні внаслідок розкладу металоорганічної сполуки, та спікання утворених при цьому частинок магеміту. В результаті формується мезопористий оксид заліза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3.5 Магнітна мікроструктура мезопористого магеміту системи 1, отриманого цитратним золь-гель методом

Висновки, отримані в попередньому параграфі підтверджується результатами месбауерівських досліджень синтезованих зразків системи 1.

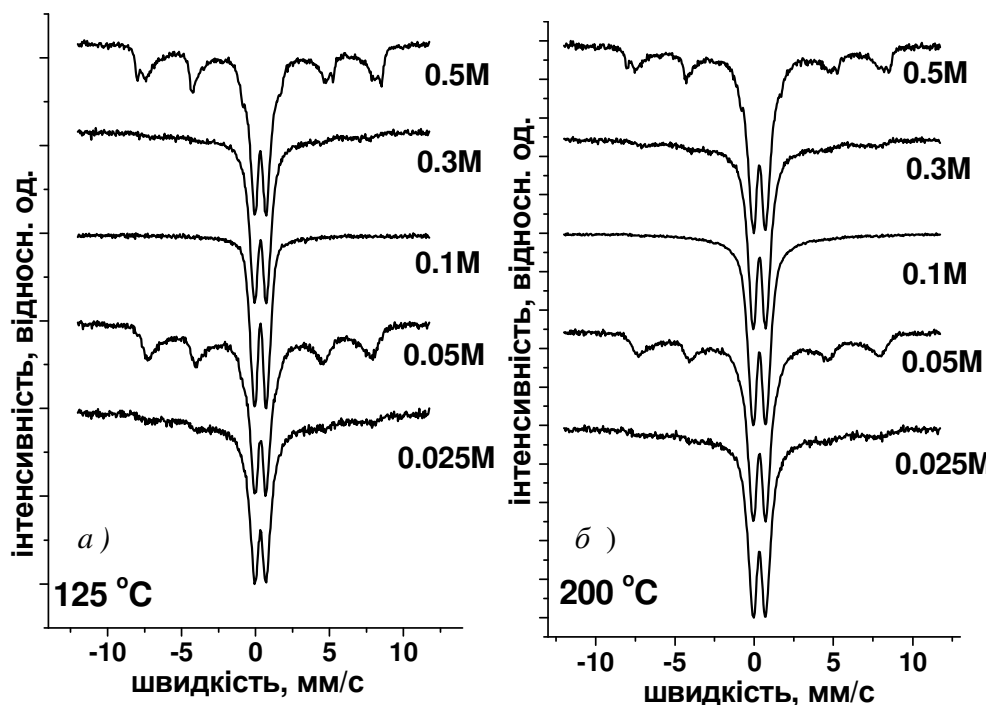


Рис. 3.35 Месбауерівські спектри усіх серій зразків системи 1, одержаних відпалом ксерогелю при температурах 125°C (а) та 200°C (б)

Для месбауерівських спектрів зразків усіх серій характерним є домінування дублетної складової, яка відповідає іонам Fe^{3+} в парамагнітному стані (рис. 3.35), причому з ростом молярної концентрації прекурсорів ймовірність появи в зразках часток у магнітовпорядкованому стані росте. Зокрема, для зразків серій 0.025М, 0.1М та 0.3М присутність магнітовпорядкованої фази кількісно оцінити важко. На противагу цьому, спектри матеріалів, отриманих при молярній концентрації прекурсорів 0.05М та 0.5М складаються з магнітовпорядкованої та парамагнітної компонент.

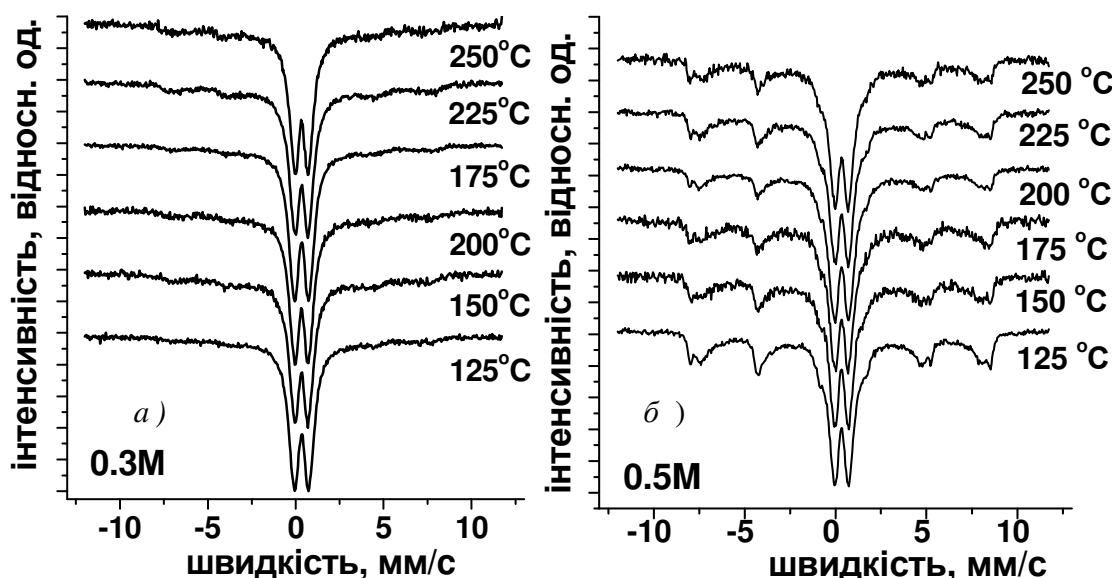


Рис. 3.36 Месбауерівські спектри серій 0.3М (а) та 0.5М (б) зразків $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, одержаних при різних температурах прожарювання цитрату заліза

Варто відзначити, що збільшення температури відпалу мало впливає на відносний вміст в спектрах складових, які є результатом резонансного поглинання γ -квантів ядрами Fe^{3+} в магнітовпорядкованому стані. Для зразків серії 0.3М магнітовпорядкована фаза фіксується тільки якісно при температурах відпалу 225 та 250 °С (рис.3.36, а), тоді як спектри зразки серії 0.5М є суперпозицією релаксаційних секстиплетів та дублетних компонент (рис.3.36, б).

Присутність парамагнітної складової месбауерівських спектрів пояснюється проявами явища суперпарамагнетизму [171]. При зменшенні об'єму феромагнітної частинки V нижче критичного $V_{кр}$ розбиття на домени стає енергетично не вигідним і вона перебуватиме в стані однорідної намагніченості. Магнітні моменти окремих іонів в межах частинки обертаються під дією теплових збурень когерентно, тобто магнітний момент частинки розраховується як сума магнітних моментів окремих атомів. Флуктуації магнітного моменту частинки викликають уширення компонент спектру і зникнення магнітної надтонкої структури при певному значенні енергії магнітної анізотропії, якому відповідає час релаксації магнітного моменту рівний часу

життя збудженого стану месбауерівського ядра Fe^{57} ($\tau=1,41 \cdot 10^{-7}$ с). Проміжні етапи цього процесу спостерігаються на месбауерівських спектрах зразків системи 1 серій 0.05M та 0.5M.

Розмір частинок, при якому відбувається фазовий магнітний перехід визначається при даній температурі константою магнітної анізотропії, яка також є розмірно-чутливим параметром і збільшується від значення $4,7 \cdot 10^3$ Дж/м³ для об'ємного зразка [172] до величин порядку 10^5 - 10^6 Дж/м³ для наночастинок γ - Fe_2O_3 [173]. Літературні дані про розміри наночастинок магеміту для яких при кімнатній температурі відбувається перехід в суперпарамагнітний стан є дещо неоднозначними, що пояснюється труднощами в синтезі розмірно-однорідних матеріалів, проте узагальнюючи їх можна стверджувати, що критичне значення лежить в діапазоні 5-15 нм.

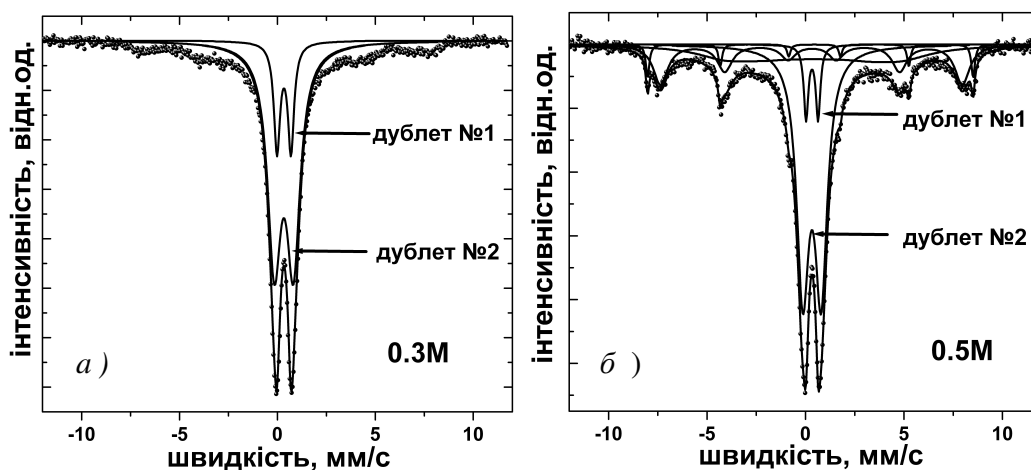


Рис. 3.37 Експериментальні месбауерівські спектри системи 1 серій 0.3M (а) та 0.5M(б) зразків γ - Fe_2O_3 , отриманих відпалом при температурі 200°C

В усіх випадках парамагнітна складова месбауерівських спектрів представлялася як суперпозиція двох дублетних компонент з близькими значеннями величин ізомерного зсуву $\delta = 0,330 \pm 0,05$ мм/с та відмінними значеннями квадрупольного розщеплення: $\Delta = 0,71$ та $\Delta = 0,98$ мм/с для зразків серії 0.3M і $\Delta = 0,57$ та $\Delta = 0,92$ мм/с для зразків серії 0.5M (рис 3.37). Оскільки значення Δ визначається симетрією ближнього оточення ядер Fe^{57} і залежатиме від величини пружної деформації ґратки внаслідок лапласівського тиску, який зростає обернено пропорційно до лінійних розмірів частинки, то тенденція до зменшення квадрупольного розщеплення визначатиметься її релаксацією та зменшенням кількості частинок, розміри яких нижчі за критичні. Згідно калібровки δ та Δ [174], іони заліза, резонансне поглинання ядрами яких викликає появу двох дублетних компонент, перебувають у високоспіновому стані «+3» тетрадричної координації. Наявність у спектрі двох дублетних

компонент з різними значеннями квадрупольного розщеплення пояснюються різницею в ближньому оточенні ядер Fe^{57} , які знаходяться в кристалічно нееквівалентних позиціях. Величини характеристичних параметрів першої дублетної компоненти для спектрів обох серій зразків узгоджуються з літературними даними, отриманими для наночастинок $\gamma-Fe_2O_3$ у суперпарамагнітному стані [175].

Формування фази магеміту в процесі термічного розкладання цитрату заліза відбувається просторово неоднорідно за умови одночасного спікання та диспергування частинок матеріалу. При цьому ймовірними стають прояви реконструкційних ефектів на поверхні наночастинок магеміту, пов'язані із формуванням проміжних приповерхневих структур та включенням в них домішкових атомів [176]. При цьому накопичення в приповерхневій області домішок та структурних дефектів викликатиме зменшення симетрії ближнього оточення іонів Fe^{3+} , що супроводжуватиметься збільшенням величини квадрупольного розщеплення компонент месбауерівських спектрів. Таким чином, друга дублетна компонента парамагнітної складової месбауерівських спектрів зразків обох серій відповідає іонам Fe^{3+} , які перебувають у несиметричного ближньому оточенні в приповерхневих шарах суперпарамагнітних частинок магеміту.

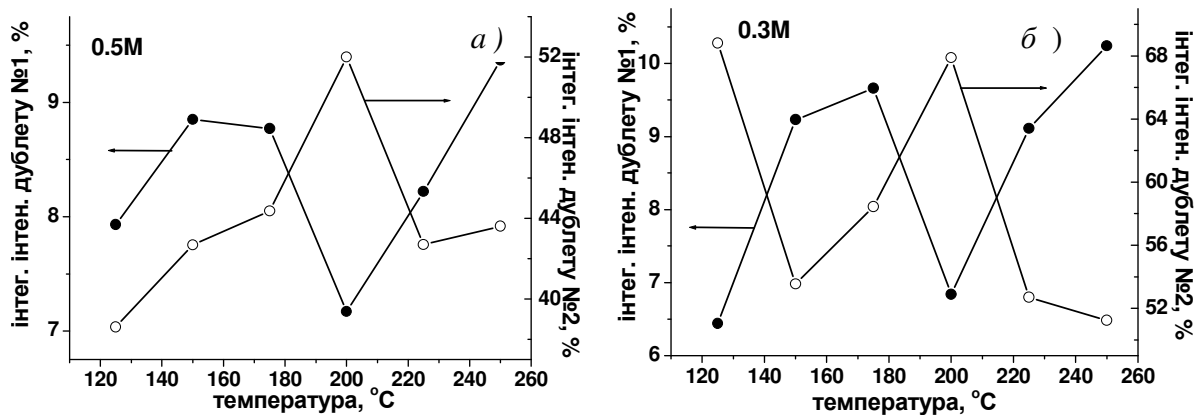


Рис. 3.38 Залежність інтегральної інтенсивності дублетних компоненти в месбауерівських спектрах мезопористого $\gamma-Fe_2O_3$ серій 0.5M (а) та 0.3M (б) від температури термообробки ксерогелю

Було простежено залежність зміни інтегральної інтенсивності обох дублетних компонент парамагнітної складової месбауерівських спектрів зразків серій 0.3M та 0.5M від температури відпалу (рис.3.38). Припускалось, що вклад кожної з дублетних компонент в інтегральну інтенсивність месбауерівського спектру пропорційний відносній кількості ядер ^{57}Fe , які перебувають у внутрішніх чи приповерхневих шарах частинок $\gamma-Fe_2O_3$. Встановлено, що з ростом температури відпалу відносна інтегральна інтенсивність другої дублетної компоненти спектрів зразка серії 0.5M спочатку збільшує-

ться, досягаючи максимуму для температури відпалу 200°C , після чого спостерігається її різкий спад з наступною стабілізацією (рис.3.38,а). Для зразка 0.3М отриманого після відпалу при температурі 125°C зафіксовано збільшення інтегральної інтенсивності другої дублетної компоненти (рис.3.38, б), проте подальша температурна залежність інтенсивності співпадає із відповідною залежністю для серії 0.5М. Хід цих залежностей відображає домінування при нижчих температурах термообробки процесів диспергування матеріалу (до 200°C), що супроводжується збільшенням відносної кількості ядер ^{57}Fe , які перебувають у приповерхневих шарах, а при підвищенні температури відпалу – процесів спікання частинок. Підтвердженням цього результату є температурні залежності інтегральних інтенсивностей першої дублетної компоненти месбауерівських спектрів обох серій зразків, які характеризуються наявністю локального мінімуму при температурі 200°C (рис.3.38). Таким чином, при температурі 200°C завершується процес диспергування матеріалу і починається спікання $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з формуванням мезопористої матеріалу.

Важливо, що можна вважати доведеним факт відсутності в матеріалі іонів Fe^{2+} , тобто ймовірність наявності включень структурно близької фази магнетиту дуже мала.

Магнітовпорядкована складова месбауерівських спектрів зразків являє собою суперпозицію уширених секстиплетів, зумовлених резонансним поглинанням γ -квантів ядрами ^{57}Fe в частинках $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, розміри яких відповідають при кімнатній температурі перехідному етапу між суперпарамагнітним та магнітовпорядкованим станами. Водночас в складі спектру зразка 0.5М (рис.3.37, б) чітко фіксується складова для якої ефективне магнітне поле $H_{\text{еф}}$ на ядрі ^{57}Fe становить 514 кЕ , а $\delta=0,35\text{ мм/с}$ та $\Delta=-0,21\text{ мм/с}$. Близький набір параметрів ($H_{\text{еф}}=515\text{ кЕ}$, $\delta=0,38\text{ мм/с}$, $\Delta=-0,24\text{ мм/с}$) характерний для гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [174]. Відносний вміст цієї компоненти становить близько $3,5\%$, тому фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ незафіксовано рентгенодифрактометрично.

3.6 Вивчення впливу дефектності структури мезопористого магеміту системи 1 на ширину забороненої зони методом оптичної спектроскопії

При переході магеміту в ультрадисперсний стан спостерігаються прояви розмірних ефектів, зокрема зміна оптичних властивостей матеріалу, зумовлена взаємозв'язком між розмірами частинки та її електронною структурою [176]. Дослідження впливу умов синтезу на оптичні властивості синтезованих матеріалів вивчався методом спектрофотометрії у видимій та ближній інфрачервоній областях спектру. Залежності безрозмірного коефіцієнта оптичної

густини пропускання A від довжини хвилі випромінювання λ для матеріалів серій 0.3М та 0.5М представлені на рис. 3.39. Коефіцієнт оптичного поглинання α прямопропорційний до A .

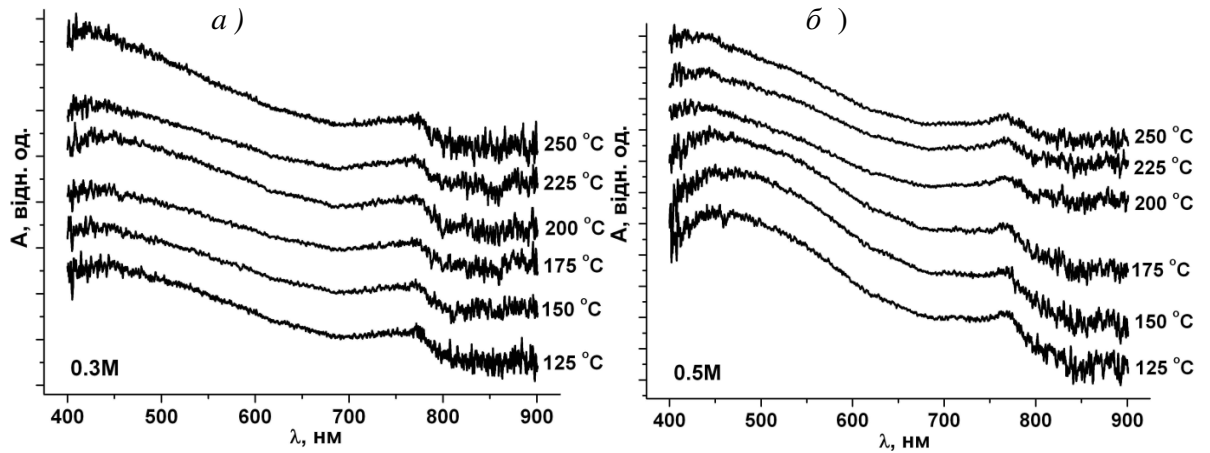


Рис. 3.39 Оптичні спектри поглинання зразків $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, серії 0.3М (а) та 0.5М (а) одержаних при різних температурах прожарювання ксерогелю цитрату заліза

Зв'язок між шириною забороненої зони напівпровідника E_g , α та частотою випромінювання ν виражається як:

$$\alpha = \sum_i \alpha_i = \sum_i \frac{C_i (h\nu - E_{gi})^{m_i}}{h\nu} \quad (3.14)$$

де C_i – коефіцієнт, E_{gi} – енергія, що відповідає ширині забороненої зони, m_i – коефіцієнт, що визначає природу оптичного переходу. Степеневий показник m_i може приймати значення $1/2$, $3/2$, 2 чи 3 для прямих дозволених, прямих заборонених, непрямих дозволених та непрямих заборонених переходів відповідно [177].

Очевидно, що $\frac{d(\ln(\alpha h\nu))}{d(h\nu)} = \frac{m}{h\nu - E_g}$, тому ширина забороненої зони може

бути визначена за положенням максимумів на залежності $\frac{d(\ln(\alpha h\nu))}{d(h\nu)}(h\nu)$, які відповідають значенню ширини забороненої зони матеріалу [178] (рис. 3.40).

Отримана експериментальна залежність $\frac{d(\ln(\alpha h\nu))}{d(h\nu)}(h\nu)$ є немонотонна, присут-

ність кількох максимумів свідчить про складну електронну структуру матеріалу та наявність декількох дозволених електронних переходів. Можна виділити дві області енергій: в першій області значення енергій змінюється в діапазоні 1,45-1,65 еВ, і для цієї області фіксуються два максимуми E_{g1} і E_{g2} , та друга область із значеннями енергій 1,75-3,50 еВ, для якої характерною є неперервна зміна $\frac{d(\ln(\alpha h\nu))}{d(h\nu)}$ з декількома локальними максимумами. Ширина

забороненої зони для мікрочасталічного маггеміту E_g^{bulk} відповідно до даних роботи [167] становить 2,06 еВ, і саме це значення фіксується для одного з максимумів другого діапазону для всіх зразків обох систем (рис. 3.40).

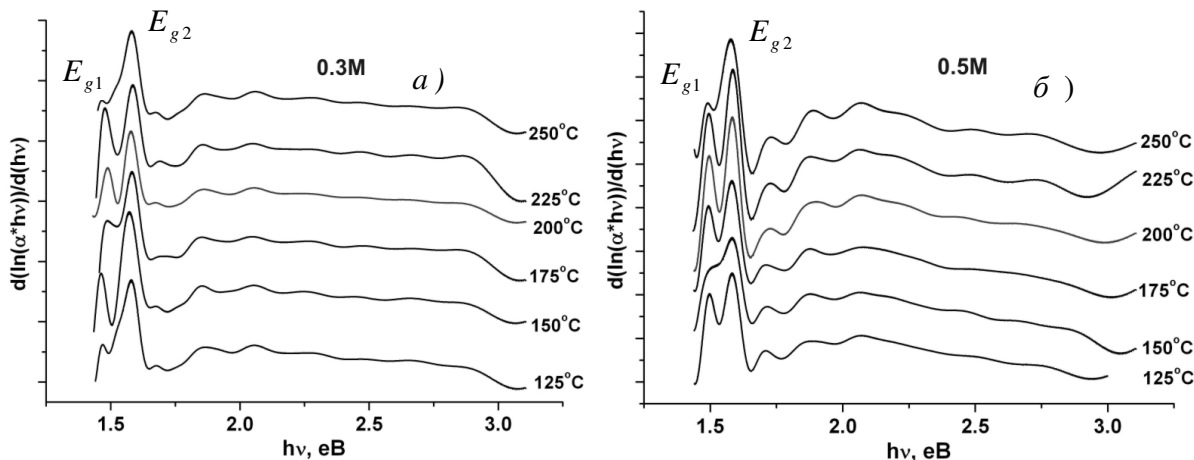


Рис.3.40 Залежності $\frac{d(\ln(\alpha hv))}{d(hv)}$ для зразків серій 0.3М (а) та 0.5М (б)

Відповідно до даних [179] для наночастинок напівпровідників спостерігається прояв розмірного ефекту – при зміні розміру наночастинок відбувається зсув краю смуги поглинання і екситонного піку порівняно з їх положенням для об’ємного матеріалу. Ці величини пов’язує формула Бруса [179]:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_p^*} \right] - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} \tag{3.15}$$

де $\Delta E_g = E_g - E_g^{bulk}$ – зсув ширини забороненої зони, E_g^{bulk} – ширина забороненої зони для мікрочасталічного матеріалу, h – стала Планка, R – усереднений радіус частинки, m_e^* та m_p^* – ефективні маси електрона і дірки в напівпровіднику, e – заряд електрона, ϵ – діелектрична проникність напівпровідника, ϵ_0 – електрична стала. Інтерпретація цієї залежності у двох варіантах представлена на рис.3.41.

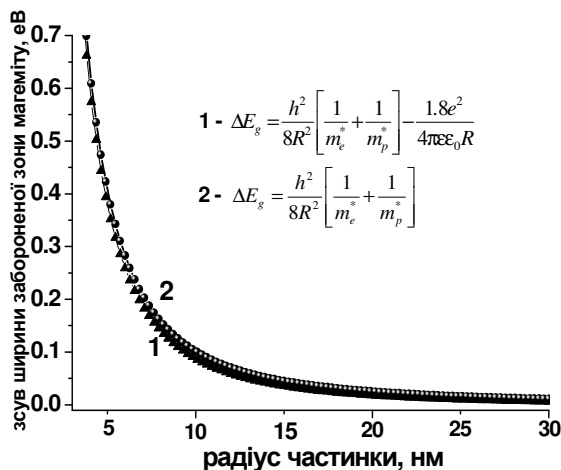


Рис. 3.41 Залежність ΔE_g від радіуса частинки на основі формули Бруса

Формула Бруса успішно застосовується для отримання інформації про морфологічні характеристики наночастинок напівпровідників, в тому числі і

магеміту та гематиту. Зокрема, в роботі [180] отримано співпадіння експериментальних залежностей зсуву ширини забороненої зони від розміру наночастинок гематиту та теоретичної кривої, розрахованої на основі цієї формули (рис. 3.42).

Таким чином, аналізуючи вираз (3.15) можна стверджувати, що при зменшенні лінійних розмірів його частинок очікується збільшення ширини забороненої зони матеріалу.

Інтерес викликають максимуми, що лежать в області менших енергій. Положення цих максимумів знаходилися із застосуванням розділення суперпозицією функцій Гауса. Виявлено, що для серії 0.3М вони відповідають значенням ширини забороненої зони 1,434-1,488 еВ та 1,572-1,586 еВ. Для системи 0.5М ці величини лежать в діапазонах 1,491-1,500 еВ та 1,577-1,584 еВ, тобто значення E_{g2} , яке відповідає максимуму з найбільшою інтенсивністю змінюється порівняно слабо. Додатково можна відзначити синхронний хід залежностей величин E_{g1} та E_{g2} від величини температури термообробки, причому для обох серій спостерігається зміна їх ходу в температурному діапазоні 200-225°C (рис.3.43).

Отриманий результат можна інтерпретувати, спираючись на результати роботи [176], де також було зафіксовано зменшення ширини забороненої зони для нанодисперсного магеміту, порівняно з об'ємними зразками (1,3еВ). Цей експериментальний факт був пояснений "реконструкцією" структури поверхні наночастинок. Магеміт володіє кристалічною структурою типу шпінелі ($A[BA]O_4$, А – Fe^{3+} , В – вакансія) з хаотичним розупорядкуванням катіонних вакансій у В-позиціях. Мінімізація енергії дефектної структури може супроводжуватись реконструкційними ефектами, особливо на поверхні наночастинок, пов'язаними із формуванням проміжних структур та включенням в них домішкових атомів. Такі "реконструкційні фази" приводять до формування енергетичних станів, нехарактерних для об'ємних матеріалів. Ймовірно, що зафіксована нами енергетична структура нанодисперсного магеміту є наслідком подібних ефектів. Значна відносна інтенсивність піків першого діапазону свідчить про те, що приповерхневий шар з «реконструйованою»

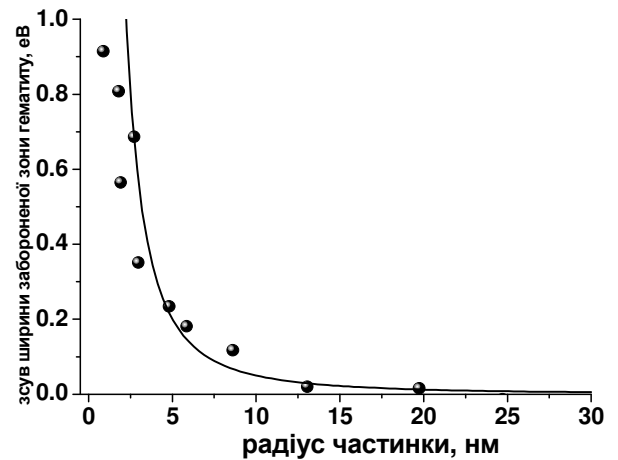


Рис. 3.42 Експериментальна залежність зсуву ширини забороненої зони для гематиту та теоретична залежність розрахована на основі формули Бруса

структурою становить значну частину об'єму частинки. В даному випадку важливим стає питання про стан поверхні частинок.

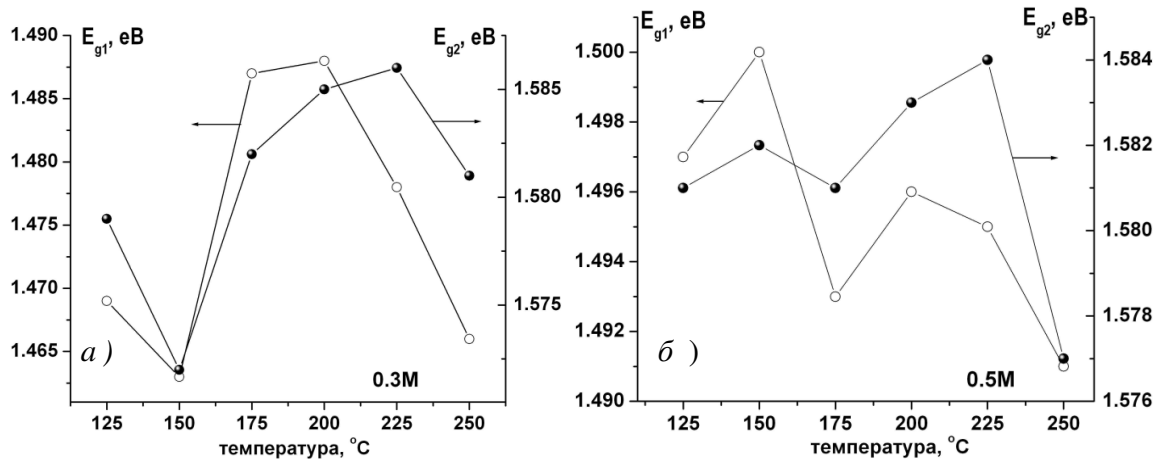


Рис.3.43 Зміна параметрів E_{g1} та E_{g2} з ростом температури відпалу для зразків серії 0.3M (а) та 0.5M (б)

Відповідно до даних ІЧ спектроскопії (рис.3.44), для отриманих зразків характерним є присутність молекулярної недисоційованої води, про що свідчить широка область поглинання в околі $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, яка відповідає модам коливань $\nu(\text{H-O})$ [181].

Окрім того, наявні структурно зв'язані ОН-групи, про що свідчить поява піку з максимумом при $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$. Інтенсивність поглинання для обох цих областей зменшується з ростом температури відпалу, що передбачає поступову дегідратацію матеріалу. COO- симетричні коливні моди відображаються на ІЧ-спектрі у вигляді смуг поглинання з максимумом в околі $1400\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$ [vs(COO-)] [182].

Водночас поглинання в околі 1410 cm^{-1} характерне за наявності в матеріалі площинних зв'язків $\text{O-H}\cdots\text{O}$ [183]. Високоімовірною є присутність на поверхні частинок матеріалу адсорбованих груп CO_3^{2-} , для яких характерними є поглинання в областях $1465\text{--}1542\text{ cm}^{-1}$, $1430\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ та $860\text{--}885\text{ cm}^{-1}$ [183] (рис.3.44).

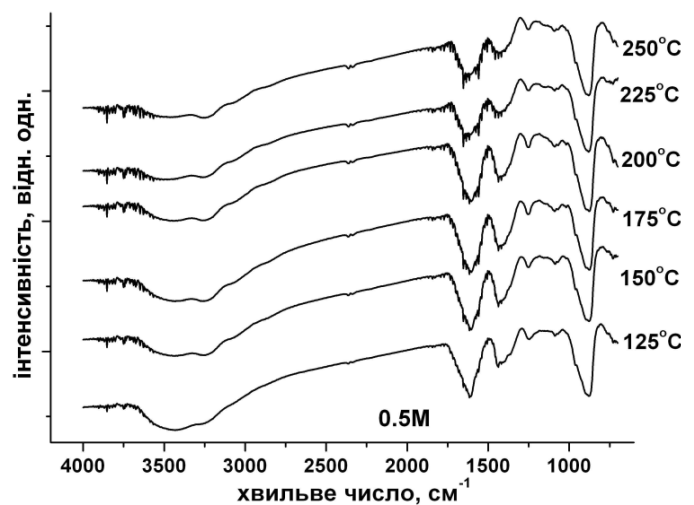


Рис.3.44 ІЧ-спектри системи 1 зразків серії 0.5M

Узагальнюючи сказане, можна запропонувати наступну модель. В результаті газовиділення при розкладанні ксерогелю цитрату заліза матеріал диспергується, формується розвинена поверхня, вкрита карбоксильними та

гідроксильними групами. Нерівноважність процесу формування оксиду заліза зумовлюватиме дефектність його структури, причому ймовірним є входження в структуру домішок, зокрема атомів вуглецю. Матеріал стає фазово неоднорідним – присутні як області, що володіють властивостями, близькими до характеристик об'ємної фази магеміту, так і зони, дефектність яких зумовлюватиме зміни ширини забороненої зони матеріалу при збереженні кристалічного впорядкування. Широкий максимум в околі 2,06 eV для усіх серій характеризує прямий дозволений перехід для термодинамічно стабільного мікрокристалічного магеміту. Варто відзначити той факт, що для зразків серії 0.5M спостерігається ріст з підвищенням температури відпалу інтегральної інтенсивності максимуму з енергією 2,06 eV, що свідчить про збільшення відносного фази мікрокристалічного магеміту. Щодо присутності двох характерних значень для ширини забороненої зони дефектного магеміту, то можна припустити, що ефекти самовпорядкування ведуть до формування в цій системі кількох квазістабільних станів.

3.7 Структурні, морфологічні характеристики та магнітна мікроструктура магеміту системи 2, отриманого цитратним методом

Наступною частиною наукового дослідження було вивчення процесу формування нанодисперсних оксидів заліза в результаті термічного розкладу кристалогідратів цитратів заліза, отриманих при значеннях рН реакційного середовища, при яких в розчині утворюються моноядерні тридентантні комплекси цитрату заліза.

Порівнюючи дані дериватографічного аналізу ксерогелів системи 2 і серії 0.3M системи 1 встановлено однотипний характер термогравіметричних кривих (рис.3.45, а), що свідчить про перебіг однакових процесів при відпалі матеріалів. Для системи 2 при температурі в околі 107°C спостерігається перший максимум швидкості дегідратації, в той час як для гідрату цитрату заліза серії 0.3M дегідратації відбувається в вузькому околі температури 146°C (рис.3.45, б). Очевидно, спостережувані відмінності пояснюються різною структурою ксерогелю: для випадку системи 1 в результаті багатоядерної консенсації формується неоднорідна структура цитрату заліза і на поверхні матеріалу утворюється щільна полімерна плівка, термічний розклад якої відбувається при відносно вищих температурах, ніж ксерогелю у внутрішньому шарі. В другому випадку макроструктура ксерогелю є зернистою, що забезпечує перебіг реакції у всьому об'ємі при відносно нижчій температурі. Основний етап втрати маси для системи 2 так як і для системи 1 розпочинається в околі температур 165°C.

Матеріал системи 1, отриманий відпалом при температурі 125°C чітко ідентифікується як слабокристалічний магеміт (рис. 3.25). Відповідно до результатів месбауерівської спектроскопії системи 1 (рис.3.37, а), іони заліза у цій фазі перебуває у високоспіновому стані Fe^{3+} в октаедричному ближньому оточенні. В той же час матеріал системи 2, отриманий при тих же умовах після 125°C є рентгеноаморфним (рис.3.46, а), з параметрами парамагнітної складової месбауерівських спектрів аналогічними для зразка системи 1 (рис.3.46, б). Водночас для системи 2 формування оксидної фази фіксується після відпалу при температурі 150°C причому на месбауерівському спектрі цього зразка чітко фіксується присутність фази з атомами заліза в стані феромагнітного впорядкування, що проявляється у вигляді розмитої секстетної компоненти спектру. Підвищення температури відпалу спричиняє збільшення вмісту ядер Fe^{57} , які перебувають у стані магнітного впорядкування.

Різниця між месбауерівськими спектрами зразків досліджуваних систем 1 та 2, отриманих при однакових температурах відпалу визначається, ймовірно, різницею в розмірах частинок матеріалів. Матеріали системи 1 отримані в діапазоні температур 125-250°C формуються з частинок в суперпарамагнітному стані. Для матеріалів системи 2 відносний вміст секстетної компоненти спектру монотонно збільшується з ростом температури відпалу, що відповідає укрупненню частинок магеміту в результаті спікання. Ця компонента для матеріалу синтезованому відпалом ксерогелю при температурі 250°C стає домінуючою (рис.3.46, б).

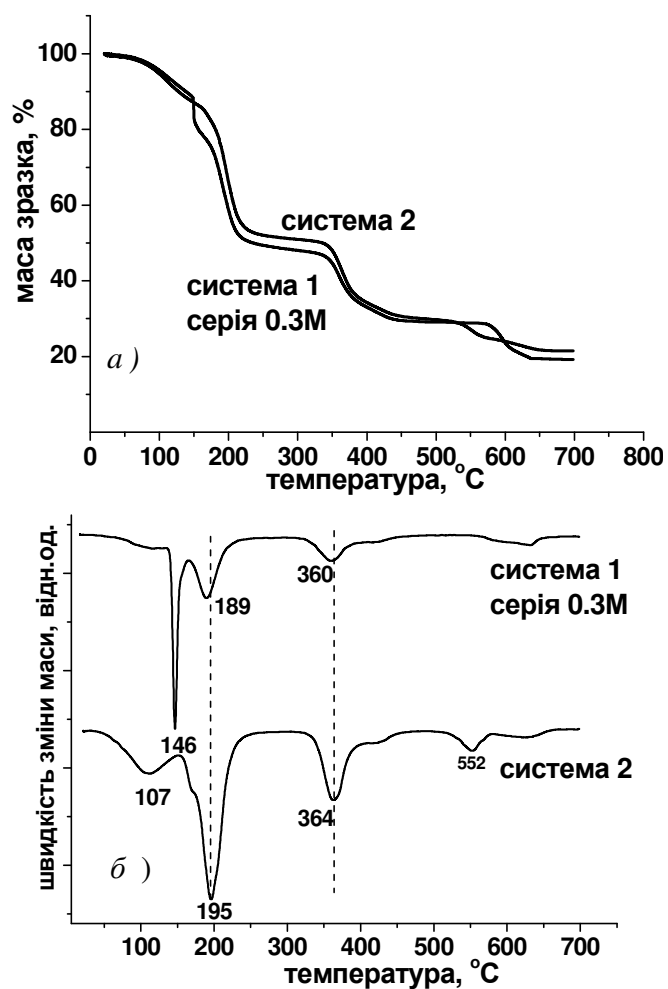


Рис.3.45 Результати термогравімеричного аналізу цитратів заліза серії 0.3M систем 1 та 2 (а) та відповідні диференціальні криві (б)

Відомо, що магеміт $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ метастабільний і трансформується в гематит, причому температура фазового переходу залежить від розмірів частинок матеріалу, стану їх поверхні та присутності і типу домішкових фаз. Зокрема, за даними [184] при прожарюванні наночастинок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ розмірами близько 25 нм перехід фіксувався при температурі 500°C . Аналогічні дані щодо фазового переходу мікростабільного магеміту приведено в роботі [185], в якій перехід спостерігався в діапазоні температур $510\text{-}660^\circ\text{C}$. Водночас для наночастинок магеміту температура фазового переходу знижується і для матеріалу з розмірами частинок 5-50 нм перехід розпочинається при температурі нижче 250°C і завершується вже після відпалу при 450°C [186]. Це можна пояснити переходом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для частинок мінімальних розмірів з наступною кристалізацією гематиту на сформованих в результаті цього зародкових центрах.

В нашому випадку досліджувані зразки серії 0.3М системи 1 та системи 2 отримані прожарюванням при 250°C додатково відпалювалися на повітрі при температурах $300\text{-}500^\circ\text{C}$ протягом 1,5 год для визначення температури фазового переходу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ріст температури відпалу до 300°C для серії 0.3М системи 1 веде до появи слідів магнітовпорядкованої фази, яка для зразка отриманого при температурі відпалу 350°C за рентгеноструктурними (3.47, а) та месбауерівськими даними (3.48, а) є гематитом. Фазовий перехід $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ повністю відбувається в діапазоні температур $350\text{-}400^\circ\text{C}$.

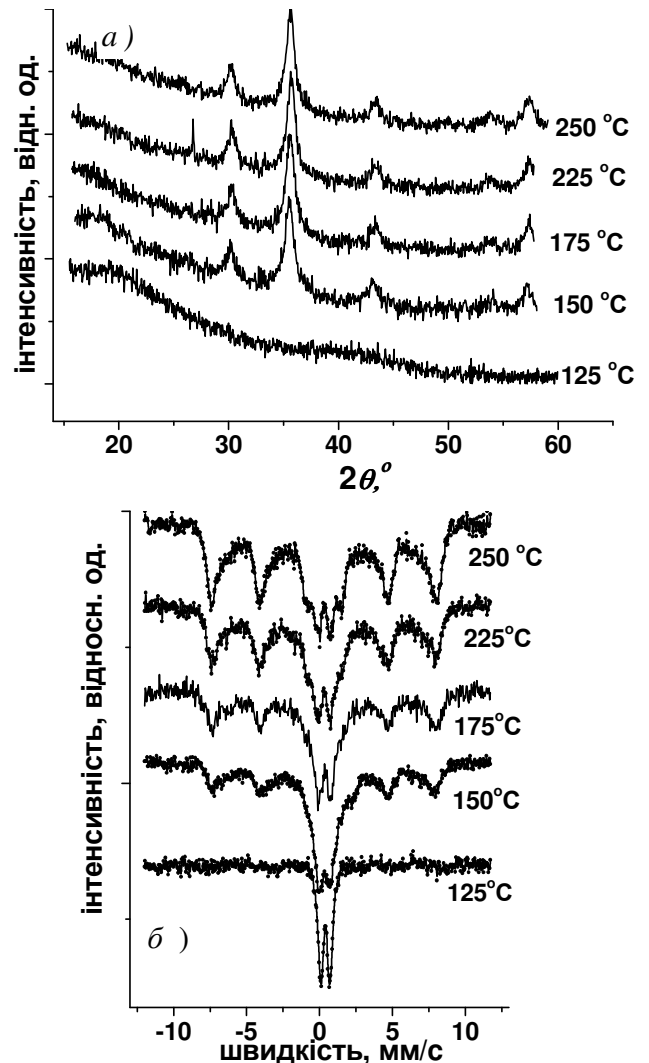


Рис.3.46 Дифрактограми (а) та месбауерівські спектри (б) матеріалів систем 2, отриманих ізохронним відпалом (1,5 год) при різних температурах відпалу.

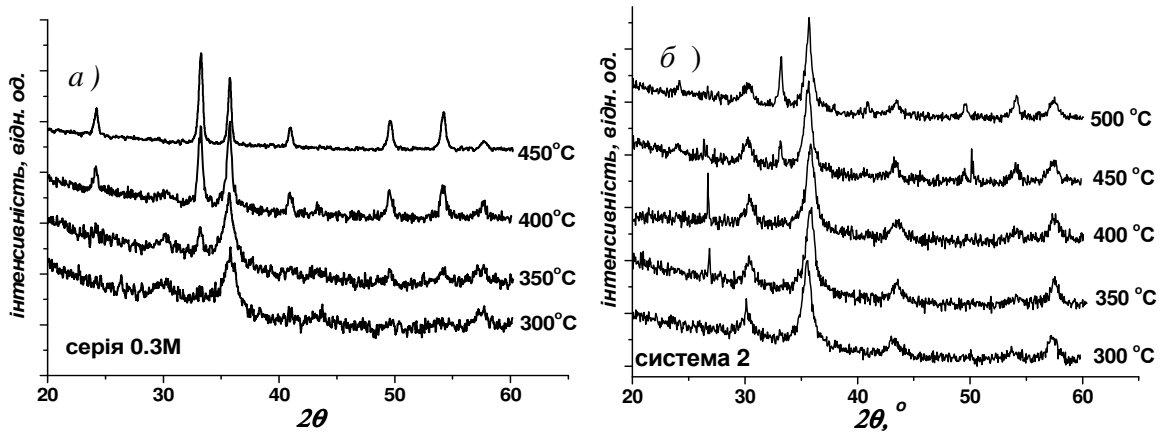


Рис.3.47 Дифрактограми матеріалів зразків серії 0.3М системи 1 (а) та системи 2 (б) отриманих відпалом при температурах 300-500 °С

В той же час на месбауерівських спектрах зразків системи 2 компонента, із значеннями ефективного магнітного поля на ядрі та квадрупольного розщеплення, яка однозначно відповідає присутності фази гематиту, фіксується для температури відпалу 450°С (рис.3.48, б). Проте, на відміну від серії 0.3М системи 1 для зразків системи 2, отриманих при температурі 500°С згідно рентгеноструктурного аналізу відносний вміст фази гематиту є меншим, порівняно з фазою магеміту (3.47, б).

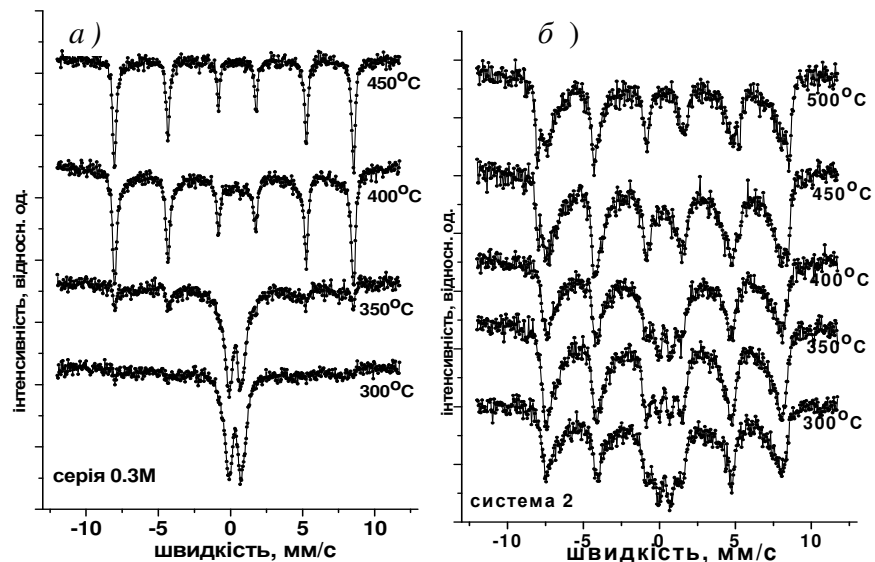


Рис.3.48 Месбауерівські спектри зразків серії 0.3М системи 1 (а) та системи 2 (б) отриманих відпалом при температурах 300-500 °С

Застосовуючи формулу Дебая -Шерера були простежені зміни розмірів ОКР фаз $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для досліджуваних систем відпалених в температурному діапазоні 300-500 °С. Розрахунки проводились на основі визначення

ширин рефлексів (220), (311) та (511) для фази $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і рефлексів (012), (104), (110) та (116) для фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Встановлено, що в той час, як для зразків серії 0.3М системи 1 спостерігається немонотонна залежність розмірів ОКР від температури відпалу з локальним максимумом для 250°C і наступним спадом та подальшим різким зростанням, то для фази $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зразків системи 2 середні розміри кристалітів змінюються порівняно мало (рис.3.49). Розраховані розміри ОКР для фаз $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ системи 2 змінюються в діапазоні 8-10 нм та 30-35 нм відповідно, а для зразків серії 0.3М системи 1 відповідно – 7-10 нм і 20-27нм. Ріст частинок фази $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для системи 2 продовжується до температури 400°C .

Така поведінка повністю узгоджується з даними про температурно-індуковані зміни морфології досліджуваних матеріалів, отриманими методом ізотермічної адсорбції азоту. Було простежено динаміку зміни питомих площ поверхонь отриманих оксидів заліза від температури відпалу (рис.3.50) та визначено розподіл пор за розмірами для цих матеріалів (рис.3.51).

Залежність питомого об'єму пор від їх розміру для системи 2 характеризується наявністю мезопор розміром 3-8 нм. Основний вклад у об'єм пор в системі 2 роблять мезопори розміром 3-4 нм.

Встановлено, що для зразків системи 2 до температури 250°C спостерігається монотонний ріст питомої площі поверхні в інтервалі значень $29\text{-}75\text{ м}^2/\text{г}$, що поряд з фактом укрупнення частинок матеріалу, пояснюється ростом їх пористості в результаті виділення газоподібних продуктів в околі температур $200\text{-}250^\circ\text{C}$. При температурах вищих 250°C для цієї системи спостерігається стабілізація значень питомої площі поверхні з

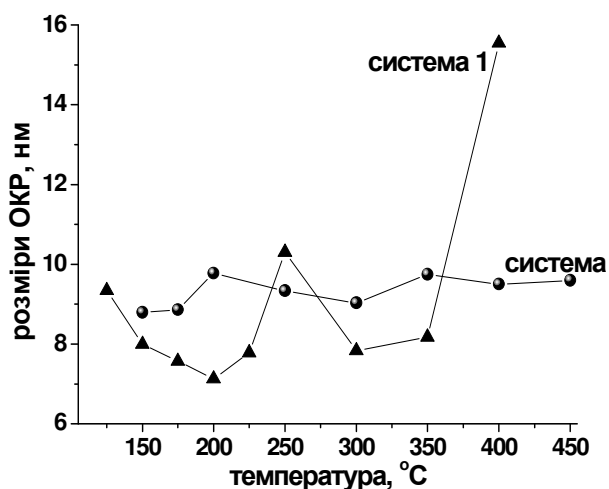


Рис.3.49 Залежність розмірів ОКР для фази $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зразків систем 1 та 2 отриманих при різних температурах відпалу

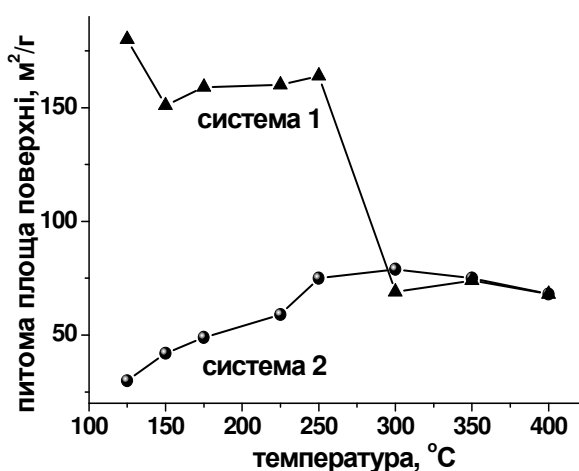


Рис.3.50 Залежність питомої площі поверхонь матеріалів систем 1 та 2 від температури відпалу

тенденцією до їх спаду. Відносна втрата маси в діапазоні температур 125–250°C для обох систем становить близько 38 % (рис.3.45, а). Очевидно, що різниця в морфологічних характеристиках матеріалів зумовлена відмінностями в будові вихідних ксерогелів, сформованими ще на стадії поліконденсації золю.

В кислому середовищі ($\text{pH} < 3$) лімітуючим фактором гелеутворення є швидкість реакції поліконденсації. По всьому об'єму золю утворюється велика кількість мономерів та олігомерів з реакційними групами, об'єднання яких веде до формування слабозгалужених полімерних ланцюгів; кластери конденсуються і формують полімерну сітку з порами малого радіусу [187]. Таким чином, для випадку системи 1 реалізовувалася реакція обмеженої агрегації кластерів. В середовищі з $\text{pH} > 6$ лімітуючим фактором процесу гелеутворення є гідроліз: кластери ростуть за рахунок об'єднання мономерів і полімерна сітка формується відносно великими блоками, при цьому гель характеризується наявністю пор відносно великого радіусу – реакція обмеженого росту кластерів з мономерів (механізм Ідена) [187]. Таким чином, тримірна сітка гелю утворюється в результаті взаємодії окремих кластерів, що і спостерігається для системи 2.

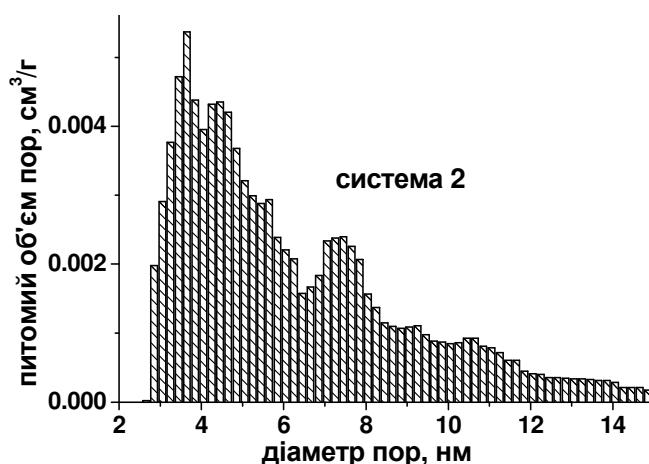


Рис.3.51 Розподіл пор за розмірами зразка системи 2 відпаленого при температурі 200 °C

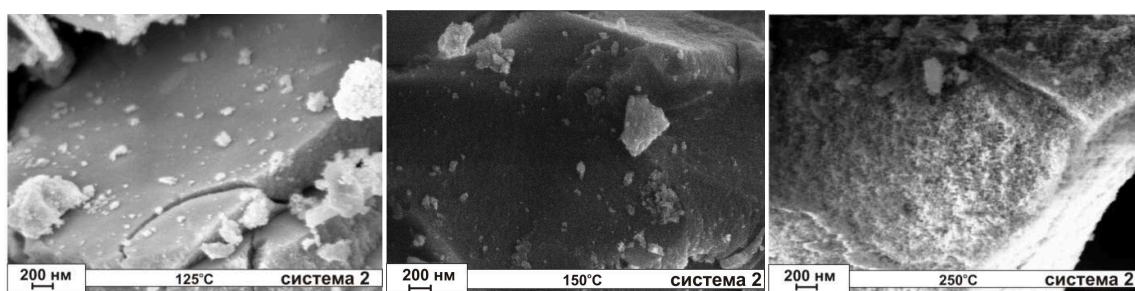


Рис.3.52 Зображення поверхні зразків системи 2 отриманих відпалом при 125°C та 250°C

Для системи 2 при температурі 125°C не відбувається морфологічних змін поверхні блоків ксерогелю, хоча їх руйнування фіксується при температурі 150°C. В діапазоні температур 175–250°C процеси газовиділення різко інтенсифікуються, матеріал диспергується при збереженні блочної макроструктури (рис.3.52).

Висновки до розділу 3

1. Розроблено методику отримання мезопористого магеміту термічним розкладом ксерогелю гідрату цитрату заліза з можливістю контролю фазового складу матеріалу, морфології і розміру частинок.

2. Здійснено детальний аналіз перебігу початкових етапів цитратного золь-гель синтезу нанопористих оксидів заліза – гідролізу вихідних прекурсорів, утворення гідрокомплексів цитрату заліза та їх поліконденсації. Отримано залежність типу домінуючого гідрокомплексу від значення рН реакційного середовища та молярної концентрації прекурсорів. Встановлено, що при значеннях $\text{pH} < 3$ формуються нестійкі моноядерні бідентатні гідрокомплекси цитрату заліза, тоді як при $\text{pH} > 6$ формуються тридентатні моноядерні йони.

3. Показано, що морфологія $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, отриманого термічним розкладом ксерогелю гідрату цитрату заліза залежить від молярної концентрації прекурсорів. Ріст молярної концентрації прекурсорів веде до збільшення розмірів ОКР частинок магеміту, зокрема, ріст молярної концентрації прекурсорів веде до підвищення ступеня кристалічності матеріалу.

4. Доведено, що морфологія матеріалу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і розмір частинок отриманого відпалом ксерогелю цитрату заліза в діапазоні температур 125-250°C визначатиметься конкуренцією процесів спікання частинок та диспергації при газовиділенні в процесі термообробки.

5. Виявлено, що для зразків всіх серій основний вклад в загальний об'єм пор здійснюють мезопори діаметром 3–8 нм, причому для всіх температур термообробки домінуючими є пори діаметром близько 4-5 нм.

6. Встановлено, що дефектність магеміту, отриманого методом термічного розкладу ксерогелю цитрату заліза, впливає на його значення ширини забороненої зони та магнітну структуру та

7. Простежено вплив морфологічних характеристик на магнітну структуру, зокрема на умови реалізації суперпарамагнітного стану.

8. Зафіксовано особливості фазового переходу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в діапазоні температур відпалу 300-500°C та встановлено причини морфологічних відмінностей матеріалів обох систем мезопористого магеміту.

РОЗДІЛ 4.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕЗОПОРИСТОГО МАГЕМІТУ ОТРИМАНОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ЦИТРАТНИМ МЕТОДОМ

4.1 Електрохімічна поведінка мезопористого магеміту в водних електролітах

Наступним кроком дослідження стало вивчення електрохімічних властивостей отриманих матеріалів. Синтезовані матеріали, з найвищими значенням питомих площ поверхонь серій 0.3М та 0.5М, тестувались як електродний матеріал у водному електроліті та апробувались в якості активної компоненти катодної композиції літєвих джерел струму.

Вивчення електрохімічних властивостей мезопористого магеміту у водному електроліті (6М розчин КОН) проводилось за допомогою триелектродної схеми (рис.4.1). Робочий електрод готувався шляхом запресування в нікелеву сітку суміші оксид заліза / ацетиленова сажа / полівініліденфторид (розчин у тетрагідрофурані) у масовому співвідношенні 15:4:1. Як протиелектрод використовували платиновий електрод, а електродом порівняння виступав хлор-срібний електрод.

Дослідження поведінки мезопористого магеміту в протонному електроліті передбачало декілька етапів. На першому етапі дослідження встановлювалася величина електродних потенціалів матеріалу E в

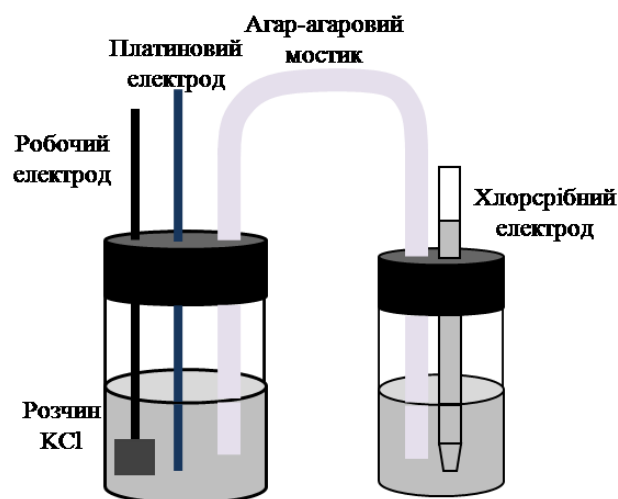


Рис.4.1 Схема трьохелектродної тестової комірки, застосована в експериментах із протонним електролітом

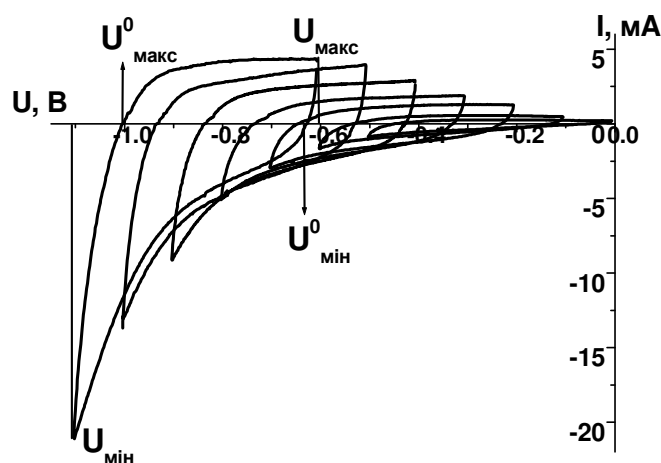


Рис.4.2 Циклічні вольтамперограми за умови зміни положення "потенціального вікна" отримані для зразка серії 0.3М відпаленого при температурі 200°C

досліджуваному електроліті. У водних електролітах досліджуваний матеріал характеризується негативним значенням потенціалу відносно хлор-срібного електроду порівняння. На наступному етапі методом циклічної вольтамперометрії встановлювалося положення та "ширина вікна потенціалів", в якому досліджуваний матеріал у водному електроліті володіє максимальною оборотною ємністю. Було вибрано мінімальне значення "ширини вікна потенціалів" $\Delta U = U_{\text{макс}} - U_{\text{мін}} = 0,5 \text{ В}$, положення якого змінювалось в потенціодинамічному режимі (швидкість сканування $S = 1 \text{ мВ/с}$) в діапазоні напруг $[-1 \text{ В}; 0 \text{ В}]$. Отримані за цих умов вольтамперограми представлені на рис.4.2.

На отриманих кривих не спостерігається жодних чітко виражених катодних чи анодних піків, що зумовлене відсутністю або малою ймовірністю перебігу окисно-відновних реакцій для порівняно великих швидкостей сканування ($S = 1 \text{ мВ/с}$), коли домінуючий вклад в фіксовану величину струму чинять процеси електростимульованої адсорбції / десорбції та формування подвійного електричного шару на границі розділу електрод / електроліт.

На основі отриманих циклічних вольтамперограм розраховувалися зарядна та розрядна ємності першого циклу (рис. 4.3, а) із виразу $C_{\text{розряд/заряд}} = \frac{\int I(U) dU}{(U_{\text{макс/мін}}^0 - U_{\text{макс/мін}}) S}$ та встановлено характер зміни кулонівської ефективності при варіаціях положення "потенціального вікна", в межах якого здійснювалося сканування (рис.4.3, б). Із зміною меж напруг сканування $\Delta U = 0,5 \text{ В}$ в діапазоні $[-1 \text{ В}; 0 \text{ В}]$ зарядна та розрядна ємності неперервно

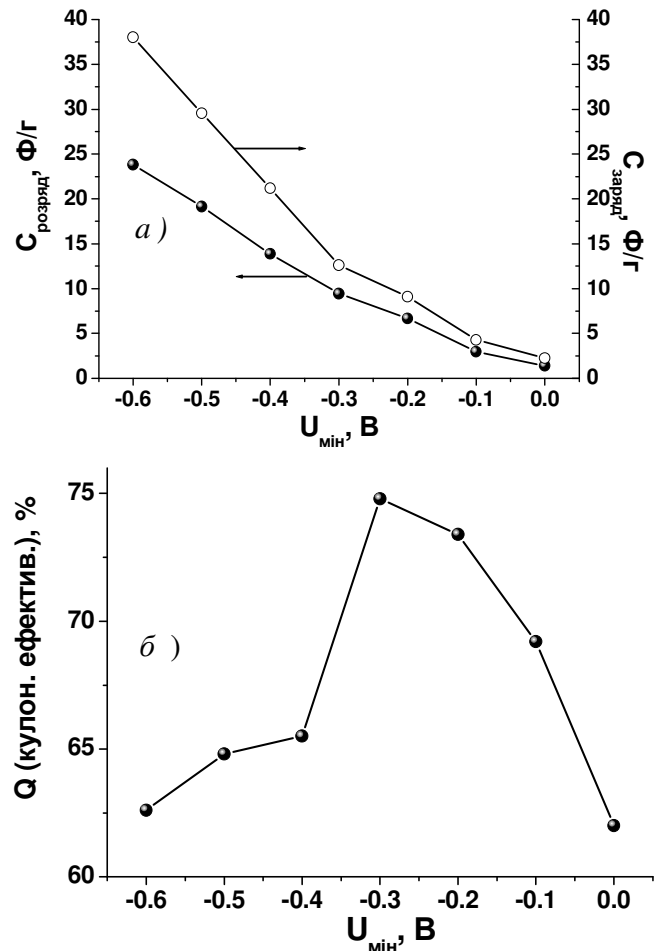


Рис. 4.3 Залежність заряд/розрядних ємностей (а) та величини кулонівської ефективності (б) процесів формування ПЕШ на поверхні електроду від положення нижньої межі вікна потенціалів для матеріалу 0.3М відпаленого при 200°C

зростають, проте швидкості їх росту відмінні, що і визначати-ме існування максимуму кулонівської ефективності, близько 75 %, для $U_{max} = -0,3$.

Наступним кроком дослідження було збільшення ширини "вікна потенціалів" ΔU , що дозволило встановити максимальні значення зарядної та розрядної ємності подвійного електричного шару (ПЕШ). Найвищі значення зарядної та розрядної ємності ПЕШ, сформованого іонами K^+ на границі розділу частинки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / електроліт були отримані для зразка серії 0.3 М відпаленого при температурі 200 °С і склали 56 та 45 Ф/г відповідно (рис.4.4). Величина кулонівської ефективності складала 81 % для "потенціального вікна" [-0,1В; -0,8В]

Також було отримано розгортка вольтамперограм по швидкостям зміни потенціалу для діапазону напруг $\Delta U = [-0,9\text{В}; -0,1\text{В}]$ (рис.4.5). Із залежності пікових значень потенціалів і струмів на вольтамперограм від швидкості розгортки потенціалу метод циклічної вольтамперометрії дозволяє визначати ступінь оборотності електрохімічного чи адсорбційного процесу. Так, для оборотних процесів, контрольованих дифузією,

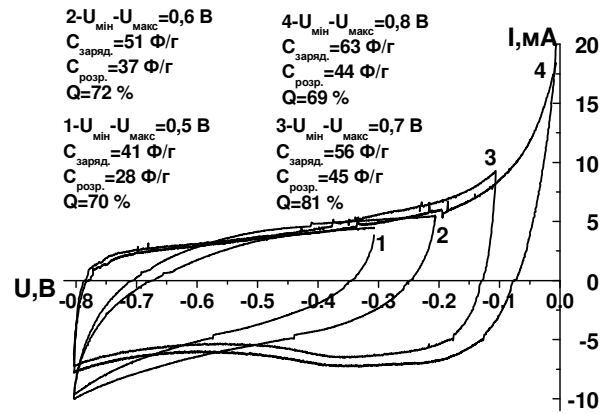


Рис.4.4 Циклічні вольтамперограми отримані для зразка серії 0.3М відпаленого при 200°С за умови зміни межі ΔU при швидкості сканування $S=1\text{мВ/с}$

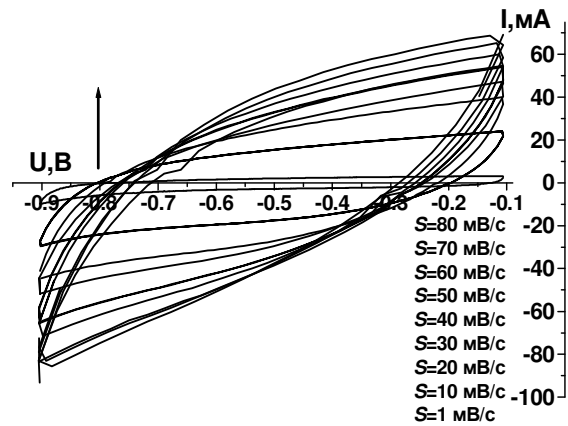


Рис.4.5 Циклічні вольтамперограми отримані для зразка серії 0.3М відпаленого при 200°С за умови зміни швидкості сканування

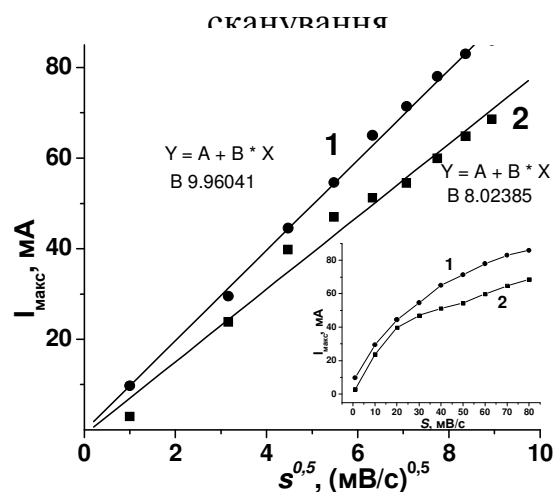


Рис.4.6 Залежність пікових значень струмів на анодній (1) та катодній (2) вітках циклічних вольтамперограм від швидкості сканування s (а) та $s^{0,5}$ (б)

потенціали піків не залежать від швидкості розгортки потенціалу, а величина пікових струмів лінійно залежить від кореня квадратного з швидкості розгортки потенціалу. Потенціали піків адсорбційних процесів також не залежать від швидкості розгортки потенціалу, проте величини пікових струмів в цьому випадку прямопропорційні швидкості розгортки. На основі аналізу отриманих даних (рис.4.5) були побудовані відповідні залежності максимальних струмів на анодній та катодній вітках циклічних вольтамперограм від швидкості сканування (рис.4.6, а та б).

Очевидно, що в нашому випадку формування ПЕШ відбувається як результат фарадеївських процесів переносу іонів K^+ . Для такого процесу характерне те, що при низьких швидкостях розгортки потенціалу струм слабо залежить від швидкості сканування S .

Встановлено, що з ростом швидкості розгортки можна очікувати, як і у випадку ємнісних процесів, вихід на струм насичення, при якому електрохімічний процес не встигає за зміною потенціалу електрода і струми все меншою мірою, а потім і зовсім перестають залежати від параметру S . Ці закономірності є причинами залежності зарядної та розрядної ємностей ПЕШ на границі розділу електрод /електроліт від величини швидкості сканування (рис. 4.7)

Виявлено, що величина кулонівської ефективності нелінійно залежить від швидкості сканування з тенденцією до росту при збільшенні значення S .

Досліджуваний матеріал серії 0.3М відпалений при температурі $200^{\circ}C$ тестувався в гальваностатичному режимі при густині струму $0,1 \text{ A/g}$ в

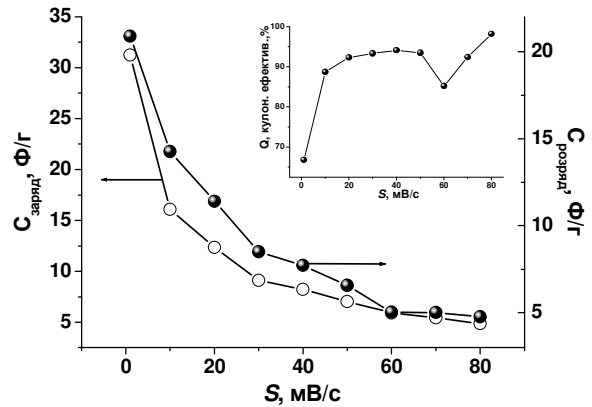


Рис. 4.7 Залежність заряд/розрядних ємностей (а) та величини кулонівської ефективності процесів формування ПЕШ (б) на поверхні електрода від швидкості зміни потенціалу для зразка серії 0.3М відпаленого при температурі $200^{\circ}C$

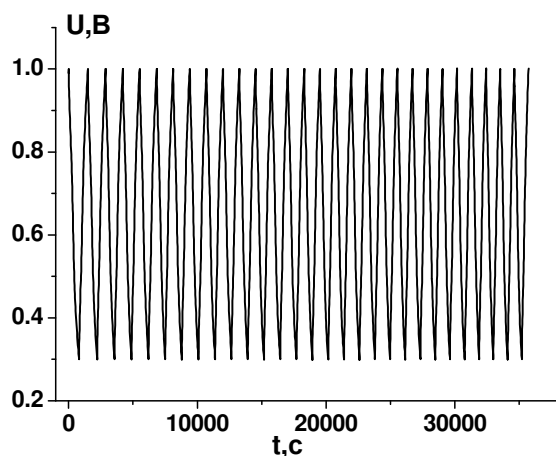


Рис. 4.8 Заряд-розрядні криві для електрода на основі матеріалу зразка серії 0.3М відпаленого при $200^{\circ}C$

трьохелектронній комірці. Електролітом служив 3,5М водний розчин КОН. Отримані заряд-розрядні криві зображено на рис.4.8. Встановлено, що ємність першого циклу розряд/ заряду становить 139,2 та 140,2 Ф/г відповідно і поступово зменшується досягаючи після 29 циклу значень 94,8 Ф/г і 105,4 Ф/г. Кулонівська ефективність після 29 циклу становить 89,9%.

4.2 Катодні матеріали літійєвих джерел струму на основі мезопористого магеміту

Синтезований мезопористий магеміт апробовувався в якості основи катодного матеріалу ЛДС. Катодну суміш готували шляхом змішування мезопористого оксиду заліза із ацетиленовою сажею та зв'язуючою добавкою у співвідношенні – оксид заліза : ацетиленова сажа : полівініліденфторид (розчин у тетрагідрофурані) = 80:15:5 (%). Анодом виступав металічний літій. В якості електроліту використовувався 1 М розчин LiBF_4 у γ -бутиролактоні. Дослідження електрохімічних властивостей проводились у гальваностатичному та потенціодинамічному режимах в діапазоні напруг 3,2–0,5 В та за допомогою імпедансної спектроскопії. Розряд відбувався при температурі 25 °С і густинах струму 1.0С, 0.5С, 0.1С та 0.05С. Для кількісного опису процесу інтеркаляції вводився безрозмірний параметр x ($x = \frac{M}{m} \cdot \frac{It}{F}$, де I – сила струму за умови гальваностатичних умов розряду/заряду впродовж часу t , m - маса катодного матеріалу з молярною масою M , F - число Фарадея), який рівний числу молів іонів Li^+ перенесених через електроліт в процесі розряду / заряду в перерахунок на 1моль катодного матеріалу.

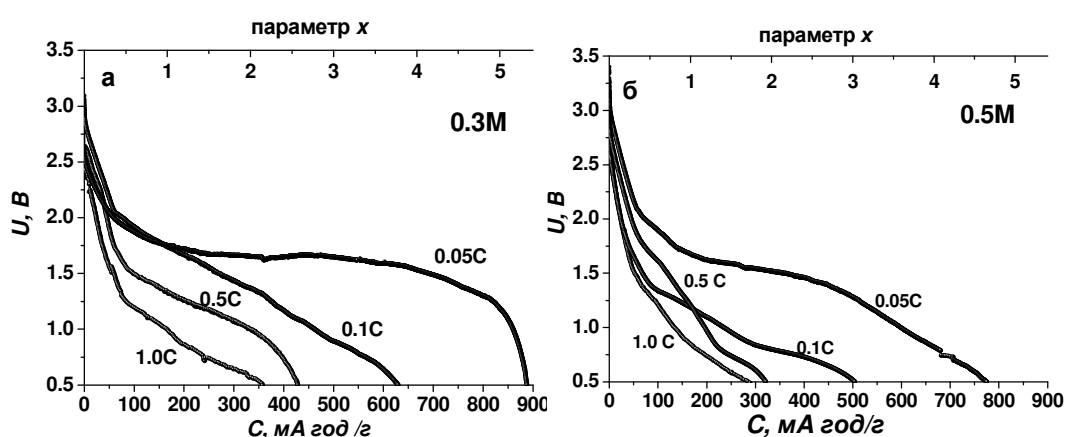


Рис. 4.9 Розрядні криві ЛДС з катодом на основі зразків системи 1 серій 0.3М (а) та 0.5М (б) при різних значеннях густини струму розряду

Розрядні криві ЛДС на основі досліджуваних зразків серій 0.3М та 0.5М відпалених при температурі 200 °С для різних значень густини струму розряду представлені на рис. 4.9.

Аналізуючи отримані дані, можна стверджувати, що при усіх рівних умовах характер розрядної кривої та енергетичні характеристики макета ЛДС визначаються морфологічними параметрами матеріалу. Максимальне значення питомої ємності розряду при величині струму 0.05С для ЛДС на основі 0.5М становить 775 А·год/кг, для 0.3М – 890 А·год/кг.

Крім того при значенні густини струму 0.05С на розрядних кривих обох серій присутнє характерне плато при напрузі близько 1,6 В, що відповідає необоротній трансформації дефектної структури шпінелі $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в кубічну структуру [105]. При збільшенні швидкості розряду величина спаду потенціалу зростає і значення питомої ємності розряду при густині струму 1.0С для зразків серій 0.3М та 0.5М становлять 360 та 280 А·год/кг відповідно. Значення питомої ємності для ЛДС з катодом на основі зразків 0.3М перевищує аналогічний показник для ЛДС на основі матеріалу серії 0.5М при усіх значеннях струмів розряду. Враховуючи дані структурно-адсорбційного аналізу, можна зробити висновок про залежність величини питомої ємності від питомої площі поверхні активного матеріалу катода.

Додаткова інформація про електрохімічні властивості зразків $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ серій 0.3М та 0.5М відпалених при температурі 200°C була отримана із порівняння інтегральних питомих енергетичних характеристик, зокрема питомої енергії ($W = \frac{\int I \cdot U(C) dC}{m \cdot t}$), що віддається в процесі розряду ЛДС (рис. 4.10). Встановлено, що з ростом густини струму розряду відмінність між значеннями питомої енергії зразків серій 0.3М та 0.5М зменшується, і при швидкості розряду 1.0С питома енергія зразків 0.3М та 0.5М становить 200 і 170 Вт·год/кг, що відповідає реальним експлуатаційним умовам роботи ЛДС (рис. 1.16).

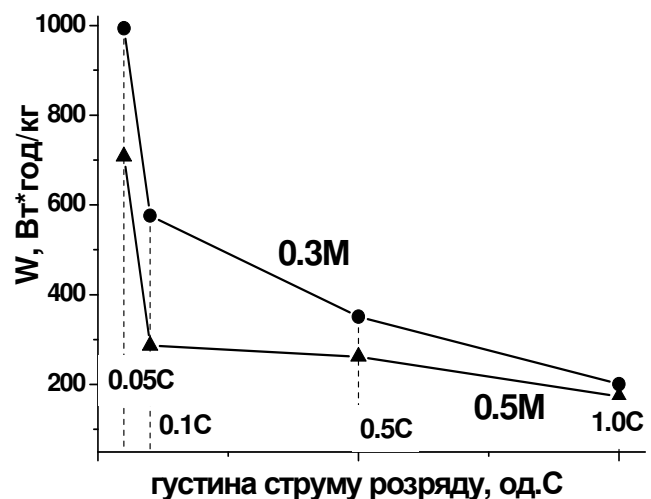


Рис.4.10 Залежність питомої енергії ЛДС з катодами на основі зразків серій 0.3М та 0.5М відпалених при температурі 200°C від швидкості розряду

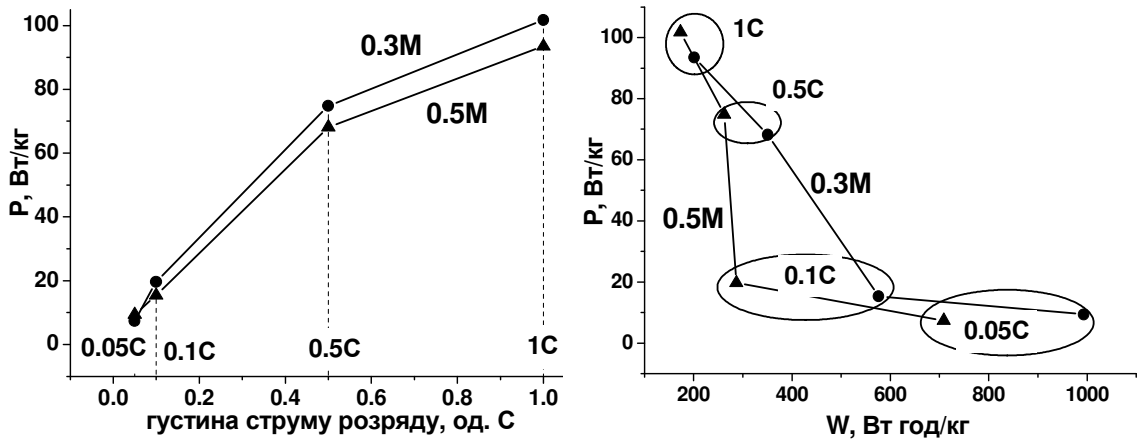


Рис. 4.11 Залежність питомої потужності ЛДС з катодами на основі зразків серій 0.3М та 0.5М від швидкості розряду (а) та побудова Рагоне (б)

На рис. 4.11 представлено залежність питомої потужності ЛДС з катодами на основі досліджуваних зразків від швидкості розряду та побудову Рагоне для цих систем. Співставляючи результати рис. 4.11 та рис.1.16, можна стверджувати, що синтезований мезопористий магеміт є перспективним матеріалом для використання в якості активної компоненти катода ЛДС.

Для матеріалів з сильною електрон-іонною взаємодією процес інтеркаляції/деінтеркаляції іонів Li^+ викликає перебіг реакцій окиснення/відновлення і в ряді випадків веде до формування нових фаз впровадження, тобто заряд та розряд супроводжуються рухом границь розділу материнська фаза / інтеркаляційна фаза. Цей варіант добре може бути проілюстрований перебігом впровадження іонів Li^+ в структуру лінійованого фосфату заліза LiFePO_4 . В даному випадку процес інтеркаляції / деінтеркаляції іонів Li^+ є дифузійно-контрольованим і визначається кінетикою руху границі розділу фаз LiFePO_4 і FePO_4 [188].

За умови відсутності електрон-іонної взаємодії інтеркаляція літію описується в термінах адсорбції іонів Li^+ на границі розділу катод/електроліт, причому вона має характер феномену підпотенціального осадження (UPD) [189] (рис.4.12).

Загалом, підпотенціальне осадження передбачає електростимульоване формування на поверхні розділу електрод/електроліт шару атомів металу,

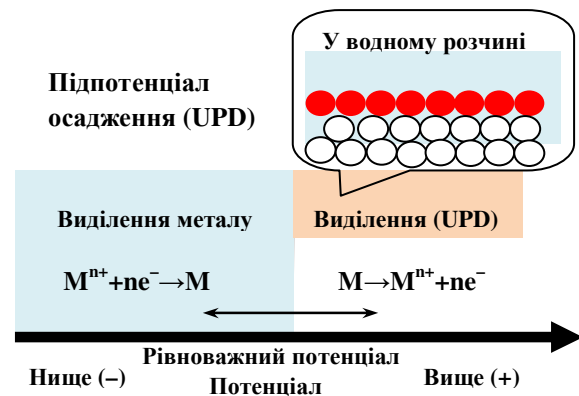


Рис.4.12 Схеми, що ілюструють процес підпотенціального осадження

при потенціалах менш негативних, ніж рівноважний нернстівський потенціал відновлення цього катіону металу. У цьому випадку при наявності взаємодії між інтеркальованими частинками для кількісного опису перебігу процесу інтеркаляції може бути застосована ізотерма адсорбції Фрумкіна [190]. Для процесу підпотенціального осадження залежність хімічного потенціалу впроваджених частинок μ_{Li} як функції параметру x при випадковому характері заповнення поверхневих позицій і відсутності взаємодії між осадженими частинками може бути записана у вигляді:

$$\mu_{Li} = \mu_{Li}^0 + RT \ln \left(\frac{x}{1-x} \right). \quad (4.1)$$

Це рівняння можна розглядати як аналог ізотерми адсорбції Ленгмюра. За наявності взаємодії між впровадженими (осадженими) частинками можна записати:

$$\mu_{Li} = \mu_{Li}^0 + RT \left[gx + \ln \left(\frac{x}{1-x} \right) \right] \quad [191], \quad (4.2)$$

де g – параметр, що описує взаємодію. Додатні значення $g > 0$ відповідають відштовхуванню між частинками, $g=0$ визначає відсутність взаємодії, негативні значення $g < 0$ відповідають притяганням між частинками, причому максимального значення швидкість процесу набуває при $g=-4$, що передбачає формування нової фази. Відповідні рівняння Нернста в рамках заданої моделі [191] мають вигляд:

$$E(x) = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{відн}}}{a_{\text{окс}}}. \quad (4.3)$$

З урахуванням втрат енергії P на подолання когезійних сил притягання між шарами матеріалу при інтеркаляції, рівняння Нернста набуває вигляду:

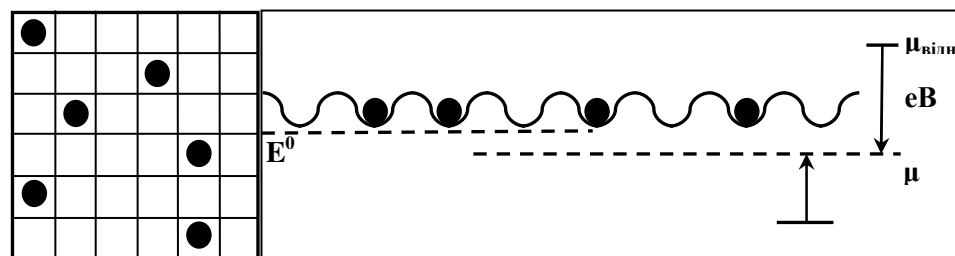


Рис.4.13 Модельне представлення процесу перколяційної дифузії на поверхні частинки катодного матеріалу

$$E(x) = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{1-x} - \frac{RT}{F} xg - \frac{P}{x} \quad [192] \quad (4.4)$$

В даному випадку дифузія матиме перколяційний характер між окремими положеннями нестійкої рівноваги частинок на поверхні (рис.4.13). При цьому перколяційний коефіцієнт дифузії D_{Li}^0 розраховується як $D_{Li}^0 = \frac{1}{6} Ka^2$, де

K – частота перескоків між поверхневими позиціями, віддаленими одна від одної на відстань a . Коефіцієнт дифузії іонів Li^+ за умови, що інтеркаляція описується ізотермою адсорбції Фрумкіна розраховується як:

$$D_{\text{Li}} = \frac{Ka^2}{k_0T} (1-x)x \left[\frac{\partial \mu_{\text{Li}}}{\partial x} \right], \quad (4.5)$$

де k_0 – стала Больцмана, T – абсолютна температура [190]. Розв’язок цього рівняння, вводячи безрозмірний коефіцієнта дифузії D_{Dim} отримуємо з

$$\text{виразу } D_{\text{Dim}} = \frac{D_{\text{Li}}}{a^2 KN_A} = 1 + gx(1-x), \quad \text{де}$$

N_A – число Авогадро. Таким чином, модель півпотенціального осадження передбачає ріст коефіцієнта дифузії при наявності відштовхування між частинками ($g > 0$) і його зменшення при наявності притягання ($0 > g > -4$).

Диференціальна ємність розраховується виразом:

$$C_{\text{Dim}} = \frac{RT}{F} \left[\frac{\partial(E - E_0)}{\partial x} \right]^{-1} = \left[g + \frac{1}{x(1-x)} \right]^{-1}.$$

Звідси отримуємо вираз для обчислення швидкість зміни потенціалу

при зміні параметра x : $\frac{\partial(E - E_0)}{\partial x} = \frac{dU}{dx} = -\frac{RT}{F} \left[g + \frac{1}{x(1-x)} \right]$. В загальному випадку

можливою є ситуація коли на формульну одиницю припадає число молів x_{max} літію перенесеного через електроліт, що перевищує одиницю ($x_{\text{max}} > 1$), тобто рівняння набуде вигляду:

$$\frac{\partial(E - E_0)}{\partial x} = -\frac{RT}{F} \left[g + \frac{1}{x(x_{\text{max}} - x)} \right].$$

При потенціалах, що відповідають верхній межі робочого діапазону ($x/x_{\text{max}} \approx 1$) матеріал насичується літієм, що призводить до росту швидкості зміни потенціалу. Абсолютна величина та знак параметру g при цьому визначатимуть зміщення кривої диференціальної ємності по вертикалі. При деінтеркаляції (зменшенні значення параметра x) росте число вакантних позицій на поверхні матеріалу, що полегшує екстракцію іонів Li^+ і відбувається різка зміна диференціальної ємності при значеннях x/x_{max} близьких до 0 (рис. 4.14).

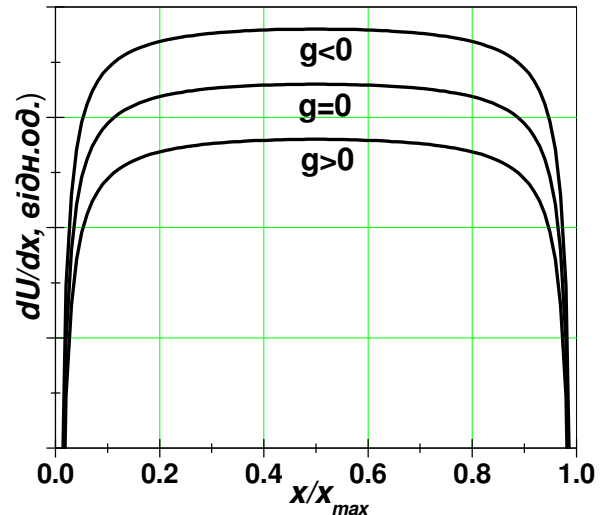


Рис.4.14 Теоретична залежність диференціальної ємності від відносного значення параметра x/x_{max} за умови опису інтеркаляції електроосадження йонів Li^+ ізотермою адсорбції Фрумкіна

Використовуючи експериментальні розрядні криві зразка серії 0.3М відпаленого при температурі 200 °С (рис. 4.9, а) були побудовані залежності диференціальної ємності від величини параметра x для кожного значення густини струму розряду (рис. 4.15).

Встановлено, що отримані криві $dU/dx(x)$ добре апроксимуються залежністю

$$\frac{\partial(E - E_0)}{\partial x} = -\frac{RT}{F} \left[g + \frac{1}{x(x_{\max} - x)} \right].$$

Виявлено, що у всіх випадках $g > 0$, тобто між частинками діють сили кулонівського відштовхування. На всіх залежностях $dU/dx(x)$ фіксується наявність двох етапів зміни швидкості спаду потенціалу, причому перехід між ними відбувається в околі значень параметра $x_{кр} = 0,25 - 0,45$ і збільшення інтенсивності взаємодії відштовхування між інтеркальованими частинками при значеннях параметра $x > x_{кр}$. При значеннях параметра $x > x_{кр}$ характер міжчастинкового відштовхування слабо залежить від швидкості розряду ЛДС. При густині струму розряду 0.05С перехід фіксується, проте розділення кривої диференціальної ємності на два етапи неможливе. Збільшення густини струму розряду веде до збільшення g , тобто росту інтенсивності відштовхування між частинками в цьому випадку.

Зразок серії 0.3М відпалений при температурі 200 °С був протестований в гальваностатичному режимі заряд/розряду. Здійснено 20 циклів розряд / заряду при густині струму 0.1С в діапазоні напруг [3,2В; 1,6В]. Отримані криві представлені на рис. 4.16.

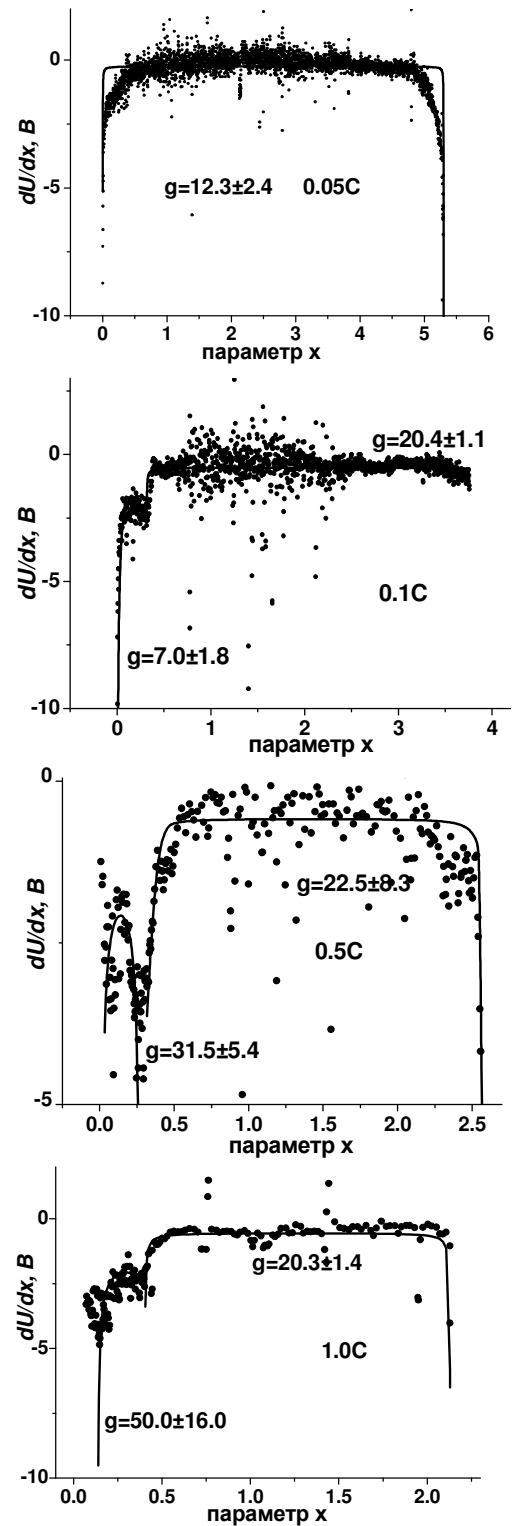


Рис.4.15 Експериментальні та теоретичні залежності диференціальної ємності від величини параметра x для ЛДС на основі зразків серії 0.3М відпаленого при температурі 200 °С

Для кількох початкових циклів питома ємність розряду змінюється мало перебуваючи в околі 250 А·год/кг (рис.4.16). Після 5-ого циклу відбувається різке зменшення максимальної питомої ємності розряду матеріалу, яка після 20-ого циклу рівна 93 А·год/кг.

Для кращої візуалізації результатів досліджень побудовано залежності питомої енергії та кулонівської ефективності розряду від номера циклу (рис. 4.17). Максимальна питома енергія розряду перших трьох циклів залишається стабільною і становить в околі 110Вт·год/кг (рис.4.17,а). Проте вже після 5-го циклу спостерігається близький до синхронного спад питомої енергії заряду та розряду (рис.4.17, б).

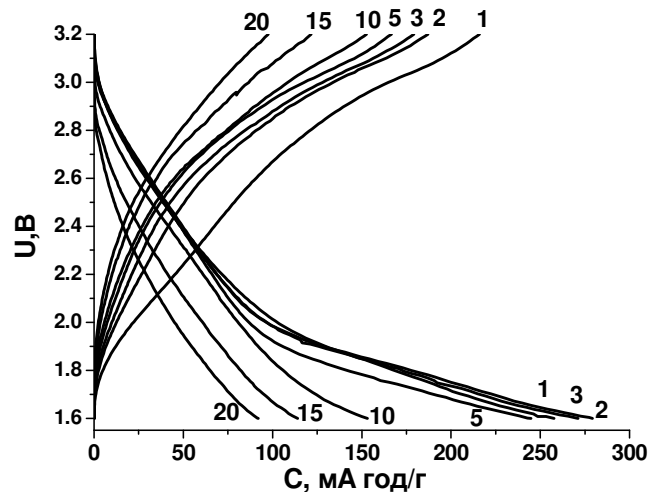


Рис.4.16 Заряд-розрядні криві для ЛДС з катодом на основі зразка серії 0.3М, циклювання при струму 0.1 С

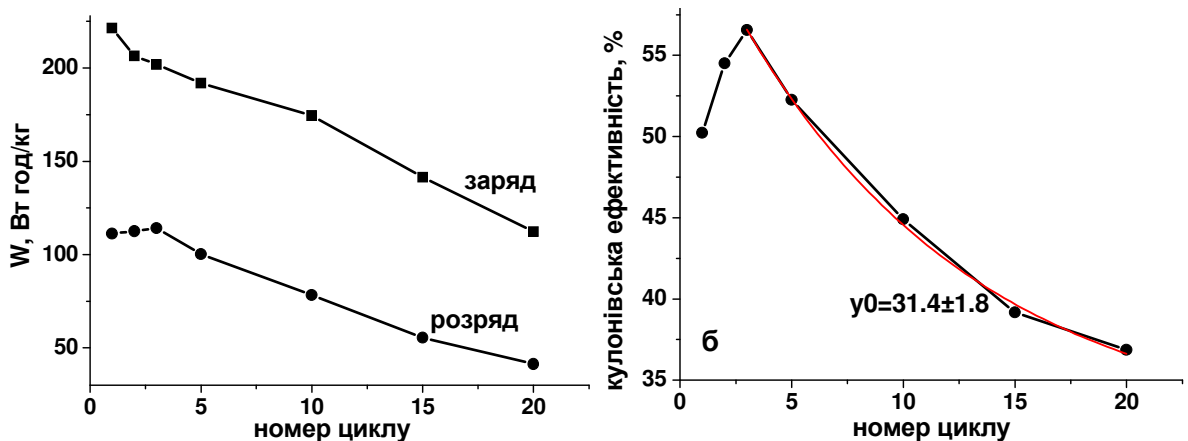


Рис. 4.17 Залежності питомої енергії (а) та кулонівської ефективності (б) ЛДС з катодом на основі $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ серії 0.3М від номера циклу

З подальшим ростом номера циклу спостерігається спад цього параметру за законом дуже близьким до експоненціального з виходом на насичення при значеннях кулонівської ефективності $(31,4 \pm 1,8)\%$. Кулонівська ефективність процесів заряду/розряду нелінійно залежить від номера циклу набуваючи максимального значення близько 57 % для 3-го циклу.

На циклічній вольтамперограмі, отриманій для ЛДС з катодом на основі мезопористого магеміту зразка серії 0.3М відпаленого при температурі 200°C в діапазоні напруг [3,2В; 1,6В] не спостерігається виражених піків, що відповідає відсутності плато на розрядних кривих (рис.4.16) і може свідчити про відсутність перебігу окисно-відновних процесів в електрохімічній системі при застосованій швидкості сканування $S=3\text{мВ/с}$ (рис. 4.18).

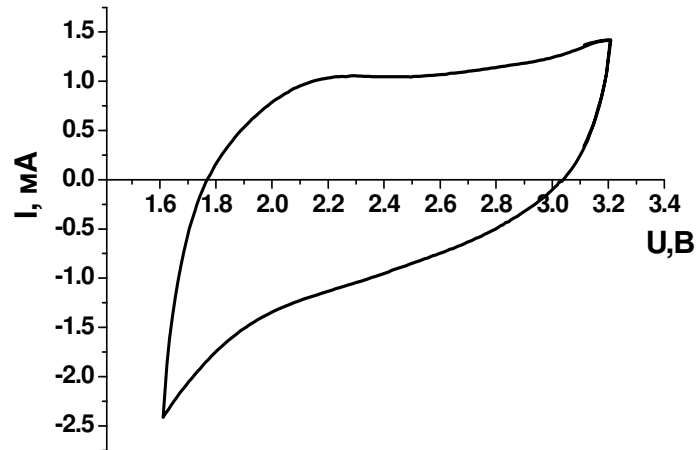


Рис.4.18 Циклічна вольтамперограма для ЛДС з катодами на основі зразка серій 0.3М при швидкості сканування 3мВ/с.

Додаткова інформація була отримана з аналізу залежностей $dU/dx(x)$ від величини параметра x (рис. 4.19). Встановлено, що незалежно від номера циклу на кривих $dU/dx(x)$ прослідковується присутність двох етапів зміни величини $dU/dx(x)$ – перший для $0,0 \leq x \leq 0,4-0,5$ і другий при $x > 0,4-0,5$. Важливо, що при збільшенні номера циклу фіксується зменшення вкладу другого етапу в загальну зміну $dU/dx(x)$ ЛДС, при дуже незначних змінах характеру залежності для початкового етапу.

Зважаючи на зроблені вище висновки про те, що залежність $U(x)$ для всіх досліджуваних систем добре описується ізотермою адсорбції Фрумкіна, можна запропонувати наступне пояснення наявності двох етапів зміни величини $dU/dx(x)$. Ймовірно, перший етап відповідає накопиченню іонів Li^+ на поверхні границі розділу катодний матеріал/електроліт під час розряду ЛДС, причому для значень параметра $x \leq 0,4-0,5$ процес накопичення є оборотним. Накопичення заряду на поверхні границі розділу катодний матеріал/електроліт супроводжується перескоковою дифузією іонів Li^+ по границі розділу.

Другий етап відповідає дифузії іонів Li^+ в канали кристалічної структури катодного матеріалу, причому вже після 5-го циклу ефективність вилучення іонів Li^+ ґратки різко зменшується, а після 20-го циклу працюють виключно поверхневі позиції іммобілізації літію в матеріалі.

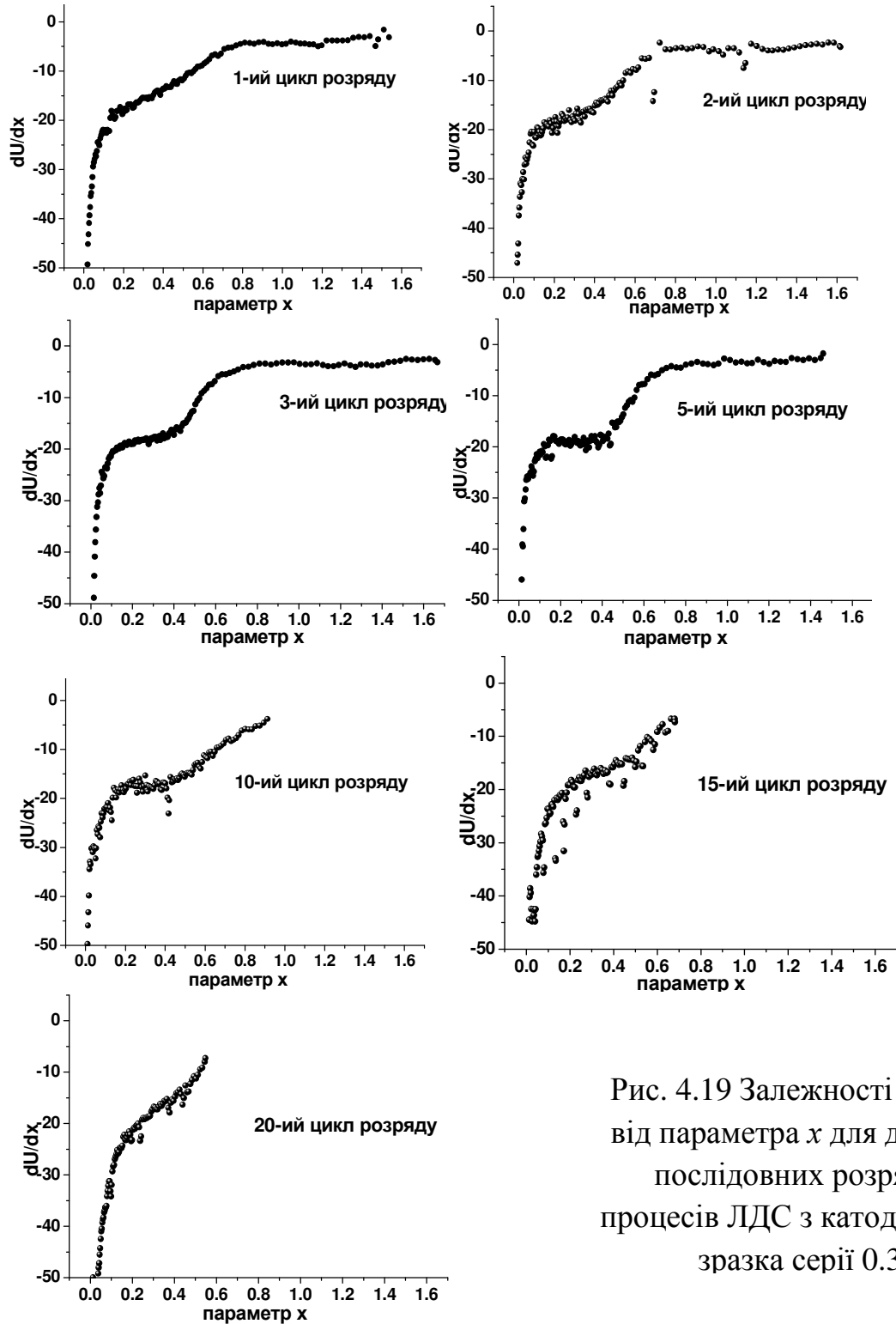


Рис. 4.19 Залежності $dU/dx(x)$ від параметра x для декількох послідовних розрядних процесів ЛДС з катодом основи зразка серії 0.3М

Для оксидів, в загальному випадку, процес інтеркаляції іонів Li^+ передбачає електронний обмін між впровадженим іоном та провідною матрицею

катодного матеріалу. Втрата кулонівської ефективності, таким чином визначається процесами блокування каналів структури та іммобілізацією іонів на відновлених атомах і на дефектах кристалічної структури магеміту.

Запропонована модель переважаючого впливу поверхні в процесі накопичення заряду підтверджується даними месбауерівської спектроскопії катодного матеріалу серії 0.3М відпаленого при 200 °С після завершення першого циклу розряду при густині струму 0.1С в діапазоні напруг [3,2В; 0В].

Експериментальний спектр (рис. 4.20) розшифровується суперпозицією двох дублетних компонент. Перша з них (відносний вміст $S(\text{Fe}^{3+})=74\%$) відповідає іонам Fe^{3+} , що знаходяться у внутрішніх шарах частинок матеріалу, стан яких не змінився в результаті інтеркаляції. Друга компонента (відносний вміст $S(\text{Fe}^{2+})=26\%$) однозначно ідентифікується як результат резонансного поглинання γ -квантів на ядрах Fe^{2+} . Відновлення заліза відбувається в даному випадку як результат захоплення іонами Fe^{3+} електронів, що прийшли на катод по зовнішньому колу за схемою: $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$. Важливою є інформація про відносний вміст Fe^{2+} в матеріалі, виходячи з якої можна побудувати наступну модель.

За рентгенодифрактометричними даними розмір ОКР для зразків системи 1 становить 6-12 нм. Якщо припустити, що матеріал складатиметься з сферичних однорозмірних частинок магеміту, то їх радіус R повинен становити близько 3-6 нм. Нехай глибина проникнення іонів Li^+ в частинку визначається як $(R-r)$, де r – радіус внутрішнього «ядра», яке не змінюється при інтекаляції, і об'єм якого пропорційний вмісту першої дублетної компоненти месбауерівського спектру (рис. 4.20). Об'єм приповерхневого шару товщиною $(R-r)$ пропорційний відносному вмісту другої дублетної компоненти спектру (густина магеміту 4,83 г/см³):

$$\frac{S(\text{Fe}^{3+})}{S(\text{Fe}^{2+})} = \frac{4/3\pi r^3 \rho}{4/3\pi(R^3 - r^3)\rho} \quad (4.6)$$

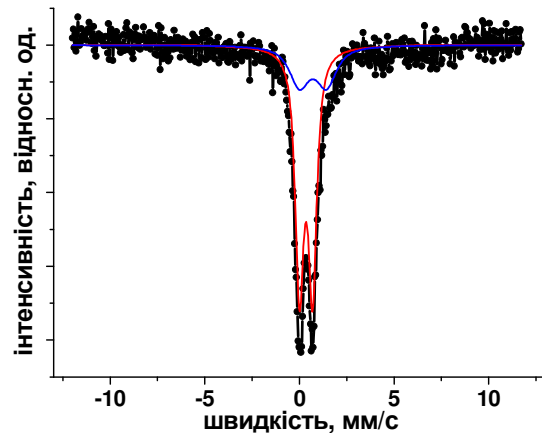


Рис. 4.20 Месбауерівський спектр катодного матеріалу на основі зразка серії 0.3М після розряду в гальваностатичному режимі

Після нескладних перетворень отримуємо, що $r \approx 0,9R$, і глибина проникнення іонів Li^+ при інтеркаляції становить близько 0,5 нм, що не перевищує сталу ґратки маґеміту ($\approx 0,83$ нм).

Додатково можна провести наступну оцінку. Як вже згадувалося, відповідно до даних адсорбційної порометрії, питома площа поверхні катодного матеріалу складає близько $164 \text{ м}^2/\text{г}$, тобто близько $10^5 \text{ м}^2/\text{моль}$, причому, враховуючи наявність зв'язуючого, це значення може розглядатися як верхня межа. Значення параметра x , при якому відбувається насичення поверхні ($x \approx 0,45$) відповідає концентрації іонів Li^+ близько $2,7 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$. Таким чином, площа позиції, яка відповідає одному імобілізованому на поверхні матеріалу іону Li^+ становить $3,7 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, або $3,7 \text{ \AA}^2$.

При точних розрахунках слід врахувати наявність сольватаційної оболонки навколо іонів Li^+ в електроліті. Після компонування ЛДС молекули H_2O , адсорбовані в порах та каналах структури катодного матеріалу, потрапляють в електроліт, де дисоціюють. Відомо, що сіль LiBF_4 сольватує в розчині γ -бутирилактону (ГБЛ) з утворенням комплексів $[\text{Li}(\text{ГБЛ})_2]^+$ чи $[\text{Li}(\text{ГБЛ})_3]^+$, де ГБЛ – молекула $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ [193].

Густина γ -бутирилактону становить 1299 г/л , тобто в 1М розчині LiBF_4 $15\text{--}25\%$ молекул ГБЛ зв'язані в складі сольватаційних комплексів. Dodatkowo відбувається збагачення електроліту літєм у результаті розчинення анода при розряді модельного джерела струму. Таким чином, можна очікувати, що більшість молекул розчинника є зв'язаними з іонами Li^+ .

4.3 Кінетичні характеристики процесі розряду ЛДС з катодом на основі мезопористого маґеміту

Для отримання числових характеристик кінетики процесів розряду ЛДС з катодами на основі матеріалу зразка серії 0.3М відпаленого при температурі $200 \text{ }^\circ\text{C}$ використовували метод імпедансної спектроскопії. Розрядна крива, отримана при густині струму $0,1\text{С}$ є типовою для аналогічних умов розряду (4.9, а), що свідчить про повторюваний характер експерименту (рис. 4.21).

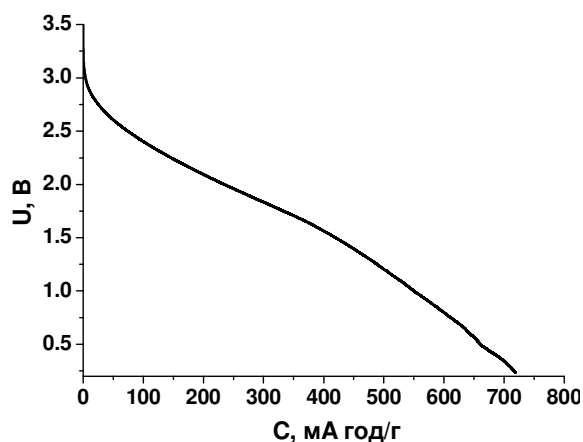


Рис.4.21 Розрядна крива для ЛДС з катодом основи зразка серії 0.3М відпаленого при $200 \text{ }^\circ\text{C}$, отримана при дослідженні методом імпедансної спектроскопії

Стадійність процесу проявляється в зміні ходу годографів імпедансу при збільшенні параметра x (рис. 4.22).

Для всього досліджуваного діапазону значень x годографи мають типовий вигляд, характерний для макетів ЛДС [194]. Діаграми Найквіста характеризуються наявністю високочастотного деформованого півкола, що передбачає перебіг фарадеєвських процесів в системі і низькочастотної прямої, яка описуватиме процеси дифузійного переносу заряду в катодному матеріалі.

Дифузійний імпеданс може бути зображений у формі імпедансу Варбурга Z_w як сума рівних між собою частотнезалежних дійсної та уявної компонент між якими існує фазовий зсув, близький до 45° :

$$Z_w(j\omega) = \sigma(j\omega)^{-1/2} = \lambda\omega^{-1/2}(1-j) \quad (4.7)$$

де σ – коефіцієнт Варбурга, ω – частота.

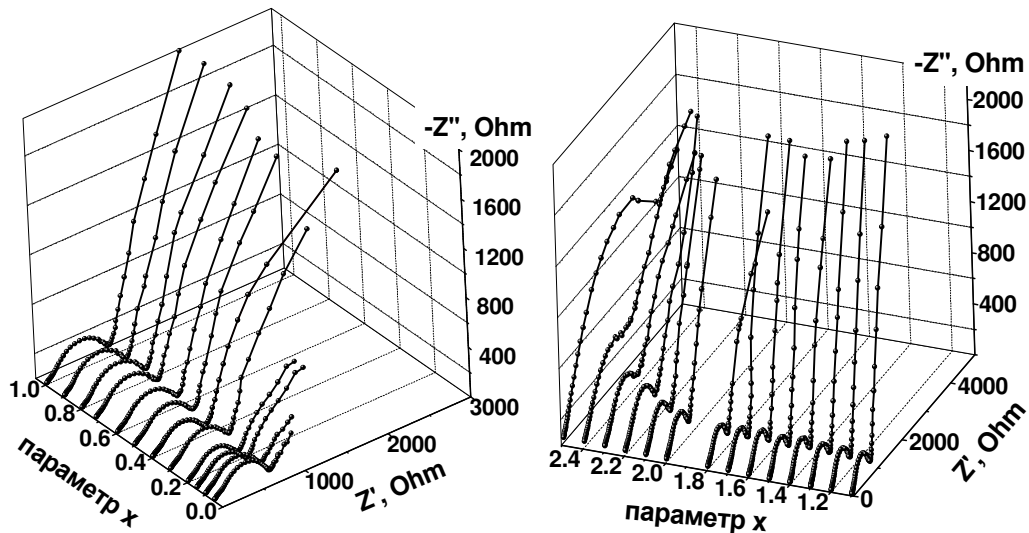


Рис. 4.22 Діаграми Найквіста, отримані для ЛДС з катодом на основі зразка серії 0.3М відпаленого при 200°C для різних значень параметра x

Величина коефіцієнта Варбурга розраховувалася за нахилом лінійної частини залежностей дійсної складової імпедансу $\text{Re}Z(\omega^{-1/2})$ (рис.4.23).

В області низьких частот інтеркаляція описується в термінах напівнескінченної дифузії, і коефіцієнт дифузії D_{Li} іонів Li^+ розраховується як [195]:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{Li} D_{Li}^{0.5}} \right), \quad (4.8)$$

де C_{Li} – концентрація іонів Li^+ , які були перенесені через електроліт і впроваджені в структуру катодного матеріалу чи знаходяться на його поверхні [$моль/см^3$], A – геометрична площа електрода, n – число елементарних зарядів, що перенесених одним іоном, F – стала Фарадея, T – абсолютна температура. Використовуючи отримані значення коефіцієнта Варбурга, розраховувався коефіцієнт дифузії іонів Li^+ в структуру катодного матеріалу на різних етапах процесу розряду (рис. 4.24). Виявлено, що впродовж усього розряду спостерігається перебіг двох кінетичних процесів, що підтверджує припущення про дифузію іонів Li^+ по поверхневих позиціях та вглиб кристалічної ґратки матеріалу. Іони Li^+ накопичуються на поверхні і мігрують вглиб ґратки, а їх місце займають наступні іони з електроліту. Заповнення каналів для значень $x \leq 0,4-0,5$ призводить до різкого зменшення коефіцієнта об'ємної дифузії (крива 1 на рис. 4.24) в діапазоні $10^{-10}-10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$. Водночас зменшується і коефіцієнт поверхневої (перколяційної) дифузії іонів Li^+ по поверхні ($10^{-10}-10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$) (крива 2 на рис. 4.24). Після заповнення поверхні при $x \approx 0,45$ спостерігається зменшення швидкості спаду кінетичних коефіцієнтів в діапазоні значень параметра $0,4 < x \leq 2,0-2,1$ з поступовим зменшенням різниці між ними (при $x=2$ значення обох коефіцієнтів дифузії близькі до $3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$). При $x > 2,0-2,1$ знову спостерігається

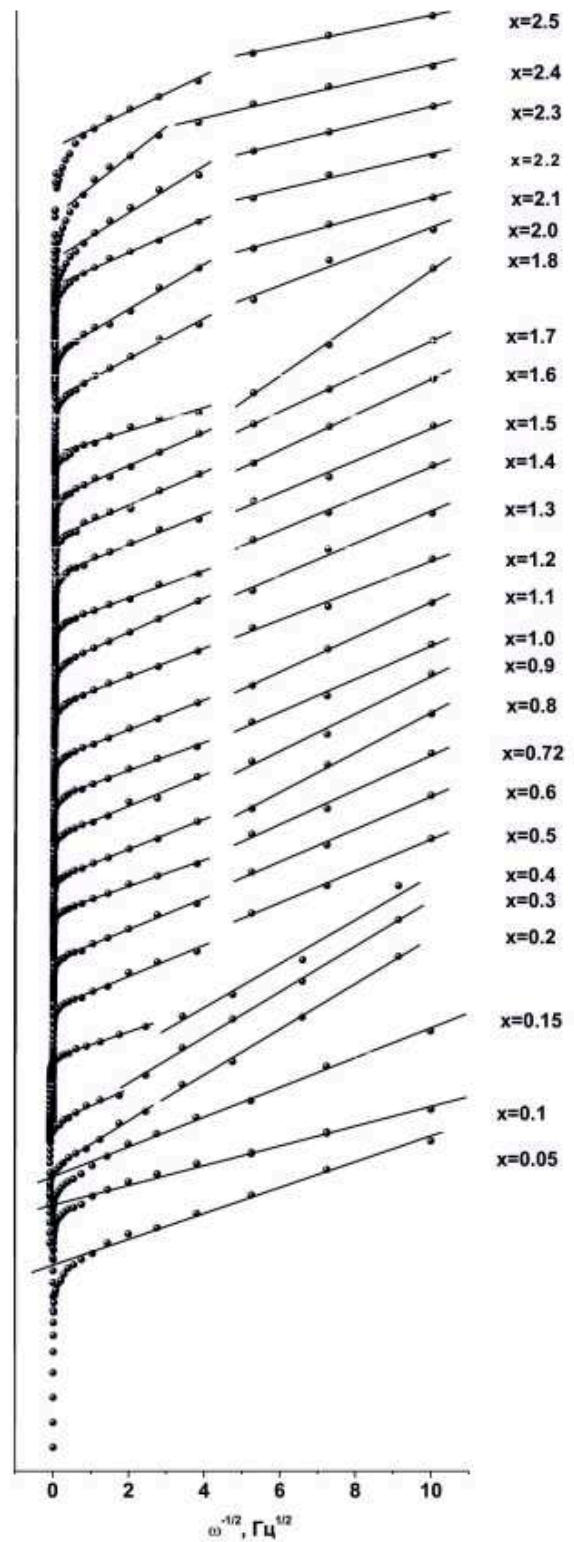


Рис. 4.23 Залежності ReZ від $\omega^{-1/2}$, для ЛДС з катодами на основі зразка 0.3М відпаленого при 200°C

швидкий спад коефіцієнтів як об'ємної так і перколяційної дифузії, що можна пояснити ефектами розкладу електроліту та формуванням на поверхні частинок катодного матеріалу острівців фази LiF та їх об'єднанням в плівку.

Отримані дані були використано при побудові електричних еквівалентних схем (ЕЕС) системи для різних діапазонів значень параметра x . Виявлено, що оптимальний збіг між експериментальними даними та результатами моделювання спостерігається при застосуванні схеми представленої на рис. 4.25, структурно близької до запропонованої авторами [195].

Схема являє собою суперпозицію моделей поляризованого електрода (ПЕ) модифікованої адсорбційної моделі (МАД) і включає в себе послідовно з'єднані опір R_0 , ланку R_1 - CPE_1 та ланку R_2 - CPE_1 - C . В цій схемі R_0 , відповідає опорю електроліту та, незначною мірою, підвідних контактів. R_0 мало змінюється в процесі розряду, варіюючи в межах 5-10 Ом. Ланка R_1 - CPE_1 відображає протікання одностадійної електрохімічної реакції на границі розділу електрод/електроліт. Елементи постійної фази CPE було використано для забезпечення гнучкості моделювання імпедансу для випадку, де ймовірним є прояв фрактальних властивостей системи в просторі частот. Встановлені при апроксимації експериментальних годографів параметри елементів еквівалентної схеми для різних значень параметра x узагальнено в табл.4.1.

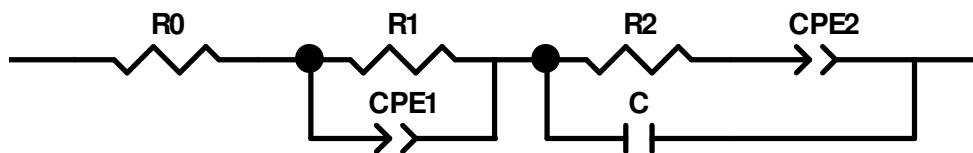


Рис. 4.25 Еквівалентні електричні схеми, використані для фітінга кривих Найквіста, отриманих для ЛДС з катодами на основі зразка серії 0.3М відпаленого при температурі 200 °С

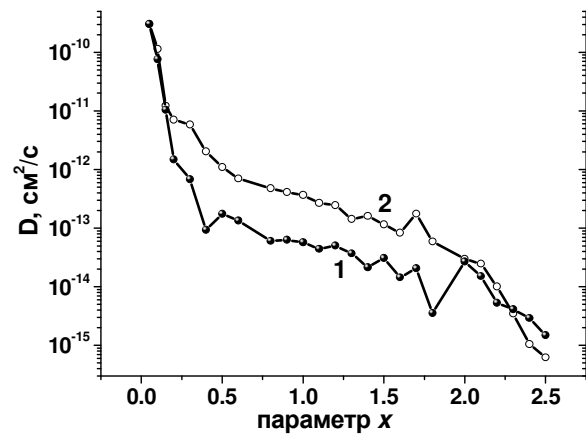


Рис. 4.24 Залежність коефіцієнта дифузії іонів Li^+ в катоді на основі зразка серії 0.3М значення параметра x

Таблиця 4.1.

Значення параметрів компонент ЕЕС, застосованих для опису діаграм Найквіста, отриманих при розряді ЛДС із катодом на основі зразка серії 0.3М відпаленого при температурі 200 °С

x	R ₁ , Ом	CPE _{1T} · 10 ⁶	CPE _{1P}	R ₂ , Ом	C ₂ , мФ	CPE _{2T} · 10 ⁵	CPE _{2P}
0,05	408	134	0,445	272	187	110	0,502
0,10	383	137	0,440	278	171	710	0,455
0,15	335	138	0,440	272	152	430	0,500
0,20	359	140	0,434	290	162	390	0,610
0,30	415	134	0,435	301	172	400	0,680
0,40	370	130	0,433	310	170	385	0,690
0,50	426	133	0,436	304	167	370	0,70
0,60	442	138	0,433	321	165	398	0,720
0,70	454	167	0,418	332	148	382	0,730
0,80	474	180	0,419	357	146	385	0,750
0,90	466	185	0,420	340	148	397	0,760
1,00	498	194	0,414	331	153	405	0,790
1,10	534	195	0,409	312	134	390	0,80
1,20	570	201	0,400	320	165	406	0,810
1,30	582	193	0,392	320	162	380	0,780
1,40	558	208	0,378	362	139	382	0,760
1,50	599	209	0,367	326	150	388	0,790
1,60	652	194	0,362	333	145	379	0,810
1,70	630	183	0,356	319	137	385	0,750
1,80	540	128	0,375	335	111	295	0,620
2,00	596	122	0,378	374	110	268	0,570
2,10	754	121	0,355	393	109	240	0,620
2,20	965	113	0,361	434	102	177	0,530
2,30	931	93	0,365	417	70	101	0,390
2,40	1100	73	0,377	286	36	47	0,300

Величина показника CPE_{iP} визначає фазове відхилення і, отже, тип модельованого процесу. В залежності від значення CPE_{iP}, CPE може моделювати властивості елементів частотно залежної розподіленої ємності С (при умові близькості CPE_{iP} до 1) та дифузійного імпедансу Варбурга W (при умові близькості CPE_{iP} до 0,5) [196]. R₁ має зміст опору перенесення заряду через подвійний електричний шар на межі розліду електрод/електроліт (рис. 4.26). Імпеданс елемента CPE визначався виразом $Z_{CPE} = \frac{1}{CPE_T} (j\omega)^{-CPE_P}$.

Можна стверджувати, що саме ця ланка моделює процес дифузії іонів Li^+ в катодному матеріалі після накопичення його на поверхні частинок. Відхилення значень CPE_1P від 0,5 пояснюється складністю морфології поверхні катодного матеріалу, його фрактальними властивостями. В цьому випадку закон Фіка не виконується, дифузію не можна вважати лінійною та напівнескінченною і класичний елемент Варбурга незастосовний. До значень $x \approx 0,5$ величина CPE_1P змінюється мало. Аналогічна ситуація спостерігається для параметра CPE_1T , який має зміст коефіцієнта Варбурга (рис.4.26).

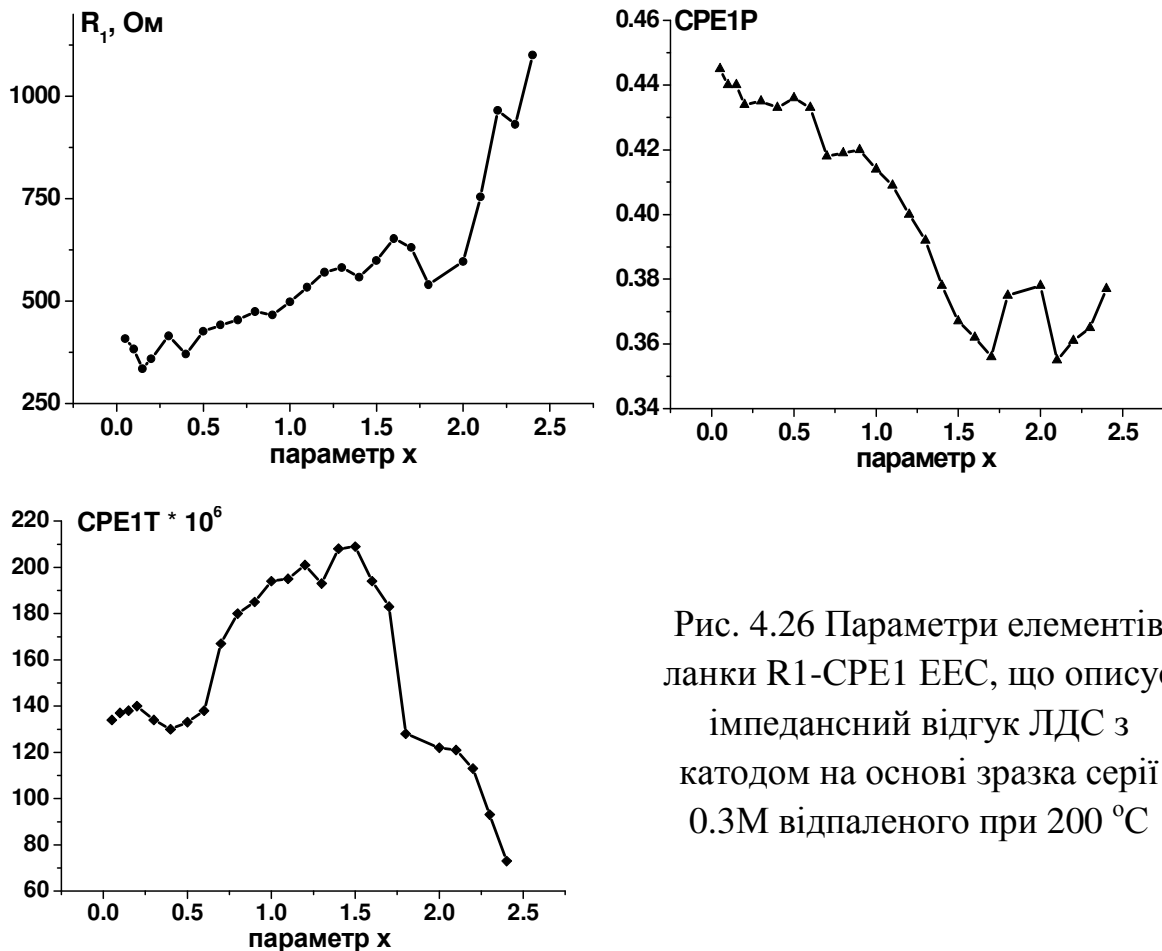


Рис. 4.26 Параметри елементів ланки $R_1\text{-CPE}_1$ ЕЕС, що описує імпедансний відгук ЛДС з катодом на основі зразка серії 0.3М відпаленого при 200°C

В свою чергу, ланка $R_2\text{-CPE}_2\text{-C}$ описує накопичення іонів Li^+ на поверхні катодного матеріалу та його дифузію по ній. В цьому випадку елемент C має зміст адсорбційної ємності, CPE_2 характеризує перколяційну поверхневу дифузію Li^+ , елемент R_2 характеризує процес переносу заряду при цьому (рис.4.27).

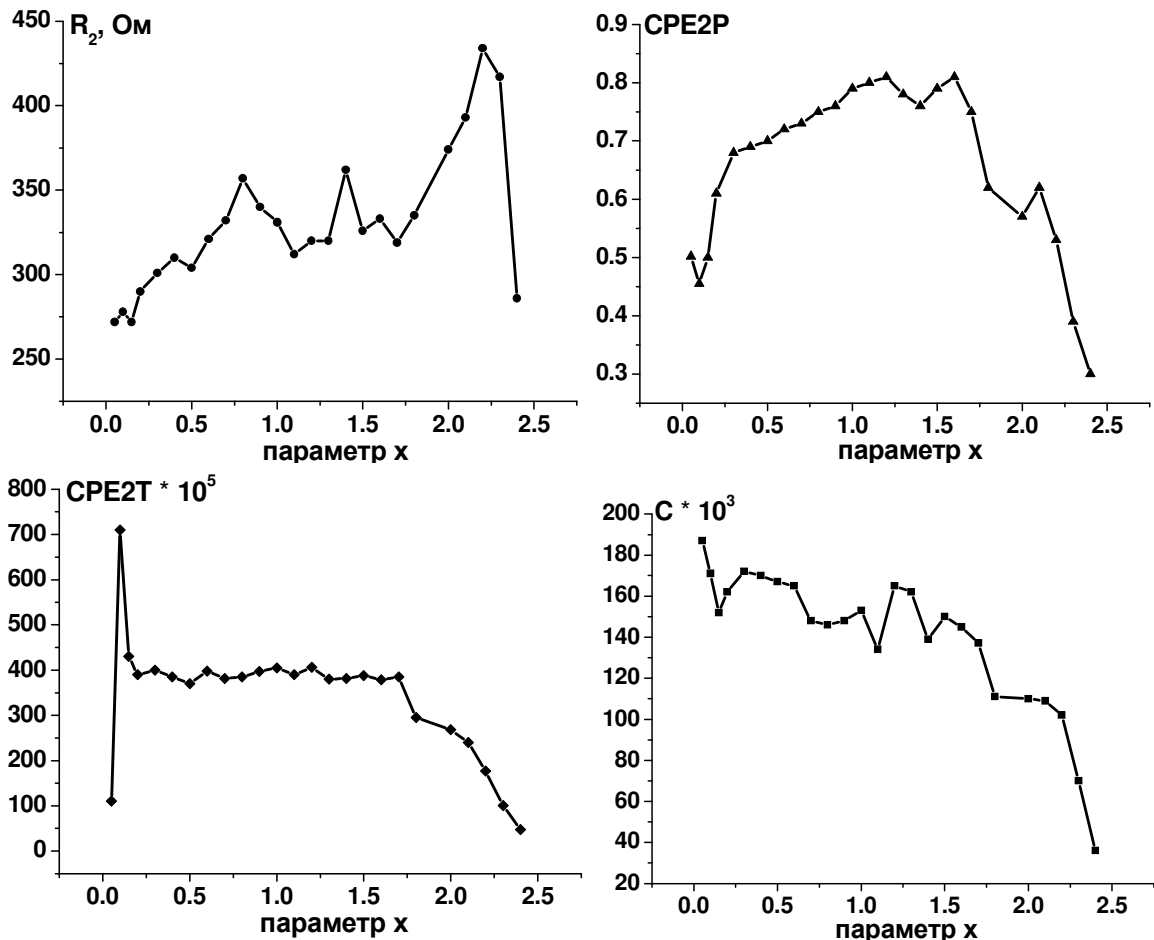


Рис. 4.27 Параметри елементів ланки R2-CPE2-C ЕЕС, що описує імпедансний відгук ЛДС з катодом на основі зразка серії 0.3М відпаленого при 200°C

4.4 Дослідження катодних матеріалів мезопористого магеміту методом циклічної вольтамперометрії

Необхідним продовженням досліджень викладених вище є встановлення кінетичних характеристик процесу інтеркаляції/деінтеркаляції іонів Li^+ для досліджуваних катодних матеріалів системи 1 відпалених при температурі 200 °C іншими методами, зокрема методом циклічної вольтамперометрії.

Так для оборотних процесів, контрольованих дифузією, потенціали піків вольтамперограм не залежать від швидкості розгортки потенціалу, а різниця потенціалів катодного і анодного піків дорівнює $\Delta E = 58/N$ (мВ), де N – число електронів, що переносяться, причому струми в піках лінійно залежать від кореня квадратного із швидкості розгортки потенціалу. Для необоротних процесів різниця потенціалів катодного і анодного піків є значно більшою, ніж для оборотних процесів, причому потенціали піків лінійно залежать від

логарифма швидкості розгортки потенціалу, а залежність струмів в піках від швидкості розгортки лінійна в координатах I ($S^{0.5}$). Потенціали піків адсорбційних процесів не залежать від швидкості розгортки потенціалу, а струми піків прямо пропорційні швидкості розгортки.

Проведені вольтамперометричні дослідження катодних матеріалів серій 0.3М та 0.5М в макетах ЛДС. Для випадку застосування однієї швидкості сканування ($S = 5$ мВ/с) вольтамперограми ЛДС з катодами на основі матеріалів серій 0.3М та 0.5М представлені на рис. 4.28.

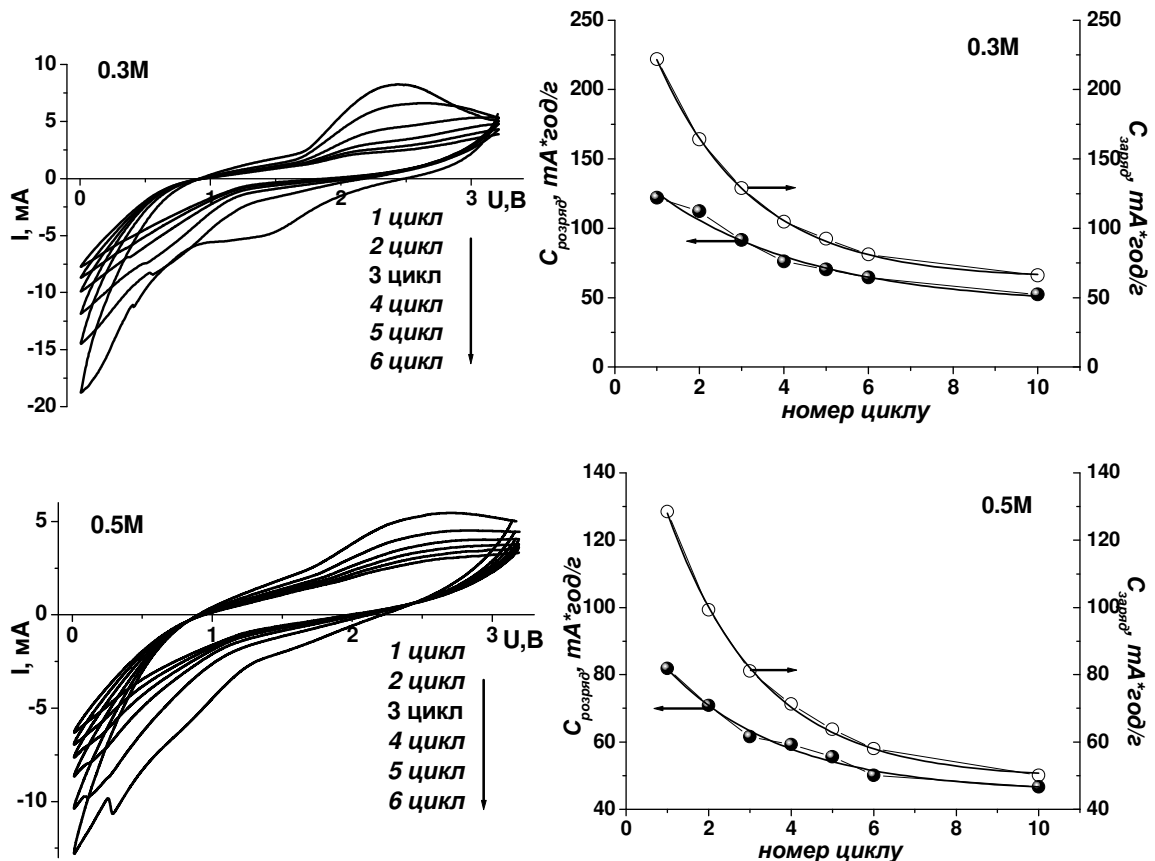


Рис. 4.28 Циклічні вольтамперограми для ЛДС з катодами на основі $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ серій 0,3М (а) та 0,5М(б) в діапазоні напруг [0 - 3,2 В] та відповідні залежності заряд/розрядної ємності від номера циклу

Криві першого циклу для обох систем характеризуються наявністю на катодній вітці двох слабо виражених максимумів в околі значень потенціалів 1,4-1,6 та 0,3-0,4 В відповідно. Із збільшенням кількості циклів спостерігається зменшення величини пікових струмів. Величини зарядної та розрядної питомих ємностей ЛДС спадають за законом, близьким до експонентційного для обох серій, причому з ростом номера циклу кулонівська ефективність зростає. Стабілізація розрядних ємностей для ЛДС на основі досліджу-

ваних матеріалів серій 0.3М і 0.5М відбувається для значень близько 66 та 45мА·год/г відповідно.

Як вже згадувалося, метод циклічної вольтамперометрії дозволяє визначати ступінь оборотності електрохімічного чи адсорбційного процесу за залежністю потенціалів і струмів піків від швидкості розгортки потенціалу. При малих швидкостях розгортки потенціалу метод дозволив отримати інформацію про коефіцієнт дифузії катіонів в матеріалі. Було застосовано модифіковане рівняння Ренделса-Шевчика:

$$i_p = 0.4463s^{1/2} \frac{z^{1/2} n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} c_0 D^{1/2}, \quad (4.9)$$

де i_p – густина пікового струму, s – швидкість розгортки потенціалу, n – число електронів, F – число Фарадея, R – газова стала, T – абсолютна температура, c_0 – початкова концентрація електроліту. У рівняння введено неернстівський зв'язок електродного потенціалу E з поверхневою концентрацією потенціаловизначальних частинок c_s шляхом множення теоретичного нахилу RT/nF ізотерми адсорбції $E(c_s)$ на емпіричний параметр z , розрахований з нахилу експериментальної залежності dE/dc_s .

Вихідні дані та результати розрахунків коефіцієнтів дифузії іонів літію в катодних матеріалах на основі магеміту серій 0.3М та 0.5М наведено узагальнено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2.

Вихідні дані та результати розрахунків коефіцієнтів дифузії Li^+ в катодних матеріалах на основі магеміту систем 0,3М250 та 0,5М250

Катодний матеріал	Швидкість сканування	Площа катоду	Концентрація Li^+	Піковий струм	Коефіцієнт дифузії Li^+	
	$s, \text{ mV/s}$				$S, \text{ cm}^2$	$C, \text{ моль/с м}^3$
0.3М	5	3,14	0,00302	$8,25 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$10^{-13} - 10^{-12}$
0.5М	5	3,14	0,00302	$5,46 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-13}$	–

Отримані значення коефіцієнтів дифузії Li^+ $D(\text{CV})$ становлять $2,1 \cdot 10^{-12}$ та $9,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{c}$ для макетів ЛДС з катодами на основі матеріалів 0.3М та 0.5М відповідно. Ці результати узгоджуються з даними про коефіцієнт дифузії $D(\text{IS})$, розрахованими для ЛДС з катодами на основі матеріалу серії 0.3М на базі аналізу даних імпедансної спектроскопії (рис.4.24), що є підтвердженням достовірності отриманих результатів.

Висновки до розділу 4

1 Здійснено дослідження електрохімічних властивостей отриманих матеріалів у протонних електролітах (KCl); максимальні значення зарядної та розрядної ємності ПЕШ, сформованого іонами K^+ на границі розділу частинки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / водний розчин 3,5М KCl складають близько 56 та 45 Ф/г відповідно при величині кулонівської ефективності 80,6% для потенціального вікна (-0,1 - -0,8) В (дані вольтамперометрії).

2 Для випадку гальваностатичного розряду (густина струму 0,1 А/г, електроліт водний 1М KCl) триелектродної комірки з електродом на основі мезопористого магеміту встановлено, що ємність першого циклу розряд/заряду становить 28.8 та 38.8 F/g відповідно і зберігається впродовж 10 циклів при величині кулонівської ефективності 74 %.

3 Апробовано синтезований матеріал в якості основи катодного матеріалу ЛДС (електроліт 1 М LiBF_4 у гамма-бутиролактоні). Встановлено, що для макетів ЛДС з катодами на основі зразків серій 0.3М та 0.5М ріст швидкості розряду в діапазоні 0.05С - 1С викликає зменшення максимальної питомої ємності від 775 та 890 мА·год/г до 280 та 360 мА·год/г, відповідно. Враховуючи дані структурно-адсорбційного аналізу, можна зробити висновок про залежність величини питомої ємності від питомої площі поверхні основи катодного матеріалу.

4 Встановлено, що з ростом швидкості розряду відмінність між значеннями питомої енергії для макетів ЛДС з катодами на основі матеріалів серій 0.3М та 0.5М зменшується, набуваючи для значення 1 С величини 180-200 Вт·год/кг, що відповідає реальним експлуатаційним умовам

5 Запропоновано модель роботи ЛДС з катодом на основі мезопористого магеміту, яка передбачає два етапи: перший етап процесу відповідає накопиченню літію на поверхні границі розділу катодний матеріал / електроліт в процесі розряду ЛДС, причому для значень ступенів впровадження $x \leq 0,4-0,5$ від ϵ оборотним; накопичення супроводжується перескоковою дифузією іонів по границі розділу. Другий етап відповідає дифузії іонів літію в канали кристалічної структури матеріалу, причому вже після 5-го циклу ефективність вилучення літію з ґратки різко зменшується, а після 20-го циклу працюють виключно поверхневі позиції іммобілізації іонів Li^+ в матеріалі.

6 Виходячи з параметрів спектрів, даних адсорбційної порометрії та результатів рентгенівського аналізу отримано оцінку товщини приповерхневого шару частинок катодного матеріалу, в якому в результатів інтеркаляції іонів Li^+ відбувається відновлення іонів Fe^{3+} до Fe^{2+} . Показано, що глибина проникнення Li^+ при інтеркаляції становить близько 0,5 нм (не перевищує

сталої ґратки маґеміту (0,83 нм)). Площа позиції, яка відповідає одному іммобілізованому на поверхні матеріалу йону літію становить $5,9 \text{ \AA}^2$.

7 Встановлено методом імпедансної спектроскопії, що при розряді ЛДС з катодом на основі мезопористого маґеміту впродовж усього процесу спостерігається перебіг двох кінетичних процесів, що відповідають дифузії іонів Li^+ по поверхневих позиціях та вглиб кристалічної ґратки матеріалу. Заповнення каналів для $x \leq 0,4$ призводить до різкого зменшення коефіцієнта об'ємної дифузії в діапазоні $10^{-10} - 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$. Водночас зменшується і коефіцієнт поверхневої перколяційної дифузії йонів Li^+ по поверхні ($10^{-10} - 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$). Після заповнення поверхні при $x \approx 0,4$ спостерігається зменшення швидкості обох процесів з паралельним спадом кінетичних коефіцієнтів для значень $0,4 < x \leq 2,0-2,1$ з поступовим зменшенням різниці між ними.

8 Для макетів ЛДС з катодами на основі матеріалів систем 0,3М та 0,5М отримано значення коефіцієнтів дифузії іонів Li^+ методом циклічної вольтамперометрії; отримані значення ($2,1 \cdot 10^{-12}$ та $9,2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$) корелюють з даними імпедансної спектроскопії.

ВИСНОВКИ

1. Проведено модифікацію цитратного золь-гель методу шляхом варіації співвідношення вмісту прекурсорів та температур відпалу, яка дозволила отримати нанодисперсний магеміт, що володіє мезопористою структурою з діаметром пор в діапазоні 3-7 нм та можливістю контролю розмірів ОКР в діапазоні 6-12 нм.
2. Завдяки детальному аналізу перебігу початкових етапів цитратного золь-гель синтезу нанодисперсного магеміту встановлено залежність типу домінуючого гідрокомплексу від значення рН реакційного середовища, яка дозволила визначити діапазон зміни рН, в яких формуються моноядерні бідентатні комплекси цитрату заліза ($\text{pH} < 3$) та тридентатні моноядерні іони ($\text{pH} > 6$).
3. Показано, що морфологія мезопористого магеміту залежить від молярної концентрації прекурсорів. Ріст молярної концентрації прекурсорів веде до збільшення розмірів ОКР частинок магеміту.
4. Дослідження морфології синтезованих матеріалів й розмірів наночастинок магеміту показали, що при збільшенні температури відпалу в діапазоні 125-175 °С спостерігається зменшення розмірів ОКР та збільшення питомої площі поверхні матеріалу, а при відпалі в діапазоні температур 175-250°С відбувається збільшення розмірів ОКР та зменшення питомої площі поверхні матеріалу. Це зумовлено конкуренцією процесів диспергування матеріалу при виділенні газоподібних продуктів реакції розкладання ксерогелю та спікання наночастинок.
5. Методом оптичної спектроскопії у видимому діапазоні встановлено зменшення ширини забороненої зони внаслідок збільшення дефектності приповерхневих областей наночастинок магеміту в порівнянні з їх об'ємом у результаті накопичення структурних дефектів на поверхні та формування енергетичних станів, які є нехарактерними для мікрокристалічного матеріалу, що підтверджується даними досліджень скануючого електронного мікроскопу та месбауерівської спектроскопії. Також виявлено вплив морфологічних характеристик на магнітну структуру, зокрема, на умови реалізації суперпарамагнітного стану.
6. При апробації синтезованих матеріалів в якості основи катодної компоненти ЛДС виявлено, що для макетів з катодами на основі зразків серій 0.3М та 0.5М максимальні значення питомої ємності розряду при величині струму 0.05С становлять 890 й 775 А·год/кг, так як за даними адсорбційної порометрії та Х-променевого аналізу для всіх зразків серії 0.3М питома площа поверхні є порівняно більшою, ніж для серії 0.5М. При збільшенні

густини струму до 1.0С питомі ємності для зразків серій 0.3М та 0.5М становлять 360 та 280 А·год/кг відповідно.

7. Показано, що при зростанні густини струму розряду, завдяки збільшенні носіїв струму на поверхні катодного матеріалу, що не встигають інтеркалювати в його структуру, відмінність між значеннями питомої енергії для макетів ЛДС з катодами на основі матеріалів серій 0.3М та 0.5М зменшується, набуваючи для значення 1С величини 170-200 Вт·год/кг, що відповідає реальним експлуатаційним умовам.

8. На основі результатів хронопотенціометрії та опису процесу розряду ізотермою адсорбції Фрумкіна, запропоновано модель роботи ЛДС з катодом на основі мезопористого магеміту, яка передбачає накопичення іонів Li^+ на поверхні границі розділу катодний матеріал/електроліт в процесі розряду та проникнення іонів Li^+ в канали кристалічної структури матеріалу.

9. Методом імпедансної спектроскопії встановлено, що при розряді ЛДС з катодом на основі мезопористого магеміту впродовж усього процесу спостерігається дифузія іонів Li^+ по поверхневих позиціях та вглиб кристалічної ґратки матеріалу. Заповнення каналів кристалічної структури для значення параметра впровадження $x \leq 0,4$ призводить до різкого зменшення коефіцієнта об'ємної дифузії в діапазоні $10^{-10} - 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$. Водночас зменшується і коефіцієнт перколяційної дифузії іонів Li^+ по поверхні ($10^{-10} - 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$). Подальший розряд ЛДС супроводжується монотонним зменшенням коефіцієнтів дифузії для значень $0,4 < x \leq 2,0 - 2,1$.

10. Виходячи з параметрів месбауерівських спектрів, даних адсорбційної порометрії та результатів X-променевого аналізу отримано оцінку товщини приповерхневого шару частинок катодного матеріалу, в якому в результаті інтеркаляції іонів Li^+ відбувається відновлення іонів $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Показано, що глибина проникнення Li^+ при інтеркаляції становить близько 0,5 нм (не перевищує сталої ґратки магеміту (0,83 нм)).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Cornell R.M. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses / [R.M. Cornell, U. Schwertmann] – W.: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. – 550 p.
2. Shannon R.D. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides / R.D. Shannon, Prewitt C.T. // *Acta Cryst.* – 1969. – V.25. – P.925-946.
3. Becker U. The electronic structure of hematite {001} surfaces: Applications to the interpretation of STM images and heterogeneous surface reactions / U. Becker, M.F.Jr. Hochella., E. Apra // *American Mineralogist.* – 1996. – V.81. – P. 1301-1314.
4. Gualtieri A.F. In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction / A.F. Gualtieri, P. Venturelli // *American Mineralogist.* – 1999. – V.84. – P. 895–904.
5. Growth and characterization of iron oxide nanocrystalline thin films via low-cost ultrasonic spray pyrolysis / [R.N. Goyal, A.K. Pandey, D. Kaur, A. Kumar] // *J. Nanosci Nanotechnol.* – 2009. – V.9. – P. 4692.
6. Stanjek H. The influence of aluminum on iron oxides. Part XVI: Hydroxyl and aluminum substitution in synthetic hematites / H. Stanjek, U. Schwertmann // *Clays and Clay Minerals.* – 1992. – V.40. – P. 347-354.
7. Interplay of surface conditions, particle size, stoichiometry, cell parameters and magnetism in synthetic hematite like materials / [M.-Z. Dang, D.G. Rancourt, J.E. Dutrizac et al.] // *Hyperfine Interactions.* – 1998. – V.117. – P.271-319.
8. Size-induced structural phase transitions and hyperfine properties of microcrystalline Fe₂O₃ / [P. Ayyub, M. Multani, M. Barma et al.] // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1988. – V.21. – P.2229-2245.
9. First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite / [G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, J. Hafner] // *Physical Review.* – 2004. – V.69. – P.165107–1-165107–12.
10. Morin F.J. Magnetic susceptibility of α-Fe₂O₃ and (α-Fe₂O₃ with added titanium) / F.J. Morin // *Phys. Rev. Lett.* – 1950. – V.78. – P.819.

11. Frandsen C. Spin Rotation in α -Fe₂O₃ Nanoparticles by Interparticle Interactions / C. Frandsen, S. Morup // *Physical Review Letters*. – 2005. – V.94. – P. 027202–1-027202–4.
12. Synthesis of Hematite (α -Fe₂O₃) Nanorods: Diameter-Size and Shape Effects on Their Applications in Magnetism, Lithium Ion Battery, and Gas Sensors / [C. Wu, P. Yin, X. Zhu et al.] // *J. Phys. Chem.* – 2006. – V.110. – P.17806-17812.
13. Dai J. Magnetic coupling induced increase in the blocking temperature of α -Fe₂O₃/nanoparticles / J. Dai, J.-Q. Wang, C. Sangregorio // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1983. – V.37, №1. – P.39–50.
14. Morup S. Magnetic hyperfine splitting in mössbauer spectra of microcrystal / S. Morup // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1983. – V.37, №1. – P. 39–50.
15. Waychunas G.A. Crystal Chemistry of Oxides and Oxyhydroxides / G.A. Waychunas // *Reviews in Mineralogy*. – 1991. – V.24 – P.11-68.
16. Glotch T.D. Mid-infrared reflectance spectra and optical constants of six ironoxide/oxyhydroxide phases / T.D. Glotch, G.R. Rossman, R. George // *Icarus*. – 2009. – V.204, №2. – P. 663-671.
17. Shin H.-S. A study on the structure of maghemite (γ -Fe₂O₃). I. Rietveld analysis of powder XRD patterns / H.-S. Shin, Y.H. Reference // *Journal of the Korean Ceramic Society*. – 1998. – V.35, №10. – P. 1113-1119.
18. Variable-temperature mossbauer spectroscopy of Nano-sized maghemite and Al-substituted maghemites / [G.M. Da Costa, E.De Grave, H. Bowen et al.] // *Clays and Clay Minerals*. – 1995. – V.43, №5. – P. 562-568.
19. Braun P.B. A Superstructure in Spinel / P.B. Braun // *Nature*. – 1952. – V. 170. – P. 1123.
20. Van Oosterhout G.W. A new superstructure in gamma-ferric oxide / G.W. Van Oosterhout C.J.M. Rooijmans // *Nature*. – 1958. – V.181 – P. 44.
21. Low Temperature Surface Spin-Glass Transition in α -Fe₂O₃ Nanoparticles / [B. Martinez, X. Obradors, Ll. Balcells et al.] // *Phy. Rev. Lett.* – 1998. – V.80, №1. – P.181.

22. Darezereshki E. One-step synthesis of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite / E. Darezereshki // *Materials Letters*. – 2011. – V.65. – P.642-645.
23. Tronc E. Mossbauer Investigation of the $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Transformation In Small Particles / E. Tronc, J.P. Jolivet, J. Livage // *Hyperfine Interactions*. – 1990. – V.54. – P. 737-740.
24. Jeng H.-T. Charge-orbital ordering in low-temperature structures of magnetite: GGA+U investigations. / H.-T. Jeng, G. Y. Guo, D. J. Huang // *Physical Review*. – 2006. – V.74. – P. 195115–1-195115–10.
25. Quirk Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids / [P.S. Sidhu, R.J. Gilkes, R.M. Cornell et al.] // *Clays and Clay Minerals*. – 1981. – V.29, №4. – P. 269-276.
26. Sol–gel mediated synthesis of Fe_2O_3 nanorods / [K. Woo, H.J. Lee, J.P. Ahn, Y.S. Park] // *Advanced Materials*. – 2003. – V.15, №20. – P. 1761-1764.
27. Bandic Z.Z. Advances in Magnetic Data Storage Technologies / Z.Z. Bandic, R.H. Victora // *IEEE*. – 2008. – V.96, №11. – P. 1749-1753.
28. Preparation of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Hyperthermia of Cancer in a $\text{FeCl}_2\text{-NaNO}_3\text{-NaOH}$ Aqueous System / [Z. Li, M. Kawashita, N. Araki et al.] // *J. Biomater Appl March*. – 2011. – V.25. – P. 643-661.
29. Chemically prepared magnetic nanoparticles / [M.A. Willard, L.K. Kurihara, E.E. Carpenter et al.] // *Inter. Maters. Rev*. – 2004. – V.49, №3. – P. 125-170.
30. Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route / [D. Thapa, V.R. Palkar, M.B. Kurup, S.K. Malik] // *Mater. Lett*. – 2004. – V.58, №22-23. – P. 2692-2694.
31. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media / R. Massart // *IEEE Trans. Magn*. – 1981. – V.17. – P. 1247-1248.
32. Fauconnier N. Adsorption of gluconic and citric acids on maghemite particles in aqueous medium / N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, J.N Pons // *Prog. Colloid Polym. Sci*. – 1996. – V.100. – P. 212-216.

33. Synthesis of aqueous magnetic liquids by surface complexation of maghemite nanoparticles / [N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, J.N Pons] // *J. Mol. Liq.* – 1999. – V.83. – P. 233-242.
34. Thiolation of maghemite nanoparticles by dimercaptosuccinic acid / [N. Fauconnier, J.N Pons A., J. Roger, Bee. J.] // *Colloid Interf. Sci.* – 1997. – V.194, №2. – P. 427-433.
35. Phosphorylcholine coating of iron oxide nanoparticles / [B. Denizot, G. Tanguy, F.J. Hindre et al.] // *Colloid Interf. Sci.* – 1999. – V.209, №1. – P. 66-71.
36. Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: A parametric study / [L. Babes, B. Denizot, G. Tanguy et al.] // *J. Colloid Interf. Sci.* – 1999. – V.212, №2. – P.474-482.
37. Transformation of ferric hydroxide into spinel by Fe(II) adsorption / [E. Tronc, P. Belleville, J.-P. Jolivet, J. Livage]//*Langmuir.*–1992. – V.8. – P. 313-319.
38. Size tailoring of magnetite particles formed by aqueous precipitation: An example of thermodynamic stability of nanometric oxide particles / [L. Vaysières, C. Chanéac, E. Tronc, J.-P. Jolivet] // *J. Colloid Interf. Sci.* – 1998.– V.205, №2. – P. 205-212.
39. Synthesis, properties and biomedical applications of magnetic nanoparticles / [P. Tartaj, M.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer et al.] – Amsterdam: *Handbook of Magnetic Materials*, 2006. – 403 p.
40. Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Particles / [Y.S. Kang, S. Risbud, J.F. Rabolt, P. Stroeve] // *Chem. Mater.* – 1996. – V.8, №9. – P. 2209-2211.
41. Magnetic Properties of Ultrafine Magnetite Particles and their Slurries Prepared via In-situ Precipitation / [J. Lee, T. Isobe, M. Lee Senna et al.] // *Colloids Surf. A.* – 1996. – V.109. – P. 121-127.
42. Bee A. Synthesis of Very Fine Maghemite Particles / A. Bee, R. Massart, S. Neveu // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1995. – V.149. – P. 6-9.
43. Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles and Applications in the Removal Heavy Metals from Industrial Wastewater / [Z.

Cheng, A.L. Kuan Tan, Y. Tao et. al.] // International Journal of Photoenergy. – 2012. – V.2012. – P. 1-9.

44. Structural and magnetic properties of nanoscale iron oxide particles synthesized in the presence of dextran or polyvinyl alcohol / [H. Pardoe, W. Chuanusorn, T.G. St. Pierre, J. Dobson] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2001. – V.225, №1-2. – P. 41-46.

45. Park J. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals / J. Park, K. An, Y. Hwang // Nat. Mater. – 2004. – V.3. – P. 891-895.

46. Redl F.X. Magnetic, electronic, and structural characterization of nonstoichiometric iron oxides at the nanoscale / F.X. Redl, C.T. Black, G.C. Papaefthymiou // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V.126, №44. – P. 14583–14599.

47. Rockenberger J. A New Nonhydrolytic Single-Precursor Approach to Surfactant-Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides / J. Rockenberger, E.C. Scher, A.P. Alivisatos // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – V.121. – P. 11595-11596.

48. Farrell D. Preparation and characterization of monodisperse Fe nanoparticles / D. Farrell, S.A. Majetich, J.P. Wilcoxon / J. Phys. Chem. B. – 2003. – V.107, №40. — P. 11022-11030.

49. Jana N.R. Size- and shape-controlled magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) oxide nanocrystals via a simple and general approach / N.R. Jana, Y. Chen, X. Peng // Chem. Mater. – 2004. – V.16, №20. – P. 3931-3935.

50. Ligand Effects on the Growth and Digestion of Co Nanocrystals / [A.C.S. Samia, K. Hyzer, Q.J. Jin et. al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V.127, №12. – P. 4126-4127.

51. One-nanometer-scale size-controlled synthesis of monodisperse magnetic iron oxide nanoparticles / [J. Park, E. Lee, N.M. Hwang et. al.] // Angew.Chem. Int. Ed. – 2005. – V.44, №19. – P. 2872-2877.

52. Hyeon T. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process / T. Hyeon, S.S. Lee, J. Park // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V.123, №51. – P. 12798-12801.

53. Li Z. Preparation of Water-Soluble Magnetite Nanocrystals from Hydrated Ferric Salts in 2-Pyrrolidone: Mechanism Leading to Fe_3O_4 / Z. Li, Q. Sun, M. Gao // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V.44, №1. – P. 123-126.
54. Superparamagnetic maghemite nanoparticles from solid-state synthesis – Their functionalization towards peroral MRI contrast agent and magnetic carrier for trypsin immobilization / [K. Kluchova, R. Zboril, J. Tucek, M. Pecova] // *Biomaterials.* – 2009. – V. 30, №15. P. 2855-2863.
55. Acarbas O. Preparation of Iron Oxide Nanoparticles by Microwave Synthesis and Their Characterization / O. Acarbas, M. Ozenbas // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* – 2008. – V.8, №2. – P. 655-659.
56. A general strategy for nanocrystal synthesis / [X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y Li] // *Nature.* – 2005. – V. 437. – P. 121-124.
57. Deng H. Monodisperse Magnetic Single-Crystal Ferrite Microspheres / H. Deng, X. Li, Q. Peng // *Angewandte Chemie.* – 2005. – V.117, №18. – P. 2842-2845.
58. Saric A. Effects of urotropin on the chemical and microstructural properties of Fe-oxide powders prepared by the hydrolysis of aqueous FeCl_3 solutions / A. Saric, K. Nomura, S. Popovic // *Mater. Chem. Phys.* – 1998. – V.52, №3. – P. 214-220.
59. Sahu K.K. Microstructural and magnetic studies on hydrothermally prepared hematite / K.K. Sahu, C. Rath, N.C. Mishra // *J. Colloid Interf. Sci.* – 1997. – V.185, №2. – P. 402-410.
60. Li Y. Hydrothermal synthesis of ultrafine α - Fe_2O_3 and Fe_3O_4 powders / Y. Li, H. Liao, Y. Qian // *Mat. Res. Bull.* – 1998. – V.33, P. 841-844.
61. Lin M.M. Iron oxide –based nanomagnets in nano medicine: Fabrication and applications / M.M. Lin, H. Kim, M. Mohammad // *Nano Reviews.* – 2010. – V.1. – P. 1-17.
62. Size control of magnetite nanoparticles in hydrothermal synthesis by coexistence of lactate and sulfate ions. / [M. Naoya, T. Iwasaki, S. Watano et al.] // *Current App. Phys.* – 2010. – V.10. – P. 801-806.

63. Hydrothermal synthesis of large maghemite nanoparticles: influence of the pH on the particle size / [O. Horner, S. Neveu, S. de Montredon et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2009. – V.11, №5. – P. 1247-1250.
64. Facile hydrothermal synthesis of iron oxide nanoparticles with tunable magnetic properties / [G. Song, S. Xiangyang, S. Kai et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V.113. – P. 13593-13599.
65. Systematic study on the growth of the aligned arrays of α -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanowires by a Vapor-Solid Process / [Y.L. Chueh, M.W. Lai, J.Q. Liang et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2006. – V.16, №17. – P. 2243-2251.
66. Synthesis and Characterization of Single Crystal α -Fe₂O₃ Nanobelts / H. Wang, X. Zhang, B. Liu et al.] // *Chemistry Letters*. – 2005. – V.34, №2. – P.184-185.
67. Solvothermal Synthesis and Characterization of Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ Nanoplates / [J. Lu, X. Jiao, D. Chen, W. Li] // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V.113. – P. 4012-4017.
68. Hematite nanochain networks: Simple synthesis, magnetic properties, and surface wettability / [H.B. Lu, L. Liao, J.C. Li et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V.92, №9. – P. 093102–1-093102–3.
69. Process Map for the Hydrothermal Synthesis of α -Fe₂O₃ Nanorods / [T.P. Almeida, M. Fay, Y. Zhu, D. Paul] // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V.113. – P. 18689-18698.
70. α -Fe₂O₃ Nanorings Prepared by a Microwave-Assisted Hydrothermal Process and Their Sensing Properties / [X. Hu, J.C. Yu, J. Gong et al.] // *Adv. Mater.* – 2007. – V.19. – P. 2324-2329.
71. Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles / [T.J. Daou, G. Pourroy, S. Begin-Colin et al.] // *Chem. Mater.* – 2006. – V.18. – P. 4399-4404.
72. A facile two-step hydrothermal route for the synthesis of γ -Fe₂O₃ nanocrystals and their magnetic properties / [H. Zhu, D. Yang, L. Zhu et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2007. – V.42. – P. 9205-9209.

73. pH-Induced simultaneous synthesis and self-assembly of 3D layered β -FeOOH nanorods / [X.-L. Fang, Y. Li, C. Cheng et al.] // *Langmuir*. – 2010. – V.26, №4. – P. 2745-2750.
74. Selective synthesis of α -FeOOH and α -Fe₂O₃ nanorods via a temperature controlled process / [Y. Dong, H. Yang, R. Rao, A. Zhang et al.] // *J. Nanoscience and Technology*. – 2009. – V.9, №8. – P. 4774-4779.
75. Cao S.-W. Hierarchically Nanostructured Magnetic Hollow Spheres of Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃: Preparation and Potential Application in Drug Delivery / S.-W. Cao, Y.-J. Zhu, M.-Y. Ma // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – V.112. – P. 1851-1856.
76. Synthesis and Magnetic Properties of Maghemite (γ -Fe₂O₃) Short-Nanotubes / [W. Wu, X.H. Xiao, S.F. Zhang et al.] // *Nanoscale Res Lett*. – 2010. – V.5, №9. – P. 1474-1479.
77. Mitov I. Comparative Study of the Mechanochemical Activation of Magnetite (Fe₃O₄) and Maghemite (γ -Fe₂O₃) / I. Mitov, Z. Cherkezova-Zheleva, V. Mitrov // *Phys. Status Solidi. A*. – 1997. – V.161, №2. – P. 475-482.
78. Controllable Synthesis and Magnetism of Iron Oxides Nanorings / [B. Liv, Y. Xu, Q. Gao et al.] // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2010. – V.10. – P. 1-12.
79. Burukhin A. Hydrothermal synthesis of mesoporous iron oxide powders / A. Burukhin, B. Churagulov, N. Oleynikov, V. Knot'ko // *Proceeding Joint Sixth International Symposium on Hydrothermal Reactions and Fourth Conference on Solvo-Thermal Reactions*. – Kochi; Japan, 25–28 July, 2001. – P. 1-4.
80. Hydrothermal Treatment of Electrochemically Synthesised Nanocrystalline Magnetic Iron Oxide Powder / [Lj. Vulićević, N. Ivanović, A. Maričić, et al.] // *Science of Sintering*. – 2007. – V.39, №1. – P. 85-91.
81. Sreeja V. Microwave–hydrothermal synthesis of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and their magnetic properties / V. Sreeja, P.A. Joy // *Materials Research Bulletin*. – 2007. – V.42. – P. 1570-1576.

82. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves / [K.J. Rao, B. Vaidhyathan, M. Ganguli, P.A. Ramakrishnan] // Chem. Mater. – 1999. – V.11, №4. – P. 882-895.
83. Komarneni S. Nanophase materials by a novel microwave-hydrothermal process / S. Komarneni, H. Katsuki // Pure Appl. Chem. – 2002. – V.74, №9. – P. 1537-1543.
84. Hydrothermal Novel Synthesis of Neck-structured Hyperthermia-suitable Magnetic (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Nanoparticles / [M.S. Islamac, J. Kurawakia, Y. Kusumotoa et al.] // J. Sci. Res. – 2012. – V.4, №1. – P. 99-107.
85. Dawy M. Synthesis, Characterization and Electrical Properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticle / M. Dawy, S.K. El-Mahy, E.A. El Aziz // Australian Journal of Basic and Applied Sciences. – 2012. – V.6, №4. – P. 55-62.
86. Makovec D. The synthesis of spinel–ferrite nanoparticles using precipitation in microemulsions for ferrofluid applications / D. Makovec, A. Kosak // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2005. – V.289. – P. 32-35.
87. Nano emulsions / [C. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla et al.] // Curr. Opin. Colloid Interf. Sci. – 2005. – V.10, №3-4. – P. 102-110.
88. An environment-friendly microemulsion approach to $\alpha\text{-FeOOH}$ nanorods at room temperature / [F. Geng, Z. Zhao, H. Cong et al.] // Materials Research Bulletin. – 2006. – V.41, №12. – P. 2238-2243.
89. Vidal-Vidal J. Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method. / J. Vidal-Vidal, J. Rivas, M.A. Lo´pez-Quintela // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2006. – V.288, №1-3. – P. 44-51.
90. Петрова А.Е. Синтез і характеристика мезопористих наночастинок магеміту / А.Е. Петрова, Чеканова Е.А // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – Т.1, №45, – С. 70-73.
91. Large-scale synthesis of uniform and crystalline magnetite nanoparticles using reverse micelles as nanoreactors under reflux conditions / [Y. Lee, J. Lee, C.J. Bae et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2005. – V.15, №3. – P. 503-509.

92. Sun S. Size-controlled synthesis of magnetite nano- particles / S. Sun, H. Zeng // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V.124. – P. 8204-8205.
93. Sugimoto T. Preparation of monodisperse pseudocubic α -Fe₂O₃ particles from condensed ferric hydroxide gel / T. Sugimoto, K. Sakata // *J. Colloid Interf. Sci.* – 1992. V.152. – P. 587-590.
94. Sugimoto T. Formation mechanism of monodisperse pseudocubic α -Fe₂O₃ particles from condensed ferric hydroxide gel / T. Sugimoto, K.J. Sakata, A. Muramatsu // *Colloid Interf. Sci.* – 1993. –V.159, №2. – P. 372-382.
95. Surface effects in nanoparticles: application to maghemite γ -Fe₂O₃ / [H. Kachkachi, A. Ezzir, M. Nogu`es, E. Tronc] // *J. Magn. Mat.* – 2000. – V.221. – P. 1-9.
96. Restrepo J. Magnetic properties of maghemite nanoparticl a heisenberg – monte carlo study / J. Restrepo, Y. Labaye, J. M. Greneche // *Revista de la Sociedad Colombiana de Física.* – 2006. – V.38, №4. – P. 1559-1562.
97. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries / [P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon et al.] // *Nature.* – 2000. – V.407. – P. 496-499.
98. Nanostructured reduced graphene Oxide/Fe₂O₃ composite as a high-performance anode material for lithium ion batteries / [X.J. Zhu, Y.W. Zhu, S. Murali et al.] // *Acs Nano.* – 2011. – V.5. – P. 3333-3338.
99. Top-down fabrication of alpha-Fe₂O₃ single-crystal nanodiscs and microparticles with tunable porosity for largely improved lithium storage properties / [J.S. Chen, T. Zhu, X.H. Yang et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V.132. – P. 13162-13164.
100. Thackeray M.M. Structural Characterization Of The Lithiated Iron Oxides Li_xFe₃O₄ and Li_xFeO₃ (0<x<2) / M.M. Thackeray, W.I.F. David, J.B. Goodenough // *Mat. Res. Bul.* – 1982. – V.17. – P. 785-793.
101. γ -Fe₂O₃ : Hydrothermal Synthesis, Magnetic and Electrochemical Properties / [J. Ma, J. Lian, X. Duan et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V.114. – P. 10671-10676.

102. α -Fe₂O₃ Nanotubes in Gas Sensor and Lithium-Ion Battery Applications / [J. Chen, L. Xu, W. Li, X. Gou] // *Advanced Materials*. – 2005. – V.5, №17. – P.582-586.
103. Morimoto H. Electrochemical Properties of Iron Oxides as High-Capacity Negative Electrodes for Lithium Secondary Batteries / H. Morimoto, H. Watanabe, S. Tobishima // *Electrochemistry*. – 2010. – V.78, №5. –P. 339-341.
104. Hibino M. Reversible and Rapid Discharge–Charge Performance of γ -Fe₂O₃ Prepared by Aqueous Solution Method as the Cathode for Lithium-Ion Battery / M. Hibino, J. Terashima, T. Yao // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2007. – V.154, №12. – P. A1107-A1111.
105. Structural and electrochemical study of lithium insertion into gamma-Fe₂O₃ / [M. Pernet, P. Strobel, B. Bonnet et al.] // *Solid State Ionics*. – 1993. – V.66. – P. 259-265.
106. Nano-sized γ -Fe₂O₃ as lithium battery cathode / [S. Kanzaki, T. Inada, T. Matsumura et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2005. – V.146. – P. 323-326.
107. Guo P. Electrochemical performance of graphene nanosheets as anode material for lithium-ion batteries / P. Guo, H.H. Song, X.H. Chen // *Electrochem Commun*. – 2009. – V.11, №6. – P. 1320-1324.
108. Synthesis and electrochemical performance of reduced graphene oxide/maghemite composite anode for lithium ion batteries / [T. Kim, A. Magasinski, K. Jacob et al.] // *Carbon*. – 2013. – V.52. – P. 56-64.
109. Graphene-encapsulated hollow Fe₂O₃ nanoparticle aggregates as a high-performance anode material for lithium ion batteries / [D. Chen, G. Ji, Y. Ma et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2011. – V.3, №8. – P3078-3083.
110. Branched Co₃O₄/Fe₂O₃ Nanowires as High Capacity Lithium-ion Battery Anodes / [H. Wu, M. Xu, Y. Wang, G. Zheng] // *Nano Research*. – 2013. – V.6, №3. – P. 167-173.
111. Shivakumara S. Synthesis and Characterization of Porous Flowerlike α -Fe₂O₃ Nanostructures for Supercapacitor Application / S. Shivakumara, T.R.

- Penki, N. Munichandraiah // ECS Electrochemistry Letters. – 2013. – V.2, №7. – P. 60-62.
112. Concentration-dependent electrochemical supercapacitive performance of Fe_2O_3 / [B.J. Lokhande, R.C. Ambare, R.S. Mane, S.R. Bharadwaj] // Current Applied Physics. – 2013. – V.13. – P. 985-989.
113. Zhao X. A novel hybrid supercapacitor with a carbon nanotube cathode and an iron oxide/carbon nanotube composite anode / X. Zhao, C. Johnston, P.S. Grant // J. Mater. Chem. – 2009. – V.19. – P. 8755-8760.
114. Hydrothermal Synthesis of Hematite Nanoparticles and Their Electrochemical Properties / [M. Zhu, Y. Wang, D. Meng et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2012. – V.116. – P. 16276-16285.
115. Ladd M. Structure Determination by X-ray Crystallography / M. Ladd, R. Palmer. – N. Y.: Kluwer Academic/Plenum, 2003. – 819 p.
116. Химические применения мессбауеровской спектроскопии / [под ред. В. И. Гольданского]. – М. : Мир, 1970. – 503 с.
117. Новаковский М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений / М.С. Новаковский. – Х: издательство харьковского университета, 1972 – 14 с.
118. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 469 с.
119. Bard A.J. Electrochemical methods. Fundamentals and applications / A.J. Bard, L.R. Faulkner. – N.Y.: John Wiley & Sons, 2001. – 850 p.
120. Tsakalagos T. Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Applications / T. Tsakalagos, I.A. Ovid'ko, A.K. Vasudevan // NATO Science Series. – 2003. – V.128. – P. 520-529.
121. McMichael R.D. Magnetocaloric effect in superparamagnets / R.D. McMichael, R.D. Shull, L.J. Swartzendruber // J. Magn. Mater. – 1992. – V.111, №1-2. – P. 29-33.
122. Sun S. Magnetic Properties of Fine Particles / S. Sun, J.L. Dorman, D. Fiorani. – Amsterdam: North-Holland, 1992. – 430 p.

123. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine / [Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson] // *J. Phys. D Appl. Phys.* – 2003. – V.36. – P. 167-181.
124. Bonnemain B. Superparamagnetic agents in magnetic resonance imaging: Physicochemical characteristics and clinical applications – a review / B. Bonnemain // *J. Drug Target.* – 1998. V.6. – P. 167-174.
125. The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles / [P. Li, D. Miser, S. Rabiei et al.] // *J. Appl. Catal. B: Environ.* – 2003. – V.43. – P. 151-162.
126. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides / [P. Baldrian, V. Merhautová, J. Gabriel et al.] // *J. Appl. Catal. B: Environ.* – 2006. – V.66, №3-4. – P.258-264.
127. Photocatalytic degradation of o-cresol sensitized by iron–titania binary photocatalysts / [B. Pal, T. Hata, K. Goto, G. Nogami] // *J. Molecular Catal. A: Chem.* – 2001. – V.169, №1-2. – P. 147-155.
128. Gupta A.K. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications / A.K. Gupta, M. Gupta // *J. Biomaterials.* – 2005. – V.26, №18. P. 3995-4021.
129. Sadeghi M. Synthesis of maghemite nano-particles and its application as radionuclidic adsorbant to purify ¹⁰⁹Cd radionuclide / M. Sadeghi, P. Sarabadani, H. Karami // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.* – 2010. – V.283, №2. – P. 297-303.
130. Raj K. Commercial applications of ferrofluids / K. Raj, R. Moskovitz // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1990. – V.85. – P. 233-245.
131. Iron oxide-based nanotube arrays derived from sacrificial template-accelerated hydrolysis: Large-area design and reversible lithium storage / [J. Liu, Y. Li, H. Fan et al.] // *Chem. Mater.* – 2010. – V.22. – P. 212-217.
132. Wei W. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies / W. Wei, H. Quanguo, J. Changzhong // *Nanoscale Res Lett.* – 2008. – V.3, №11. – P. 397–415.

133. Controlling Microstructural Evolution in Pechini Gels through the Interplay between Precursor Complexation, Step-Growth Polymerization, and Template Confinement / [S.G. Rudisill, N.M. Hein, D. Terzic, A. Stein] // *Chem. Mater.* – 2013. – V.25, №5. P. 745-753.
134. Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles dispersed in mesoporous aluminum oxide or silicon oxide / [T.P. Braga, A.N. Pinheiro, W.T. Herrera et. al.] // *J. Materials Science.* – 2011. V.46, №3. – P. 766-773.
135. Flynn C.M. Hydrolysis of Inorganic Iron Salts / C.M. Flynn // *Chem. Rev.* – 1984. – V.84. – P. 31-41.
136. Helm L. Inorganic and Bioinorganic Solvent Exchange Mechanisms / L. Helm, A.E. Merbach // *Chemical Reviews.* – 2005. – V.105. – P. 1923-1959.
137. Martin R.L. Hydrolysis of Ferric Ion in Water and Conformational Equilibrium / R.L.Martin, P.J. Hay, L.R. Pratt // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V.102. – P. 3565-3573.
138. Ohtaki H. Structure and dynamics of hydrated ions / H. Ohtaki, T. Radnai // *Chem. Rev.* – 1993. – V. 93. – P. 1157-1204.
139. Sham T.K. Structure and dynamic behavior of transition-metal ions in aqueous solution: an EXAFS study of electron-exchange reactions / T.K. Sham, J.B. Hastings, M.L. Perlman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1980. – V.102, №18. – P. 5904-5906.
140. Martin R.L. Hydrolysis of Ferric Ion in Water and Conformational Equilibrium / R.L. Martin, P.J. Hay, L.R. Pratt // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V.102. – P. 3565-3573.
141. Dousma. J. Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions. I. Model for hydrolysis and precipitation from Fe(III) nitrate solutions / J. Dousma, P.L. De Bruyn // *J. Colloid Interface Sci.* – 1976. – V.56. – P. 527-539.
142. Baes C.F.Jr. The Hydrolysis of Cations / C.F.Jr. Baes, R.E. Mesmer. – N. Y.: Wiley Interscience, 1976. – 237 p.

143. The influence of sulfate ions on the formation of iron(III) oxides / [J. Dousma, D. Ottelander, D. Bruyn, P.L.J. Znoorg] // Nucl. Chem. – 1979. – V.41. – P. 1565-1568.
144. Hsu P.H. Ageing Of Hydrolysed Iron (III) Solutions / P.H. Hsu, S.E. Ragone // Journal of Soil Science. – 1972. – V.23, №1. – P. 17-31.
145. Murphy P.J. Chemistry of iron in soils. Ferric hydrolysis products. / P.J. Murphy, A.M. Posner, J.P. Quirk // Aust. J. Soil. Res. – 1975. – V.13. – P. 189-201.
146. Neutron diffractions study of antiferromagnetic FeTiO₃ and its solid solutions with α -Fe₂O₃ / [G. Shirane, S.J. Pickart, R. Nathans, Y. Ishikawa] // J. Phys. Chem. Solids. – 1959. – V.10. – P. 35-43.
147. InSituStructuralCharacterizationofFerricIronDimers in Aqueous Solutions: Identifi cation of μ -Oxo Species / [M. Zhu, B.W. Puls, C. Frandsen et al.] // Inorg. Chem. – 2013. – V.52. – P. 6788-6797.
148. Sol–gel mediated synthesis of Fe₂O₃ nanorods / [K. Woo, H.J. Lee, J.P. Ahn, Y.S. Park] // Advanced Materials. – 2003. – V.15, №20. – P. 1761-1764.
149. Cornell R.M. Infrared study of the adsorption of hydroxycarboxylic acids on α -FeOOH and amorphous Fe (III) hydroxide / R.M. Cornell, P.W. Schindler // Colloid & Polymer Sci. – 1980. – V.258. – P. 1171-1175.
150. Shriver D.E. Book Review: Inorganic Chemistry / D.E. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford. // Angewandte Chemie International. – 1990. – V.29, №9. – P. 1069-1070.
151. Krishnamurti G.S.R. Influence of Citrate on the Kinetics of Fe(II) oxidation and the formation of iron oxyhydroxides / G.S.R. Krishnamurti, P.M. Huang // Clays and Clay Minerals. – 1991. – V.39, №1. – P. 28-34.
152. Khamskü E.V. Crystallization from solutions / E.V. Khamskü. – N. Y.: Consultants Bureau, 1969. – 106 p.
153. Influence of the adsorption of citrate and tartrate ions upon the formation of γ -FeOOH particles / [T. Ishikawa, H. Nishimori, I. Abeb, K. Kandori] // Colloids

and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1993. – V.71. – P. 141-146.

154. Kandori K. Effects of citrate ions on the formation of ferric oxide hydroxide particles / K. Kandori, M. Fukuoka, T. Ishikawa // *Journal of Materials Science*. – 1991. – V.26. P. 3313-3319.

155. Iron(III) citrate speciation in aqueous solution / [A.M. Silva, X. Kong, M.C. Parkin et al.] // *Dalton Trans.* – 2009. – V.40. – P. 8616-8625.

156. Shweky I. Syntheses, structure and magnetic properties of two dinuclear iron(III) citrate complexes / I. Shweky, A. Bino, D. Goldberg // *Inorg Chem.* – 1994. – V.33. – P. 5161-5162.

157. Matzapetakis M. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of the first mononuclear water-soluble iron-citrate complex, $(\text{NH}_4)_5\text{Fe}(\text{cit})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / M. Matzapetakis, C.P. Raptopoulou, A. Tsohos // *J Am Chem Soc.* – 1998. – V.120. – P. 13266-13267

158. A novel nonairon(III) citrate complex: a ‘ferric triple-decker’ / [A. Bino, I. Shweky, S. Cohen et al.] // *Inorg Chem.* – 1998. – V.37. – P. 5168-5172.

159. Martin R.B. Citrate Binding of Al^{3+} and Fe^{3+} / R.B. Martin // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 1986. – V.28. – P. 181-187.

160. Vukosava P. Revision of iron(III)–citrate speciation in aqueous solution. Voltammetric and spectrophotometric studies / P. Vukosava, M. Mlakara, V. Tomisic // *Analytica Chimica Acta*. – 2012. – V.745. – P. 85-91.

161. Francis A.J. Influence of Complex Structure on the Biodegradation of Iron-Citrate Complexes / A.J. Francis, C.J. Dodge // *Applied and Environmental Microbiology*. – 1993. – V.59, №1. – P. 109-113.

162. Ozaki M. Formation of monodisperse spindle-type hematite particles / M. Ozaki, S. Kratochvil, E. Matijevic // *J. Colloid Interface Sci.* – 1984. – V.102. – P. 146-151.

163. Henry M. Aqueous chemistry of metal cations: Hydrolysis, condensation, and complexation / M. Henry, J.P. Jolivet, J. Livage // *Struct. Bonding*. – 1992. – V.77. – P. 153-206.

164. Handbook of Soil Sciences: Properties and Processes / [P.M. Huang, P.M. Huang, Y. Li, M.E. Sumner] / – Boca Raton, Fla. : CRC Press, 2012. – 1442 p
165. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов. / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
166. Fleet M.E. The structure of magnetite: Symmetry of cubic spinels / M.E. Fleet // Journal of Solid State Chemistry. – 1986. – V.62. – P. 75-82.
167. Alivisatos Vacancy Coalescence during Oxidation of Iron Nanoparticles / [A. Cabot, V.F. Puentes, E. Shevchenko e al.] // J. AM. CHEM. SOC. – 2007. – V.129. – P. 10358-10360.
168. Jung K.-S. Magnetite: Electrochemical Properties And Its Role On Flow Accelerated Corrosion / K.-S. Jung, K.-W.Sung. – K.: Nova Science Publishers, Inc, 2010. –35 p.
169. Hierarchical mesoporous hematite with "electron-transport channels" and its improved performances in photocatalysis and lithium ion batteries / [W. Zhou, L. Lin, W. Wang et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2011. – V.115. – P. 7126-7133.
170. Synthesis of mesoporous alpha-Fe₂O₃ nanostructures for highly sensitive gas sensors and high capacity anode materials in lithium ion batteries / [B. Sun, J. Horvat, H. Soo Kim et al.] // J.Phys. Chem. C. – V.114. – P. 18753–18761.
171. Вонсовский С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовский. – М.: Наука, 1971. – 1031 с.
172. Шпак А.П. Кластерные и наноструктурные материалы / А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбовский. – К.: Издательский дом "Академ-периодика", 2001. – 588 с.
173. Coey I.M. Superparamagnetic γ -Fe₂O₃ / I.M. Coey, D. Khalafalla // Phys. State Solids. – 1972. – V.11, №1. – P. 229-239.
174. Kuzmann E. Critical Review Of Analytical Applications Of Mossbauer Spectroscopy Illustrated By Mineralogical And Geological Examples / E. Kuzmann, S. Nagy, A. Vertes // Pure Appl. Chem. – 2003. – V.75, №6. – P. 801-858.

175. Randhawa B.S. Mössbauer study on thermal decomposition of some hydroxy iron(III) carboxylates / B.S.Randhawa, R. Kaur, K. Sweety // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1997. – V.220, №2. – P. 271-273.
176. Electronic structure of nanoscale iron oxide particles measured by scanning tunneling and photoelectron spectroscopies / [M. Preisinger, M. Krispin, T. Rudolf et. al.] // *J. Phys. Rev.* – 2005. – V.71, №16. – P. 5409.
177. Оптические свойства наночастиц γ -оксида железа в матрице метопористого оксида кремния / [М.В. Харламова, Н.А. Саполетова, А.А. Елисеев, А.В. Лукашин] // *ПЖТФ*. – 2008. – Т.34, №7. – С. 36-43.
178. Strain induced anomalous red shift in mesoscopic iron oxide prepared by a novel technique / [T N Narayanan, D Sakthi Kumar, Y. Yoshida, M R Anantharaman] // *Bull. Mater. Sci.* – 2008. – V.31, №5. – P. 759-766.
179. Brus L.E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites / L. E. Brus // *J. Chem. Phys.* – 1983. – V. 79. – P. 5566.
180. Bandgap engineering by tuning particle size and crystallinity of SnO_2 – Fe_2O_3 nanocrystalline composite thin films / [M.B. Sahana, C. Sudakar, G. Setzler et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V.93, №23. – P. 1909.
181. Sol-gel monocomponent nano-sized oxide powders / [M. Crisan, A. Jitianu, D. Crisan et al.] // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2000. – V.2, №4. – P. 339-344.
182. Synthesis of nanostructure rutile TiO_2 in a carboxyl-containing ionic liquid / [Y. Zhaia, Q. Zhanga, F. Liua, G. Gao] // *Materials Letters*. – 2008. – V.62, №30. – P. 4563-4565.
183. Fullston D. Small Footprint Aluminosilicate Matrix – Refractory Hybrid Materials / D. Fullston, K. Sagoe-Crentsil // *Journal of the Australian Ceramic Society*. – 2009. – V.45, №2. – P. 69–74.
184. Characterization of γ - and α - Fe_2O_3 nano powders synthesized by emulsion precipitation-calcination route and rheological behaviour of α - Fe_2O_3 / [S.K. Sahoo,

- K. Agarwal, A.K. Singh et. al.] // International Journal of Engineering, Science and Technology. – 2010. – V.2, №8. – P.118.
185. Özdemir Ö. High temperature stability of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) / Ö. Özdemir, S.K. Banerjee // Geophysical Research Letters. – 2012. – V.11, №3. – P. 161 -164.
186. Evolution of an oxygen NEXAFS transition in the upper Hubbard band in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ upon electrochemical oxidation / [D.K. Bora, A. Braun, S. Erat et al.] // Current Applied Physics. – 2012. – V.12, №3. – P. 5619-5625.
187. Herrmann H.J. Geometrical cluster growth models and kinetic gelation / H.J. Herrmann // Physics reports. 3(139). 153 (1986)
188. Characterization of LiFePO_4 as the cathode material for rechargeable lithium batteries / [M. Takahashi, S. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai] // Journal of Power Sources. – 2001. – V.97, №8. – P. 508-511.
189. Conway B.E. Two-dimensional and quasi-two-dimensional isotherms for Li intercalation and upd processes at surfaces / B.E. Conway // Electrochim. Acta. – 1993. – V.38. – P. 1249-1258.
190. Solid-state electrochemical kinetics of Li-ion intercalation into $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$: Simultaneous application of electroanalytical techniques SSCV, PITT, and EIS. / [M.D. Levi, G. Salitra, B. Markovsky et. al.] // J. Electrochem. Soc. – 1999. – V.146. – P. 1279-1289.
191. Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда / А. Н. Фрумкин. – М. : Наука, 1979. – 260 с.
192. Muephy M.B. Materials for Advanced Batteries / M.B. Muephy, J. Broadhead, B.S. Steel. – N. Y.: Plenum Press, 1980. – 367 p.
193. Solvation of lithium ions in organic electrolytes of primary lithium batteries by electrospray ionization-mass spectroscopy / [T. Fukushima, Y. Matsuda, H. Hashimoto, R. Arakawa] // Journal of Power Sources. – 2002. – V.110, №1. – P. 34-37.

194. Кулова Т.Л. Импеданс литий-ионных аккумуляторов / Т.Л. Кулова, В.А. Тарнопольский, А.М. Скундин // Электрохимия. – 2009. – Т.45, №1. – С. 42-48.
195. Impedance Study on the Electrochemical Lithium Intercalation into Natural Graphite Powder / [A. Funabiki, M. Inaba, Z. Ogumi et al.] // Electrochem. Soc. – 1998. – V.145, №1. – P. 172-178.
196. Стойнов З.Б. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В Елкин // М.: Наука, 1991. – 335 с.