**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД**

**«ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**імені ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА»**

**МОХНАЦЬКА Лілія Василівна**

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

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

**01.04.18 – фізика і хімія поверхні**

**А в т о р е ф е р а т**

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

**Івано-Франківськ – 2021**

**Дисертацією є рукопис**

Робота виконана на кафедрі матеріалознавства і новітніх технологій

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук, професор

**Коцюбинський Володимир Олегович**

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет

імені Василя Стефаника»,

професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій

**Офіційні опоненти**: доктор фізико-математичних наук, професор

**Попович Дмитро Іванович,**

[Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача](http://iapmm.lviv.ua/), завідувач відділом фізико-математичного моделювання низьковимірних систем

доктор технічних наук

**Іващишин Федір Олегович,**

Національний університет «Львівська політехніка», провідний науковий співробітник кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства

Захист відбудеться “23” квітня 2021 р. о 1100 годині на засіданні спеціалізованої Вченої ради Д 20.051.06 у ДВНЗ «Прикарпатський національ­ний університет імені Василя Стефаника» за адресою: 76025, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57, аудиторія 115.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» (76025, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 79).

Автореферат розісланий “19” березня 2021 року.

**Вчений секретар**

**спеціалізованої Вченої ради Д 20.051.06**

**д. ф.-м. н., професор Л.С.Яблонь**

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

Не­зва­жаючи на зацікавленість тематикою, в лі­те­ратурі відсутні цілісні дослідження можливостей застосування оксид-гідроксидів та оксидів заліза, а також їх композитів з вуглецевими нано­ма­те­ріалами, в якості основи електродів гібридних елект­ро­хімічних конденсаторів з використанням саме вод­них електролітів. Існуючі фраг­мен­тар­ні роботи не дозволяють отримати повну кар­ти­ну взаємо­зв’язків між параметрами син­тезу, структурно-морфологічними, фотокаталітичними і елект­ро­хімічними властивостями, що ускладнює виконня ціле­спря­мо­ва­ного наукового пошуку результатів, що можна практично застосувати.

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

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

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

**Предметом дослідження** є взаємозв’язок між умовами синтезу, структурни­ми, електрофізичними та електрохімічними властивостями нанодисперсних оксидів і оксид-гідрок­си­дів заліза, а також композитів на основі цих сполук і вуглецевих нано­сис­тем, та ємнісними параметрами електрохімічних накопичувачів енергії на основі цих ма­теріалів.

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

* проаналізувати умови нуклеації оксид-гідроксидних фаз заліза з позицій теорії часткового заряду та експериментально перевірити отримані результати при синтезі методом осадження;
* з’ясувати вплив концентрації залізовмісного прекурсору на структурні, морфологічні, оптичні, магнітні властивості ультрадисперсного β-FeOOH, отриманого методом осадження та гідротермальним способом;
* дослідити вплив вмісту β-FeOOH в композитах на основі β-FeOOH / ТіО2 на їх магнітні, оптичні та фотокаталітичні властивості;
* побудувати моделі частотнозалежної електропровідності оксид-гідроксидів заліза;
* побудувати моделі деградації метиленового блакитного барвника при дії ультрафіолетового випромінюваня за участі фотокаталізатора на основі композитів β-FeOOH / ТіО2;
* вивчити механізм накопиченя заряду в електрохімічних системах з електродами на основі оксид-гідроксидів заліза та визначити вклад ємності ПЕШ в загальну ємність;
* сформувати електрохімічні системи, де в якості електродної композиції робочого електроду використати отримані матеріали, та дослідити їх ємнісні харатеристики.

**Методи дослідження**: для розв’язання поставлених задач застосовувався ряд взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методів досліджень: Рентгеноструктурний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, низькотемпературна адсорб­ційна порометрія, вольтамперометрія, імпедансна спектроскопія, месбауерівська спектроскопія, методи математичної обробки експериментальних результатів.

**Наукова новизна одержаних результатів**

1. Обгрунтовано на основі теорії часткового заряду та екс­пе­ри­ментально перевірено методику отримання нанодисперсних β-FeOOH та Fe3O4 з питомою площею поверхні >100 м2/г з частинками в суперпарамагнітному стані.
2. Вперше виявлено та проаналізовано суперлінійну поведінку частотних залеж­нос­тей електропровідності β-FeOOH та Fe3O4 в температурному діапазоні 20-150оС.
3. Вперше досліджено можливість застосування композитів на основі β-FeOOH різної морфології та багатошарових вуглецевих нанотрубок як електродного матеріалу для суперконденсаторів з водним електролітом.
4. Запропоновано та експериментально реалізовано отримання нанодисперс­ної літій-залізної шпінелі методом іонного обміну з використанням β-FeOOH як вихідного прекурсора, перевагою якого є можливість забезпечення перебігу реакції при температурах 80-90 oC.
5. Здійснено дослідження впливу молярної концентрації залізовмісного прекурсору на структурно-морфологічні, електрофізичні та електрохімічні властивості β-FeOOH, отриманого методом осадження.
6. Досліджено фотокаталітичні властивості нанокомпозитів β-FeOOH / ТіО2 та запропоновано механізм деградації метиленового блакитного при дії ультра­фіо­ле­тового випромінюваня з фотокаталізатором на основі композитів β-FeOOH / ТіО2.
7. Реалізовано гідротермальний синтез β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки, та показа­но, що такий варіант отримання композитного матеріалу має переваги над механічною гомогенізацією з точки зору підвищення ємнісних характеристик електродних систем для суперконденсаторів з водним електролітом.

**Практичне значення одержаних результатів.** В роботі запропоновано та нау­ко­во обгрунтовано нові підходи до отримання технологічно низьковартісних та еко­ло­гічних електродних матеріалів на основі оксид-гідроксидів та оксидів заліза для прист­роїв накопичення електричної енергії (гібридних електролітичних конден­са­то­рів з водним електролітом).

**Особистий внесок здобувача.** Внесок дисертанта полягає у плануванні методів дослідження та виборі способів для вирішення поставлених завдань [1-11]; отриманні та модифікації вихідних матеріалів [1-11]; проведенні імпедансних досліджень та інтерпретації отриманих результатів [1]; дослідженні експлуатаційних характеристик електрохімічних систем, сформованих на основі оксидів та оксид-гідроксидів заліза [2-7]; участі в аналізі та інтерпретації отриманих результатів [1-11], написанні та оформленні публікацій [1-11].

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

**Публікації.** Основні результати дисертації викладені у 11 наукових працях, з них 7 статей опубліковано у фахових наукових журналах [1–7], 3 з яких – у наукових фахових виданнях, які включені до міжнародної наукометричної бази даних Scopus [4,6,7], 4 тези доповідей наукових конференцій.

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми досліджень, сформульовано мету й основні задачі, представлено наукову новизну та практичне значення от­ри­ма­­них результатів, розкрито зв’язок з науковими програмами, визначено об’єкт і предмет дослідження, наведено дані про публікації та особистий внесок дисертанта, відо­мості про апробацію результатів дисертаційної роботи, наводяться кількісні дані про структуру та обсяг дисертації.

**В першому розділі** здійснено критичний огляд літератури за досліджуваною проблематикою дисертації. Розглянуто кристалічну та електронну структуру оксид-гідроксиду заліза β-FeOOH, умови його фазової стійкості та трансформацій в ок­сид­ну форму. Значну увагу приділено аналізу та систематизації даних щодо ме­то­дів отримання β-FeOOH, а також композитів на його основі з вуглецевими нано­мате­ріа­лами та узагаль­не­но літературні дані щодо впливу методів та параметрів синтезу на структурні, морфологічні та електричні властивості матеріалів. Значну увагу при­ділено висвітленню проблематики впливу розмірних ефектів на мікромагнітні влас­тивості оксид-гідроксидів заліза у ультрадисперсному стані, зокрема з позицій вив­чення їх властивостей методом мес­бауе­рівської спектроскопії. Основний акцент зроб­лено на аналізі потенціалу вико­рис­тання оксид-гідроксидів заліза як електродного матеріалу для електрохімічних джерел живлення, в першу чергу гіб­рид­них суперконденсаторів.

**Другий розділ** міститьстислийопис експериментальних методик, викорис­та­них при експериментальних дослідженнях фізико-хімічних властивостей ма­те­ріалів, в рамках предмету дисертації. Особливості кристалічної структури син­те­зо­ваних зразків досліджувались методом рентгеноструктурного аналізу (дифракторметр ДРОН-3.0, фокусування за Брегом-Брентано, випромінювання Cu(Kα)-аноду, ріт­вель­дівський аналіз дифракційних картин кристалічних зразків здійснювався з вико­рис­танням програмного забезпечення FullProf). Аналіз структурно-морфологічних харак­теристик отриманих матеріалів здійсню­вав­ся методом низькотемпературної (77 К) адсорбції азоту (прилад Quantachrome Autosorb Nova 2200e). Дослідження час­тотних залежностей дійсної та уявної скла­до­вих питомої провідності матеріалів проводилося спектрометром Autolab PGSTAT/FRA-2, діапазон частот 10-2**-** 105 Гц, отримання імпеданс­них спектрів проводилося в діапазоні температур 25-150оС. Дані про магнітну мікро­структуру от­римувались на основі аналізу месбауерівських спектрів (гамма-резонансний спектрометр MS-1104Еm, 57Co (Cr) джерело γ- випро­мі­ню­вання). Калібровка ізомерних зсувів відбувалася відносно α-Fe, ширина резонансної лінії 0,29 мм/с; реалізація низько­тем­пе­ра­турних досліджень здійснювалася в діапазоні температур 80-295 К за допомогою азотного кріостата, похибка фіксації температури зйомки не перевищувала 1 К; аналіз даних відбувався з використання програмного забезпечення Univem Ms 701. Фотокаталітичні вла­с­тивості композитів на основі β-FeOOH/ТіО2 досліджувались з використанням спектрофотометра ULAB 108UV. Дослідження електрохімічних властивостей синтезованих матеріалів здійснювалися з використанням триелектродної схеми, де робочим електродом слугувала електродна композиція нанесена на струмознімач (нікелеву сітку), протиелектрод–пла­тинова пластинка, електрод порівняння – хлор срібний Ag/AgCl електрод, елект­ро­літ – водний 1 М Li2SO4.

**Рис.1.**  Залежність ступеня гідролізації *h* від величини рН реакційного середовища.

**Третій розділ** присвяченийаналізу умов нуклеації нано­дисперсних β-FeOOH та Fe3O4, а також син­те­зу цих систем методом осад­ження та отри­манню фериту літію зі струк­турою шпі­не­лі методом іон­но­го обміну з викорис­тан­ням β-FeOOH як ви­хід­но­го матеріалу. Здійснено де­тальне вив­чен­ня струк­турних, мор­фо­логічних, оптич­них, магнітних та електро­хімічних влас­ти­вос­тей синтезованих мате­ріалів в залежності від умов отри­мання.

Відповідно до висновків теорії часткового заряду, по­чат­кові стадії нуклеації фаз Fe3O4 та β-FeOOH у водних розчинах солей заліза (ІІ) та (ІІІ), передбачають гід­ро­ліз гід­ро­комп­лексів:

[M(OH2)*N*]*z++h*H2О *→* [M(OH)*h*(OH2)*N-h*]*(z-h)++h*H3О*+* (M=Fe3+, Fe2+, z – ступінь окис­нення) при залежності сту­пе­ня гідролізації *h* від величини електро­не­га­тивності *χ* та рН реакційного середовища: ,, де  –част­ковий за­ряд, *і*= *О*, *Н*, *М*; *N*– координаційне число (N=6); *χw*= 2,732-0,035⋅pH (рис.1).





**Рис.3.** Ізотерми-адсорбції десорбції (а) та розраховані на їх основі розподіли пор за розмірами (б) для матеріалів S1 та S2.

Формування фази β-FeOOH відбувалося при pH=6,0-6,5 середовища в результаті оляційної взаємо­дії комплексів [*Fe*(*OH*)(*OH*2)5]2+  з фор­мува­нням димерів [*Fe*(III)2(*OH*)2(*OH*2)8]4+. Пода­льша по­лі­кон­денсація передбачала депрото­нізацію ком­плек­су, причому заряд окремого ланцюга вже не є функцією числа катіонів: [*Fe*(III)n(*OH*)2(n-1)(*OH*2)4n]+(n+2)→ [*Fe*(III)nOn-1(*OH*)n-1 (*OH*2)4n]+3+(n-1)*H*+ з наступним формуванням зародку фази *Fe* (III)*OOH.*

Фаза магнетиту Fe3O4 отримувалась осадженням при pH = 10-11, при оляційній взає­модії ком­плексів [*Fe*(III)(*OH*)*2*(*OH*2)4]+ та [*Fe*(II)(*OH*)(*OH*2)5]+, що перед­ба­чало ут­во­рен­ня ди­мерів [*Fe*(III)*Fe*(II)(ОН)3(OH2)7]+2 та тетракомплексів [*Fe*(III)2*Fe*(II)2(ОН)6(OH2)10]+4, з їх наступнною оля­ційною пе­ре­бу­до­вою та де­протонізацією: [*Fe*(III)2*Fe*(II)2(ОН)6(OH2)10]+4+4Н2О→ [*Fe*(III)2*Fe*(II)2О4(ОН)2(OH2)10]0, в ре­зультаті чо­го форму­ватиметься зародок *Fe*(III)2*Fe*(II)О4.

Отримані результати перевірялися експе­ри­мен­тально. Для синтезу гідроксидної фази го­ту­вав­ся водний роз­чин FeCl3⋅6H2O (0.3 M), в який при пос­тій­ному перемішуванні при тем­пе­ра­ту­рі 55-65oC по краплях вводився NH4OH (25% вод­ний розчин) до значень рН = 6,0-6,5.

**Рис.2.** Рентгенівські дифрактограми зразків S1 та S2.

При очікуваному синтезі оксидної фази ви­ко­ристо­ву­валися роз­чини хлоридів заліза (ІІ) та (ІІІ) за умови співвідношення Fe2+/Fe3+= 1/2, далі покра­пельно вводився NH4OH до досягнення рН середовища близь­ко 10,5. Старіння золів від­бу­ва­лося при 65оС впродовж 24 год, з наступ­ним від­ді­лен­ням твердої фази центрифугу­ван­ням, про­мив­кою і ви­су­шу­ванням при 85-95°С. От­ри­ма­ні ме­то­дом осад­ження при рН 6,0 та 10,5 ма­те­ріали були позачені як S1 та S2 (S-система).

Відповідно до результатів рентгено­диф­рак­тометрич­ного ана­лізу, матеріал S1 володіє струк­турою β-FeOOH (JCPDS #34-1266), до­дат­кове уши­рен­ня реф­лек­су (310) в по­рів­нянні з (400) та (211), що свідчить про анізот­ро­пію форми областей когерентного роз­сіюван­ня (ОКР) та формування стержне­вид­них частинок. Ма­те­ріал S2 характеризується станом, близь­ким до рентгеноаморфного при наявності мо­ти­вів струк­тури шпінелі, про що свідчить при­сут­ність рефлексу (311) (рис.2). Се­ред­ні зна­чен­ня розмірів ОКР для S1 та S2 (роз­ра­ху­нок за методом Шеррера) рів­ні 4,2 ± 0,3 та 3,0 ± 0,2 нм, відповідно.







**Рис.4.** Месбауерівські спект­ри зразків S1 та S2 (а, б) та температурна залежність Неф на ядрах 57Fe в d-підгратці структури шпінелі (в).

Ізотерми низькотемпературної адсорб­ції/десорбції азоту для зразків S-системи (рис.3, а) характеризуються гісте­ре­зисом ти­пу H4 за класифікацією IUPAC. Обидва матеріали містять мезо­по­ри (рис.3, б). Поча­ток петлі гістерезису для матеріалу S1 при дещо вищих значеннях від­нос­ного тис­ку свід­чить про меншу ступінь агрегатованості частинок. Площі петель гістерезису для обох матеріалів є близькими, що свідчить про приблизно однаковий відносний вклад мезопор у величину питомої площі поверхні (*S*пит), яка рівна 101 та 135 м2/г для матеріалів S1 (β-FeOOH) та S2 (Fe3O4), відповідно, що відповідає оцінці середнього розміру їх частинок 16 та 9 нм для β-FeOOH та Fe3O4, відповідно.

Низь­ко­тем­пе­ра­тур­ні месбауерівські дослідження доз­волили отримати додаткову інформацію про струк­тур­не впорядкування матеріалів S системи (рис.4,а-б). Спек­три, от­ри­мані для ма­те­ріалу S1 при тем­пе­ра­турах 290, 240, 210 та 180 К формуються дублетами з ве­личи­нами ізо­мер­ного зсуву δ = 0,36-0,39 мм/с та квад­ру­поль­­­ного роз­щеп­ле­ння Δ = 0,73-0,78 мм/с, від­повідно. Для спек­тру отриманого при 120 К про­являються уширені ре­лак­са­цій­ні компоненти і при 80 К спектр формується секстетом з ве­ли­чи­нами δ та Δ, рівними 0,30 та 0,10 мм/с, від­повідно, що від­по­ві­дає параметрам фази β-FeOOH з костантантою маг­ніт­ної ані­зотро­пії КS1=2.1⋅103 Дж/м3. Для матеріалу S2 спектр, отриманий при 290 К, формується су­пер­позицією дублетної та секстетної компонент, причому релаксаційна складова присутня в спектрах, отриманих при тем­пе­ратурах до 160 К включно, хоча розміри ОКР для S2 є меншими порівняно з S1 при більших значеннях Sпит. Отриманий результат пояснюється тим, що величина К для магнетиту є вищою, порівняно з β-FeOOH, причому спос­те­рігається тенденція до росту цього параметру зі зменшенням розмірів частинок. Ймовірно, вклад вносять також прояви між­час­тин­ко­вої диполь-дипольної взаємодії. Аналіз температурної залеж­ності величини ефектив­но­го магнітного поля Неф на ядрі 57Fe від температури, відповідно до рів­няння  доз­волив оцінити для ви­пад­ку величини КS2= 6⋅105 Дж/м3, середні зна­чен­ня розмірів частинок матеріалу – (9,5 ± 0,3) нм (рис.4, в).

З ростом час­то­ти струму *f* пи­то­ма про­від­ність σ для S1 мо­нотонно зростає до значень *f* = 102-103 Гц (рис.5, а). Залежність повної провідності σ(*f*) для ма­теріалу S2 є немонотонною (рис.5, б). Частотні за­лежності дійсних час­тин питомих про­відності матеріалів S1 та S2 описуються мо­деллю Джоншера (JPL), що пе­ред­ба­чає перколяцій­ний механізм транспорту носіїв за­ряду між локалізо­ва­ними станами. Відповідно до цієї моделі, існує сте­пенева залежність σ від *f,* при­чо­му показник сте­пеня *n* є мірою відхилення системи від дебаївської поведін­ки. Для матеріалів S-системи 1 < n < 2, що свідчить про суперлінійну (SPL) поведінку спектрів провідності, яку можна описати рівнянням:



**Рис. 5.** Залежності питомої провідності (σ) для S1 (а) та S2 (б) при різних температурах.

, де σdc – про­від­­ність постійного стру­му (dc), ωP1 таωP2 – частоти переходів між dc і JPL та JPL і SPL ти­пами частотної залежності провідності, від­по­від­но. Тем­пера­тур­ні за­леж­ності σdc, ωP1 та ωP2 описуються співідно­шеннями Арре­ні­у­са: , , , лінеаризація яких доз­во­­лила розрахувати енергії активації про­відності, частоти переходу до JPL та час­то­ти переходу до SPL, які становлять: 0,55; 0,51 і 0,16 еВ та 0,22 еВ, 0,21 еВ і 0,1 еВ для матералів S1 (β-FeOOH) та S2 (Fe3O4), відповідно.

Відповідно до результатів циклічної вольтам­пе­ро­метрії (рис.6), з ростом швидкості сканування по­тен­ціа­лу спостерігається тансформація ЦВА кривих для електродів на основі S1 з прямокутної до еліп­тичної фор­ми, що свідчить про збільшення відносного внес­ку псевдо­ємнісного механізму накопичення заряду. На ЦВА кривій для елект­роду на основі метріалу S2 присутні два редокс-піки, що вказує на перебіг фара­деївсь­ких поверх­невих реакцій. Максимальні значення питомої ємності для β-FeOOH та Fe3O4 становлять 80 Ф/г та 32 Ф/г, відповідно. Для перевірки припущення про те, що відносно вищі ємнісні параметри матеріалу S1 зумовлені вищими значеннями його електропровідності методом ультразвукової гомо­ге­нізації в сере­довищі етанолу отримувався композит на основі матеріалу S2 та вуглецевих багатошарових нанотрубок. Діаметр нанотрубок дорівнював 10-20 нм, пи­тома площа поверхні близько 300-350 м2/г. Масове спів­від­ношення Fe3O4: вуглецеві нанотрубки становило 20:1. Для композиту S2 / вуглецеві нано­труб­ки спос­терігається накопичення заряду як за ра­ху­нок формування ПЕШ, так і в результаті перебігу реакцій типу: Fe3O4+8H++2e-↔3Fe2++4H2О, проте максимальні значення питомої ємності не перевищують 40 Ф/г.

**Рис. 6.** ЦВА-криві для електродів на основі матеріалів S1, S2 і S2 / вуглецеві нано­труб­ки.

Лінійний характер залежності пікового струму *ip* від ν1/2 свідчить про дифузійно-обмежений характер окисно-відновних поверхневих процесів. Використовуючи рівняння Рендлеса-Шевчика  для квазіоборотних реакцій було встановлено, що інтегральні значення коефіцієнту дифузії лежать в межах (1.0-3.0)·10-13 см2/с.

Матеріал S1 поряд з LiOH·H2O тесту­вав­ся як прекурсор при отриманні фе­ри­ту літію методом іонного обміну в етанолі при тем­пературі близько 60°C. Досліджувався вплив часу реакції на кристалічну та магніту мік­ро­структуру феритів: матеріали М12, М24, М36, М72 отримувалися за умови три­ва­лості процесу 12, 24, 36 та 72 год, від­по­від­но. На диф­рак­то­грамах всіх матеріалів М-серії (М12, М24, М36, М72) мож­на відмітити відсутність або дуже слабку інтен­сив­ність відбивань (110), (210), (320), які від­по­відають далекому поряд­ку при розміщенні ка­ті­онів Fe3+ і Li+ в окта­по­зи­ціях кристалічної структури матеріалу (рис. 7), що передбачає хао­тич­ний розподіл ка­тіо­­нів по октапозиціях. Середній розмір ОКР не залежить від тривалості реакції і для всіх ма­­теріалів складає 22-23 нм, проте значення *S*пит лінійно спадають з 52 до 30 м2/г при збіль­шенні тривалості реакції іонного обміну. Оскільки синтез передбачав використання температур до 120оС, можна стверджувати про близькість розмірів ОКР до розмірів частинок фериту (рис.7). Месбауерівські спектри (рис.8) матеріалів М-серії є супер­позицією секстетної та дуб­лет­ної ком­понент, при­чому модель Джилео-Ісікави в цьому випадку незастосов­на. З рос­том три­ва­лості іонного об­мі­ну спос­­терігається змен­шення інтегральної інтен­сив­нос­ті дублетної складової, що відповідає йо­нам Fe3+ в па­ра­маг­нітному стані і для ча­су реакції 72 год цент­ральний дуб­лет повністю зни­кає, що пояс­нюється коалес­цент­ним ростом "великих" час­­тинок фериту за рахунок фрак­ції частинок, розміри яких визна­ча­ти­муть їх пе­ре­бу­вання при кімнатній температурі в су­пер­па­рамагнітному стані.

**Рис. 7.** Дифрактограми зразків М12, М24, М36, М72.

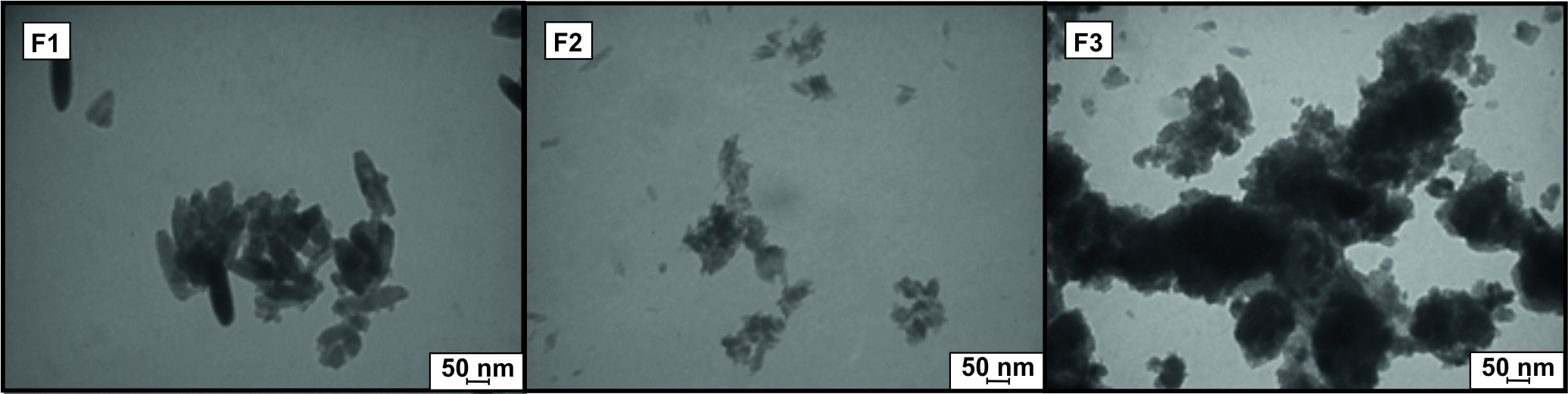
**Рис. 8.** Месбауерівські спектри літієвих феритів, син­тезованих за умови різ­ної тривалості іонно-обмінних реакцій.

**Четвертий розділ** дисертації присвячений аналізу результатів дослідження впливу молярної концент­ра­ції прекурсорів на структурно-морфо­ло­гіч­ні та елек­тро­фізичні й електрохімічні властивості β-FeOOH, отриманого методом осадження та аморфного β-FeOOH, отриманого гідротермальним методом, при­чому досліджувалися і композити на основі цих ма­теріалів та вуглецевих нанотрубок чи діоксиду титану.

Матеріали F- системи отримувалися з вико­рис­тан­ням відтестованої в розділі 3 ме­то­дики отримання β-FeOOH, яка перед­ба­ча­ла гід­роліз FeCl3⋅6H2O з наступним осад­женням окси­гід­рок­сидної фази повіль­ним вве­ден­ням NaOH при 55-65oC до значення рН=6,5. Ви­користовувалися три ва­ріан­ти молярної кон­центрації прекурсору – 0,1 М, 0.37 M і 0,55 М, що відповідає мате­ріалам поз­на­че­них F1, F2 і F3, відповідно. Згідно з рентгеноструктурними даними (рис.9, а) мате­рі­али F1 та F2 іденти­фікуються як мо­но­фазний β-FeOOH. Для рентгено­аморф­ного матеріалу F3 інфор­ма­цію про його фазовий склад отри­мано ме­тодом мес­бауерівської спектрос­копії. Середні роз­міри ОКР для матеріалів F1 та F2 є близько 15-20 нм та 5-6 нм, від­по­відно. Ізотерма, отримана для ма­те­ріалу F1 може бути віднесена до типу 3 за кла­сифікацією IUPAC з гістере­зисом Н3, що передбачає присутність щі­лин­нопо­діб­них пор, сорбцію азоту всередині мікропор, про­це­си капі­ляр­ної кон­ден­сації всередині мезопор та адсорбцію на зовніш­ній поверхні нано­час­ти­нок. Для матеріалу F2 ізотерма є розімк­нутою, що спри­чи­нено наявністю ци­лінд­ричних чи щіли­ноподібних мезопор зі звуженим ви­хо­дом на поверхню. Ізотерма адсорбції для матеріалу F3 близька до типу 5, причому гіс­те­ре­зис Н4 відповідає вузьким щі­линопо­діб­ним мезопорам за умови наяв­ності мікро­пор (рис.9, б-г). Розраховані зна­чення питомої по­верхні мате­ріалів F1, F2 і F3 дорівнюють 138, 143 і 190 м2/г. Від­повідно до ТЕМ зображень (рис.10), ма­теріал F1 формується еліпсої­даль­ними агло­мератами з роз­мі­ра­ми близь­ко 20 x 60 нм. Агломерування спосте­рі­гається також для матеріалу F3, при цьому розміри окремих частинок є значно мен­шими і відрізняються між собою. Ма­те­ріал F2 формується окремими час­тин­ками з се­ред­німи розмірами 10-30 нм.



 **Рис. 9.** Дифрактограми (а) та ізо­тер­ми адсорбції/десорбції (б, в, г) β-FeOOH (ма­те­ріалів F-серії, отриманих при різній молярній концентрації прекурсора заліза).



**Рис. 10.** ТЕМ зображення матеріалів F-серії

Месбауерівські спектри матеріалів F-серії (рис.11,а) від­повідають резонансному поглинанню ядрами тетра­едрично-координованих іонів Fe3+ у високо­спі­но­вому парамагнітному стані і фор­мують­ся супер­позицією двох дублетних ком­по­нент, спів­від­но­шення інтегральних інтен­сив­нос­тей Sout та Sinn яких можна поставити у відповід­ність відносній кіль­кості йонів Fe3+,ло­калі­зо­ва­нихв при­по­верх­невій та внутрішніх зонах на­но­час­тинок β-FeOOH, від­повідно. Для випадку сферичного наб­лиження , де *R* та *r* – радіуси зовнішньої та внутрішньої області час­тинки, від­повідно. Значення *r/R* для матеріалів F1, F2 та F3 складають 94, 92 та 88%, тобто збільшення кон­цент­рації прекурсора заліза веде до збільшення товщини при­поверх­невого дефектного шару частинок β-FeOOH. Для випадку композитів на основі матеріалів F-серії та вуг­ле­це­вих нанотрубок спостерігається зменшення товщини цього шару (відношення *r/R* = 0,96).



**Рис. 11.** Месбауерівські спект­ри (а) та спектри провід­­ності (б) β-FeOOH F-серії.

Зміна симетрії аніонного оточення іонів заліза в приповерхневій області може викликати трас­фор­мації електронної конфігурації 3d5→ 3d6, що визна­чатиме можливість початку пер­ко­ля­цій­них про­цесів з формуванням локально-спотвореної обла­сті кристалічної гратки, яку можна асоціювати з малим поляроном. Очевидно, що цей процес по­ви­нен бути активаційно-чутливим як за тем­пе­ра­ту­рою, так і за частотою зовнішнього електричного по­ля, причому зменшення розмірів частинок має сти­мулювати ці процеси. Частотні залежності пов­ної питомої провідності для ма­те­ріалів F-серії під­тверд­жують цю модель (рис.11, б) – спос­те­рі­га­єть­ся чіт­кий си­мет­рич­ний максимум при *f*= 3∙103 Гц, що мож­на пояснити резонансним ефек­том впливу зовнішнього електричного поля на тран­спорт малих поляронів, виник­нення яких є ре­зультатом сильної елек­трон-граткової взає­модії в β-FeOOH та домі­нування для цьо­го матеріалу саме перес­ко­кового поля­рон­ного механізму про­відності. Мак­си­маль­не значення провід­ності спос­тері­гаєть­ся для матеріалу F2, частинки якого мі­німально агломеровані (рис.11, б).

На ЦВА-кривих, отриманих для елект­ро­дів на ос­нові матеріалів F-серії (рис.12, а) прос­те­жують­ся катодний та анод­­ний окисно-відновні піки, які від­по­ві­дають реакції β-FeOOH+Li++e−↔LiFeOOH, яка перед­ба­чає зміну сту­пеня окиснення Fe(III)→Fe(II) під час розряду, та зво­рот­ній процес при заряді. Питома ємність електро­дів на основі β-FeOOH F-серії зрос­тає з збіль­шен­ням пи­томої пло­щі по­верхні матеріалу (рис.12, б), мак­сималь­ні зна­чення (84 Ф/г) от­римано для випадку ма­теріалу F2.

**Рис. 12.** ЦВА-криві для зразка F1 (а) та залежність питомої ємності матеріалів F1, F2 та F3 від швидкості сканування потенціалу (б).

На­копичений за елект­ростатичним ме­ханізмом заряд за­лежить від швид­кості ска­нування в степені (-0,5), а пов­ний на­ко­пичений заряд – (0,5), що доз­во­ляє розді­ли­ти ПЕШ- та фара­деївську ємності. Вста­новлено, що частка ємності ПЕШ для матеріалів F-серії становлять 8%, 19% та 11% для матеріалів F1, F2 і F3, від­повідно.

Композити на основі β-FeOOH / TiO2 отриму­ва­ли­ся методом механічної гомогенізації зразків β-FeOOH F-серії та ультадисперсного TiO2 (Degussa Р25) в середовищі етанолу з додаванням лимонної кислоти з висушуванням при 150оС та додатковим відпалом при 250оС протягом 2,5 год. Було отримано 9 матеріалів, позначених як FХ-10, FХ-20, FX-30, де *Х* – номер матеріалу F-серії, а число – вміст (масові відсотки) фази β-FeOOH в композиті (10, 20 та 30 мас. %, відповідно). Фотокаталітична активність отриманих матеріалів тестувалася методом аналізу перебігу деградації метиленового блакитного (МБ) під дією ультрафіолетового (УФ) випро­мінювання (λ = 400 нм).

**Таблиця. 1.** Константи рекції фотокаталітичного розкладу МБ при використанні композитних фотокаталізаторів на основі β-FeOOH F-серії

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| N | F1-N | F2-N | F3-N |
| 10 | 0,032±0,005 хв-1 | 0,033±0,004 хв-1 | 0,018±0,003 хв-1 |
| 20 | 0,047±0,003 хв-1 | 0,050±0,005 хв-1 | 0,025±0,005 хв-1 |
| 30 | 0,038±0,007 хв-1 | 0,041±0,008 хв-1 | 0,028±0,004 хв-1 |



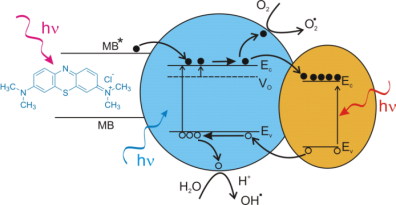




**Рис. 13.** Спектри поглинаня розчинів МБ в присутності TiO2 та F1-20 (а, б) та кінетичні залежності зміни відносної концентрації барвника з часом (в).

Спектри поглинання роз­чинів МБ після опромінення в при­сут­ності недопованого TiO2 і композиту F1-10 та відповідні кіне­тич­ні залежності зміни відносної кон­цен­тра­ції барвника з часом наведено на рис. 13, значення констант реакції для ви­пад­ку ви­ко­­ристання як ком­по­нента ком­по­зи­ту матеріалів F-серії сис­те­матизовано в табл.1. Значення конс­тант К для композитів β-FeOOH/TiO2 на основі матеріалів F1 та F2 вищі, порівняно з використанням недо­пованого TiO2 (КTiO2 `= 0,028 хв-1), причому в обох випадках просте­жується однакова тен­ден­ція залеж­нос­ті К для композиту від ма­со­во­го вмісту залізовмісної компоненти. Для ком­позитів на основі матеріалу F3 зна­чення константи реакції є меншими (близь­кими до отри­маних) при вико­рис­тан­ні недопо­ва­но­го TiO2. Пропонується наступна модель де­гра­дації МБ за участі композитів FeOOH/TiO2. Мо­ле­кули МБ (рис.14) адсор­буються поверх­­нею фото­ка­та­лізатора, ймо­вірним є форму­ван­ня ка­тіонних ра­дикалів MB•+. Фо­тони пог­ли­наються в ТіО2 і β-FeOOH, фор­муються фотогене­ро­вані електронно-діркові пари (е--h+), які розді­ля­ються гете­ро­пере­хо­дом – електрони на­копи­чу­ються в β-FeOOH, дірки до­мі­нують в діоксиді ти­та­ну. Можливими є реакції утворення гідроксил-радикалів че­рез захо­плення дірки з валентної зони ТіО2:

TiO2 (h+)+Н2О→ TiO2+H++ OH•, а та­кож ут­во­рення пероксид-аніонів при за­хоп­ленні електро­нів з зони про­від­нос­ті β-FeOOH: β-FeOOH(е-)+О2→



**Рис. 14.** Пропонований механізм деградації МБ.

β-FeOOH+О2•. Утво­ре­ні радикали ефективно вза­ємо­ді­ють з мо­лекулами МБ, ініціюючи їх деструк­цію.

Оптична спектроскопія у ви­ди­мому діапазоні дозволила, ви­ко­ристовуючи метод Таука, от­ри­мати інформацію про ін­тегральні значення ширини забороненої зо­ни (Eg) композитних матеріалів для випадку непрямозонних оп­тич­них переходів (рис.15). Спос­те­рігається ко­реляція між величинами Eg та К для ком­по­зи­тів на основі матеріалів F1 та F2 (змен­­шен­ня ширини забороненої зони ве­де до збіль­шен­ня фотокаталітичної активності) при зна­чен­ні коефіцієнту Пірсона R = 0,86.



**Рис. 15.** Побудови Таука для композиту F2-20.

При отриманні ультрадисперсного β-FeOOH, крім методу осадження, ви­ко­рис­то­ву­вав­ся метод гідротермальної обробки суміші роз­чинів Fe(NO3)3⋅9H2O (0,3 М) та С6H8O7⋅7H2O (0,3 М) в автоклаві при тем­пературі 120оС впродовж 5 годин. Дослі­джу­вався як от­риманий безпосередньо при син­тезі ма­те­ріал, так і про­дук­ти, отримані його термо­об­роб­кою при температурах 150, 200, 250, 300 та 350оС на повітрі впродовж 2 год, К-серія. Композит β-FeOOH/вуг­лецеві на­но­труб­ки отриму­вали ана­логічним методом з до­даванням нано­тру­бок в автоклав при синтезі.

**Рис. 16.** Дифрактограми матеріалів, отриманих термообробкою гідротермально отриманого ксерогелю.

Рентгенограми матеріалу після вису­шу­ван­ня при температурі 100оС та отриманих піс­ля відпалу при 150-300оС вказують на рент­гено­амор­фний стан (рис.16 ) з наявністю га­ло в області малих кутів. Матеріал, от­ри­маний від­палом при темпера­турі 350оС, є моно­фазним гематитом α-Fe2O3 з середніми роз­мі­ра­ми ОКР 15,0 ± 1,5 нм. Мес­бауе­рівсь­кий спектр матеріалу отри­ма­но­го при 100оС фор­му­ється дублетною лі­нією, яку мож­на пос­та­ви­ти у відповідність пог­ли­нан­ню γ-кван­­тів яд­рами Fe3+ в па­ра­маг­ніт­но­му стані, які вхо­дять в струк­ту­ру сполуки Fe(OH)3/C6H5O7Fe⋅5H2O (рис.17). Спек­три матеріалів, отриманих при 150 та 200оС, є су­пер­по­зицією двох дублетних ком­по­нент, пер­ша з яких від­по­ві­дає іонам Fe3+, дру­га – ре­зу­ль­тат по­г­ли­нання γ-квантів яд­рами йонів Fe2+, що від­по­відає пе­рехідним фазам Fe(OH)3/ C6H5O7Fe⋅5H2O та Fe(OH)2/ FeC2O4­2H2O. Відповідно до ве­ли­чин па­ра­мет­рів δ та Δ, можна стверджувати, що матеріали от­ри­ма­ні при 250та 300 оС є монофаз­ним *β*-FeOOH.

**Рис. 17**. Месбауерівські спектри матеріалів, отриманих термообробкою гідротермально отриманого ксерогелю.



**Рис. 18.** ЦВА криві (а, б) та порівняння розрядних ємностей для зразків (в) β-FeOOH (зразок, відпалений при 300оС ) та композиту β-FeOOH/вуглецеві нанотрубки (відпалений при 300оС).

Максимальні значення розрядної ємності, розрахованої на основі даних ЦВА (рис.18, а, б) для електродів на основі матеріалів β-FeOOH та β-FeOOH / вуглецеві нано­труб­­ки, отриманих при температурі 300 оС (рис.18, в), становлять 49 та 87 Ф/г (швид­кість сканування потенціалу 1 мВ/с), що передбачає перевагу гідро­тер­маль­но­го ме­то­ду отримання композиту порівняно з способом механічного дис­пер­гуван­ня.

**ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ**

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

1. Побудовано та перевірено модель структуроутворення оксид-гідроксидів та ок­си­дів заліза при їх осадженні з водного розчину солей заліза в залежності від рН реак­ційного сере­до­вища. При pH = 6,0-6,5 та 10,5-11,0 оляційно-оксоляційна взає­мо­дія між гідро­комп­лексами призводить до нуклеації фаз β-FeOOH та Fe3O4, від­повідно. При цьому, хоча середній розмір ОКР для Fe3O4 є меншим порівняно з β-FeOOH (3,0 та 4,2 нм, відповідно), при значеннях Sпит = 135 та 101 м2/г, перехід з супер­­па­рамаг­ніт­ного в магнітовпорядкований стан для частинок β-FeOOH від­бу­ваєть­ся при 100-120 К, тоді як для Fe3O4 частина матеріалу при кімнатній тем­пе­ра­­турі перебуває у магнітовпорядкованому стані внаслідок відмінностей у величині маг­нітної анізотропії. Виявлено, що частотні залежності електро­про­від­ності β-FeOOH та Fe3O4 демонструють суперлінійну поведінку. При застосуванні β-FeOOH та Fe3O4 як електродних матеріалів для суперконденсаторів з ви­ко­рис­тан­ням 1 М водного розчину Li2SO4, досягнуто значень питомої ємності 80 та 32 Ф/г, від­по­відно.
2. Розроблено та апробовано спосіб синтезу ультрадисперсного літієвого фериту LiFe5O8 зі струк­турою шпінелі методом іонного обміну, причому тем­пе­ратури син­тезу та пост­обробки не перевищували 120оС. Проаналізовано залеж­ність маг­ніт­ної мікроструктури синтезованих мате­ріалів від тривалості іон­но-обмінної реакції та обґрунтовано незастосовність моделі Джи­лео-Ісікави при інтерпретації їх месбауерівських спектрів. Розміри частинок отриманих мате­ріалів лежать в діапазоні величин 25-40 нм при наявності фракції з розмірами 8-10 нм, яка пе­ребуває в стані суперпарамагнетизму. Спос­те­рі­гається монотонний спад питомої площі поверхні син­тезованих матеріалів LiFe5O8 з ростомтривалості синтезу.
3. Ріст молярної концентрації йонів Fe3+ при отриманні β-FeOOH методом осад­жен­ня веде до зменшення середніх розмірів стержневидних частинок та росту вмісту ме­­зопор з діаметром < 7 нм, причому при концентрації 0,37 М роз­мі­ри частинок ста­новлять 5-6 нм, а при 0,55 М матеріал стає рент­ге­но­аморф­ним. Змен­шення роз­мі­рів наночастинок β-FeOOH з ростом молярної концентрації йонів Fe3+ при син­тезі викликає збільшення товщини приповерхневого дефектного шару до близько 12 % від радіуса частинки. Спостерігається час­тотно-активаційний характер по­ля­рон­ної провідності β-FeOOH. Питома ємність електродів на основі β-FeOOH досягає 80 Ф/г. Для електродів на основі отриманих методом ультразвукової гомогенізації композитів β-FeOOH / вугле­цеві нанотрубки, спостерігається змен­шен­ня питомої ємності порівняно з електродами на основі тільки β-FeOOH, що зумовлено погіршенням умов транспорту но­сіїв струму.
4. Застосування композитів β-FeOOH / ТіО2 (Degussa Р25) дозволило під­ви­щити конс­танту реакції фотокаталітичного розкладу метиленового блакитного, в по­рів­нян­ні з недопованим ТіО2, завдяки збільшенню часу життя носіїв заряду внас­лі­док просторового роз­ділення фотогенерованих електронів та дірок. Макси­маль­на фотокаталітична ак­тивність (приріст до 85% в порівнянні з недопованим ТіО2) до­сяг­нута при застосуванні рентгенокристалічного β-FeOOH при вмісті залі­зо­вміс­ної ком­по­нен­ти в композиті 20 та 30 мас. %.
5. Гідротермальний метод синтезу з наступним відпалом при 250 або 300оС дозволяє от­­римати рентгеноаморфний β-FeOOH, застосування яко­го, як основи елект­род­ної композиції, дозволило досягнути значення пи­то­мої ємності 50 Ф/г. Водночас, на­но­композит β-FeOOH / вуглецеві нанотрубки, отриманий су­міс­ним гід­ро­термальним синтезом, продемонстрував питому ємність в лужному електро­лі­ті до 85 Ф/г. Таким чином, гідротермальний варіант синтезу композиту β-FeOOH / вуг­ле­цеві нанотрубки має перевагу над отриманням методом механічної гомо­ге­ні­за­ції за допомогою ультразвуку.

### Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Коцюбинський В.О., **Регуш Л.В**., Мокляк В.В., [та ін.] Структурні, магнітні та електричні властивості ультрадисперсної літій-залізної шпінелі синтезованої методом іонного обміну. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2014. V. 15, №1. P. 74-80.
2. Коцюбинський В.О., Груб’як А.Б., Мокляк В.В., **Мохнацька Л.В.** Електрохімічні властивості нанодисперсного оксиду заліза у водних електролітах. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2016. V. 17, № 4. P. 493-497.
3. Груб’як А.Б., Коцюбинський В.О., **Мохнацька Л.В.**, [та ін.] Синтез, структура та електрохімічні властивості ультрадисперсного аморфного β-FeOOH. *Хімія, фізика та технологія поверхні.* 2016. V. 7, № 3. P. 300-308.
4. Коцюбинський В.О., Груб’як А.Б., Мокляк В.В., **Мохнацька Л.В.** Електрохімічні властивості мезопористого γ-Fe2O3, синтезованого цитратним золь-гель методом. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2016. V. 8, № 1. P. 01004-1- 01004-5.
5. Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V., Hrubiak A.B., **Mohnatska L.V.**, Gasyuk M.I. The effect of precursors concentration on the structure and micromagnetic properties of ultrafine iron oxides obtained by sol-gel route. *Journal of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University.* 2016. V. 3, № 1. P. 38-45.
6. **Mokhnatska L.V.**, Kotsyubynsky V.O., Hrubiak A.B., [et al.] β - FeOOH: the influence of synthesis conditions on the morphological, magnetic and electrochemical properties. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2018. V. 10, № 3. P. 03029.
7. Kotsyubynsky V.O., Hrubiak A.B., Moklyak V.V., **Mohnatska L.V.**, Fedorchenko S.V. Synthesis and Properties of Mesoporous Maghemite. *Acta Physica Polonica A.* 2018. V. 133. P. 1035–1037.
8. **Regush L.V.**, Kotsyubynsky V.O. Perspective cathode materials of lithium power source based on the lithium orthoferrite. *International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN- ХIV)*: material of conf. (Yaremche, 10-25 May 2013). Yaremche, 2013 P. 576.
9. Kotsyubynsky V.O., A. Hrubiak A.B., Moklyak V.V., **Mokhnatska L.V.**, Fedorchenko S.V. Nanostructured γ-Fe2O3: Correlation between Physical Characteristic and Synthesis Conditions. International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (OMEE-2017*)*: material of conf. (Lviv, 19 May – 2 June 2017). Lviv Lviv Polytechnic Publishing House, 2017 P. 204.
10. **Mokhnatska L.V.**, Kotsyubynsky V.O., Hrubiak A.B. Promising Electrode Material Based on Iron Oxide Hydroxide β-FeOOH. *International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI)*: material of conf. (Yaremche, 15-20 May 2017). Yaremche, 2017. P. 82.
11. **Mohnatska L.V.**, Hrubiak A.B., Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V. Ultrafine β-FeOOH: Synthesis, Optical and Magnetic Properties. *The 7th conference on functional and nanostructured materials (FNMA’17), The 7th international conference of physics of disordered systems (PDS’17)*: material of conf. (Lviv & Yaremche, 25-29 September 2017). Lviv & Yaremche, 2017. P. 105.
12. **Mokhnatska L. V.**, Kotsyubynsky V. O., Boichuk V. M., [et al.] Ultrafine beta-FeOOH and Fe3O4 obtained by precipitation method: comparative study of electrical and electrochemical properties. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. V. 21, № 4, Р.680-688.

# АНОТАЦІЯ

**Мохнацька Л. В. Синтез, структура та електрохімічні властивості нанодисперсних оксидів та оксид-гідроксидів заліза. –** Рукопис.

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

Робота присвячена встановленню загальних закономірностей впливу пара­мет­рів синтезу на структурні, магнітні, морфологічні, електричні та фотокаталітичні влас­тивості оксидів та оксид-гідроксидів заліза й композитів на їх основі та вуг­ле­це­вих нанотрубок з апробацією отриманих систем як основи елект­род­ної ком­по­зиції для електрохімічних конденсаторів з застосуванням про­тон­но­го елект­роліту. Ви­­ко­ристання теорії часткового заряду дозволило теоретично пе­ред­бачити умови от­­римання фаз Fe3O4 та β-FeOОН, причому отримані результати було перевірено екс­периментально. Про­ана­лі­зо­ва­но супер­лі­ній­ну поведінку частотно-залежної пи­то­мої електро­про­відності ультра­дис­пер­сних фаз Fe3O4 і β-FeOОН. Встановлено, що елект­роди на основі Fe3O4 та β-FeOОН де­мон­стру­ють максимальні значення питомої єм­ності 32  та 80 Ф/г, від­по­від­но. Зас­то­су­ва­ння от­риманого ультразвуковою го­мо­ге­ні­за­цію композиту Fe3O4/вуглецеві нано­труб­ки дозволило збільшити ємність до 40 Ф/г. Про­де­мон­стровано ефек­тив­ність використання ме­то­ду іон­ного обміну для отримання літій-залізної шпі­не­лі при тем­пе­ратурі <120oC з ви­ко­рис­танням ультра­дис­персного β-FeOОН як пре­кур­сору. Об­ґрунтовано не­застосовність моделі Джи­лео-Ісікави при інтерпретації месбауерівських спект­рів для LiFe5O8. Підвищення молярної концентрації залізовмісного пре­кур­со­ру при отриманні β-FeOОН методом осад­ження веде до зменшення середніх роз­мі­рів крис­талітів от­ри­муваних ма­те­ріа­лів, які характеризуються частотно активованою по­ляронною про­від­ністю. Тесту­вання β-FeOОН різного ступеня кристалічності як основи елект­род­ної композиції виявило, що збільшення величини питомої єм­нос­ті спос­те­рі­гаєть­ся за умо­ви зменшення агломерованості його частинок. Мак­си­маль­не значення пи­томої ємності елект­родів на основі β-FeOOH становить 84 Ф/г. Вста­нов­лено, що композити β-FeOОН /TiO2 де­монструють підвищену, порівняно з не­до­пованим діок­сидом титану, фо­токаталітичну активність в реакції фото­дегра­да­ції ме­ти­ленового блакитного барв­ника. Проаналізовано еволюцію структури при термообробці та фазову стабільність ультра­дисперсного β-FeOOH, отриманого методом гідротермального синтезу. По­ка­за­но, що використання сумісного гідротермального методу при отриманні ком­по­зиту β-FeOOH/вуглецеві нанотрубки дозволяє збільшити величину питомої ємності електродів до 87 Ф/г порівняно з 49 Ф/г для β-FeOOH без вуглецевої компоненти.

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

**АННОТАЦИЯ**

**Мохнацкая Л.В. Синтез, структура и электрохимические свойства нанодисперсных оксидов и оксид-гидроксидов железа. –** Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических на­ук по специальности 01.04.18 - физика и химия поверхности. ГВУЗ «Прикарпатс­кий национальный университет имени Василия Стефаника», Ивано-Франковск, 2021.

Работа посвящена решению фундаментальных и практических проблем, связан­ных с установлением общих закономерностей влияния параметров син­теза на структурные, магнитные, морфологические, электрические и фотока­тали­ти­ческие свойства оксидов и оксид-гидроксидов железа и их композитов c уг­леродными нанотрубками при условии апробации полученных систем в качестве основы элек­трод­ной композиции для электрохимических конденсаторов с применением про­то­н­но­го электролита. Использование теории частичного заряда позволило теоретически пре­дсказать условия получения фаз Fe3O4 и β-FeOОН методом осаждения. Про­ана­ли­зировано суперлинейное поведение частотнозависимой удельной электро­про­во­ди­мости ультрадисперсных фаз Fe3O4 и β-FeOОН. Установлено, что электроды на ос­нове Fe3O4 и β-FeOОН демонстрируют максимальные значения удельной емкости 32 и 80 Ф/г, соответственно. Применение композита Fe3O4/углеродные нанотрубки, по­лу­че­нного методом ультразвуковой гомогенизации, позволило незначительно под­нять емкость до 40 Ф/г. Продемонстрирована эффективность использования метода ион­ного обмена для получения литий-железной шпинели при температуре < 120oC с ис­поль­зованием ультрадисперсного прекурсора β-FeOОН. Обо­сновано не­при­ме­нимость модели Джилео-Исикава при анализе спектров Мессбауэра LiFe5O8.

Повышение молярной концентрации железосодержащего пре­кур­сора при по­лу­че­нии β-FeOОН методом осаждения ведет к уменьшению средних раз­меров криста­ллитов получаемых материалов, характеризуются частотно ак­ти­ви­ро­ванной по­ля­ро­нной проводимостью. Тестирование β-FeOОН разной степени крис­та­­личности в качестве основы электродной композиции показало, что увеличение ве­ли­чины удельной емкости наблюдается при условии уменьшения аг­ло­ме­ро­ва­нос­ти частиц β-FeOОН. Максимальная величина удельной емкости электродов на ос­но­ве β-FeOOH сос­тавляет 84 Ф/г. Установлено, что композиты β-FeOОН / TiO2 де­мон­стри­руют повышенную, по сравнению с недопованим диоксидом титана, фо­то­ка­та­ли­ти­ческую активность в реакции фотодеградации метиленового голубого кра­сителя.

Проанализировано эволюцию структуры при термообработке и фазовую ста­биль­ность ультрадисперсного β-FeOOH, полученного методом гидротермального син­теза. Показано, что использование совместного гидротермального метода при по­лучении композита β-FeOOH/углеродные нанотрубки позволяет увеличить зна­че­ние удельной емкости электродов до 87 Ф/г по сравнению с 49 Ф/г для β-FeOOH без углеродной компоненты.

**Ключевые слова:** оксид железа, оксид-гидроксид железа, углеродные нанотрубки, удельная емкость, фотокатализатор, электрохимический конденсатор.

**ABSTRACT**

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

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

The study is dedicated todetermine the patterns of synthesis influence on structural, magnetic, morphological, electric and photocatalytic properties of iron oxides and oxide-hydroxides and composite based on these materials, and carbon nanotubes with using the­se obtained systems as a base of electric composition for electrochemicalcapacitors with pro­ton electrolyte. The usage of partial charge theory allowed to predict conditions for ob­taining Fe3O4 and β-FeOОН phases by deposition method, moreover the experi­men­tal ve­ri­fication of obtained data was done. The superlinear behavior of frequency-depen­dent spe­cific electrical conductivity of ultrafine Fe3O4 and β-FeOОНphaseswas analyzed. It was established that electrodes based on Fe3O4 and β-FeOОН shows themaximum values of specific capacitance 32 and 80 F/g, respectively. The usage of obtained by the method of ultrasonic homogenization electrodes based on composite Fe3O4/carbon nano­tu­bes didn’t demonstrate prominent increase of specific capacitance, which didn’t exceed 40 F/g.The efficiency of using the ion exchange method to obtain complex iron and lithium oxides with spinel structure at temperature <120oC with usage of ultrafine β-FeOОН as precursor. Main patterns of structural-morphological dependence and depen­den­ce of micro magnetic properties of LiFe5O8 on synthesis conditions were defined, as well as there was explained that Gileo-Isikawa model can’t be used for interpretation of Mosbauer spectra of these materials.

It was defined that the increase in the molar concentration of iron-containing pre­cur­sor during β-FeOОН synthesis by deposition method leads to the decrease in the average si­ze of crystallites of the obtained material, which are characterized by frequency-activated po­laron conductivity. The application of β-FeOОНwith different crystallinity degree as a ba­se for electrode composition demonstrated the increase in specific capaci­tance under the con­dition of agglomeration decreasing of β-FeOОН particles, which have the “core-shell”structure.Moreover, the precursorconcentrationincreasing leads to the increase in­near-surface defective layerthickness. The thickness of near-surface layer doesn’t depend on iron-containing component morphology for β-FeOOH/carbon nano­tu­bes composite ma­te­rials. The particles size decreasing leads to the increase in charge car­riers scattering in­flu­ence on defects in near-surface layer in contrast to electrical con­ductivity increasing as a result of the increase of β-FeOOH nonstoichiometry and Fe2+ ions concentration. The ma­xi­mum value of specific capacitance for an electrode based on β-FeOOH is 84 F/g. For­ma­tion of composites with nanotubes leads to decreasing the value of specific capacitance due todecrease in trans­por­tefficiency of charge carriers. It was established that β-FeOОН / TiO2 composite ma­terials demonstrate increased photocatalytic activity in pho­to­deg­ra­dation reaction of me­thy­lene blue dyecompared toundoped titanium dioxidethat can beexplained by increase in the photogenerated current carrierslife time as a resultof elec­trons and holesseparation by heterojunction field on the phase boundary.

The structural evolution during heat treatment and phase stability of the obtained by the method of hydrothermal synthesis ultra fine β-FeOOH was analyzed. There was shown, that the usage ofcompatible hydrothermal method to obtainβ-FeOOH/carbon nano­tubes composite materials allows obtaining effective electrode material for hybrid capa­citors with water electrolyte with increased value of specific capacitance up to 87 F/g com­pared to 49 F/g for β-FeOOH without carbon component.

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