ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 4 (2006) С. 687-694

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 4 (2006) P. 687-694

УДК 547.791.8

ISSN 1729-4428

І.Ф. Миронюк[1], Б.К. Остафійчук[1], І.І. Григорчак[2], В.Д. Федорів[1], В.О. Коцюбинський[1], В.Л. Челядин[1], А.Ю. Підлужна[2]

# Будова та електрохімічні властивості наночастинок титан діоксиду легованого ферумом

*[1]Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ,e-mail: chvlchem@rambler.ru*
*[2]Національний університет «Львівська Політехніка», вул. Степана Бандери, 12 м. Львів,e-mail: ivangr@rambler.ru*

Золь-гель методом отримано нанокомпозит титан діоксид / ферум. Методами рентгеноструктурного аналізу, інфрачервоної та γ-резонансної спектроскопії встановлено фазовий склад та морфологію отриманих нанокомпозитів. Імпедансною спектроскопією досліджено вплив дисперсності нанокомпозиту, його фазового складу, ступеня структурної досконалості на кінетику процесу інтеркаляції іонів літію.

**Ключові слова:** титан діоксид; титан діоксид, легований залізом; літієва інтеркаляція.

*Стаття поступила до редакції 07.04.2006; прийнята до друку 15.06.2006.*

## Вступ

Прагнення до збільшення енергетичної ємності електрохімічних джерел живлення з інтеркаляційним механізмом струмоутворюючих реакцій актуалізувало наукові пошуки, акцентовані на цілеспрямовану модифікацію будови вихідних матеріалів-„господарів”. На даний час досліджено ряд катодних матеріалів на основі оксидів металів різного хімічного складу, які здатні адсорбувати іони літію. Серед них помітне місце займає титан діоксид, який може служити топохімічно-оборотним катодним матеріалом в літієвих акумуляторах [1,2], досягаючи максимального ступеня “гостьового” навантаження x = 1 при розряді до 1 В (x – молярна концентрація впроваджених атомів літію, що припадає на одну формульну одиницю матеріалу – „господаря”). Проте відсутність систематичних досліджень, що стосуються застосування легуючих інгредієнтів в основній матриці катодного матеріалу та їх впливу на протікання процесу літієвого впровадження, не дозволяє максимально ефективно використовувати даний матеріал для інтеркаляційного струмоутворення.

Титан діоксид існує в трьох кристалічних модифікаціях: рутил, анатаз і брукіт [3]. Структура рутилу характеризується системою взаємно паралельних каналів, орієнтованих паралельно до площини кристалографічної грані (110). У поперечному перерізі ці канали можуть бути представлені квадратом із стороною 3,35 Å. Для анатазу також характерна система каналів, розташованих паралельно до площини кристалографічної грані (001). Структуру анатазу і рутилу можна представити у вигляді тривимірних ланцюгів з октаедрів $TiO_6$. У кожнім із них центральний іон $Ti^{+4}$ оточений шістьма аніонами $O^{-2}$, чотири з яких знаходяться в екваторіальній площині, а два в аксіальних вершинах. Октаедри в рутилі трохи деформовані, однак вони зберігають орторомбічну симетрію. В анатазі спотворення більш істотні, що призводить до втрати орторомбічної симетрії. Зв'язки Ti - O в анатазі 1,980 Å (екваторіальні) і 1,985 Å (аксіальні) [4] є довшими, ніж у рутилі 1,946 Å (екваторіальні) та 1,976 Å (аксіальні) [5].

У даній роботі ставилась мета синтезувати складний нанокомпозитний матеріал $TiO_2$ / Fe із вмістом атомів заліза в межах від 0,5 до 20 мас.%, визначити його кристалічну будову, з’ясувати можливість ізоморфного заміщення атомів титану на атоми заліза в комірці $TiO_2$ , а також вивчити вплив фазового складу матеріалу, дисперсності нанокомпозиту, ступеня його структурної досконалості на кінетичні параметри процесу інтеркаляції іонів літію.

## I. Методи одержання нанокомпозитних матеріалів та їх дослідження

Синтез $TiO_2$ із вмістом заліза 0,5; 2; 5; 10 та 20 мас.% здійснювали шляхом золь-гель технології,

використовуючи прекурсори $TiCl_4$ та $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ у співвідношенні, необхідному для отримання заданого нанокомпозиту. Гідроліз гомогенної суміші компонентів проводили в концентрованій соляній кислоті. Конденсаційний процес утворення складного оксиду із суміші оксихлоридів титану та феруму в реакційне середовище активували введенням розчину NaOH. Після осадження твердої фази суспензію наночастинок промивали дистильованою водою до відсутності у ній іонів $Na^+$ та $Cl^-$. Після висушування порошки прожарювали при температурі 300 $^oC$ впродовж 2 годин.

Рентгенодифрактометричні дослідження нанокомпозитних матеріалів $TiO_2$ / Fe здійснювали на дифрактометрі ДРОН-4-07 з фокусуванням рентгенівських променів за схемою Брегга-Брентано у випромінюванні мідного аноду ($\lambda$ = 1,54178 Å) та Ni-фільтром в геометрії відбивання.

Для проведення $\gamma$ - резонансних спектральних досліджень ферумвмісних оксидних матеріалів використовували спектрометр ЯГРС-4М, що працював у режимі постійних прискорень. В якості джерела $\gamma$ - квантів застосовували ізотоп $Co^{57}$ активністю 50 мКu у хромовій матриці. Нестабільність нульового рівня швидкості та похибка реєстрації не перевищувала 0,5 каналу з 256, ширина резонансної лінії для металічного $\alpha$-Fe становила 0,30 мм/с.

Структурні зміни в нанокомпозитних матеріалах досліджувалися методом інфрачервоної спектроскопії. Інфрачервоні спектри пропускання (ІЧ спектри) дослідних зразків реєстрували з допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet. Для цього наважку зразка (4 мг) змішували з KBr у співвідношенні 1:100, подрібнювали у вібраційному млині 10 хвилин. Із приготовленої суміші пресуванням формували прозору пластинку розміром 20x5 мм$^2$.

Питому поверхню синтезованих порошків вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші при температурі 77,2 К, використовуючи для обліку об'єму адсорбованих газів хроматограф ХЛ-4. Похибка вимірів не перевищувала 6%. Для більш точного її визначення використовували аналізатор питомої поверхні Gemini 2360 (Micromeritics).

Кінетичні параметри електронно–діркового транспорту в досліджуваних матеріалах визначали методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот $10^{-2} \div 10^6$ Гц за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB" фірми "ECO CHEMIE" (Голандія), використовуючи комп'ютерні програми FRA-2 та GPES.

Вимірювання кінетичних параметрів процесу літієвої інтеркаляції здійснено за триелектродною електрохімічною схемою, в якій у якості електроду порівняння і протиелектроду виступав металічний літій, а в якості робочого електроду – досліджуваний матеріал. Всі дослідження проведено в сухій інертній атмосфері.

## II. Експериментальні результати та їх аналіз

Виявлено, що зміна масової концентрації $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в реакційному середовищі визначає не тільки співвідношення рентгенокристалічних алотропних модифікацій діоксиду титану (рутилу та анатазу) в нанокомпозитному матеріалі $TiO_2$ / Fe, але й впливає на його дисперсність (табл. 1).

За відсутності $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в результаті рідкофазного синтезу утворюється рутильна модифікація $TiO_2$ з незначним (до 2%) вмістом анатазу (рис. 1). При вмісті 0,5 мас. % Fe в нанокомпозитному матеріалі анатаз не реєструється. Зростання заліза до 2 та 5 мас. % феруму сприяє утворенню двохфазного матеріалу, а саме анатаз-рутильного оксиду (вміст анатазу в зразках: 3 - 44 %, 4 - 34 %) (табл. 1). Подальше збільшення вмісту Fe в $TiO_2$ призводить до формування однофазного анатазного нанокомпозиту. Так при вмісті 10 мас. % феруму на рентгенограмі 5 складного оксиду реєструються лише дифракційні лінії анатазу.

Водночас із зростанням вмісту Fe в оксидному нанокомпозиті простежується тенденція до збільшення ширини дифракційних максимумів, що зумовлюється зменшенням розмірів областей когерентного розсіювання. При вмісті 20 мас. % феруму нанокомпозитний матеріал стає рентгеноаморфним.

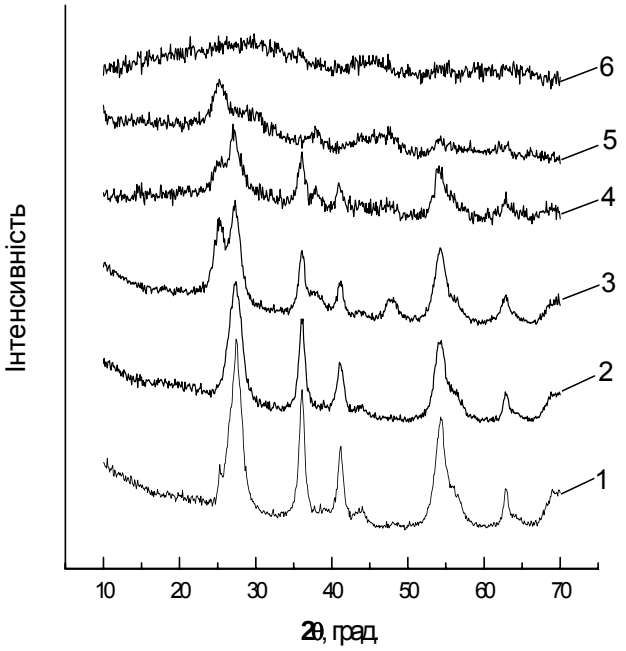


**Рис. 1.** Рентгенограми діоксиду титану (1), а також оксидного матеріалу $TiO_2$ / Fe з різним вмістом атомів Fe, мас. %:
0,5 Fe (2); 3 – 2 Fe (3); 5 Fe (4), 10 Fe (5) і 20 Fe (6)

**Таблиця 1**

Структурні параметри рентгенокристалічних фаз нанокомпозиту $TiO_2$ / Fe

| Номер зразка | Вміст Fe в $TiO_2$ ,·мас.% | Анатаз | | | Рутил | | | Питома поверхня, $м^2/г$ | Діаметр частинок d, нм |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Вміст, % | *a* = *b*, Å | *c*, Å | Вміст, % | *a*=*b*, Å | *c*, Å | | |
| 1 | 0 | 2 | 3,762 | 9,499 | 98 | 4,595 | 2,965 | – | – |
| 2 | 0,5 | – | – | – | 100 | 4,611 | 2,955 | 180 | 8 |
| 3 | 2 | 44 | 3,802 | 9,426 | 56 | 4,609 | 2,958 | 80 | 18 |
| 4 | 5 | 34 | 3,830 | 9,275 | 66 | 4,631 | 2,956 | 350 | 4 |
| 5 | 10* | 87 | 3,838 | 9,206 | 13 | – | – | 138 | 10 |
| 6 | 20 | – | – | – | – | – | – | 327 | 4 |
| похибка | | 3 | 0,004 | 0,004 | 3 | 0,004 | 0,004 | – | – |

* похибка на відносний вміст і параметри гратки для анатазу становить відповідно 5-7 % та > 0,01 Å ; визначення параметрів гратки рутилу неможливе

**Таблиця 2**

Параметри компонент мессбауерівських спектрів нанокомпозитів $TiO_2$ / Fe з різним вмістом заліза

| Вміст Fe в $TiO_2$ , мас. % | H, кЕ | $\delta_s$, мм/с | $\Delta_s$, мм/с | ω, мм/с | S, % |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 5 | – | 0,60 | 0,70 | 0,50 | 100 |
| 20 | 480<br>– | 0,70<br>0,55 | -0,10<br>0,73 | 0,77<br>0,55 | 10<br>90 |
| Похибка, % | 3 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | – |

1 – ефективне магнітне поле на ядрі заліза; 2 – ізомерний зсув відносно джерела в матриці хрому; 3 – квадрупольне розщеплення; 4 – ширина резонансної лінії; 5 – інтегральна інтенсивність.

Результати γ - резонансних спектроскопічних досліджень зразків $TiO_2$ / 5 % Fe та $TiO_2$ / 20% Fe наведено в табл. 2 та на рис. 2.

Гамма - резонансний спектр як для $TiO_2$ / 5% Fe, так і для $TiO_2$ / 20% Fe (домінуюча частина) є парамагнітним дублетом з квадрупольним розщепленням ~ 0,70-0,73 мм/с, що однозначно свідчить про зарядовий стан іонів заліза +3. Ізомерний зсув спектрів лежить в межах 0,60-0,70 мм/с, що корелює з даними [6] про характеристики іонів заліза в матриці $TiO_2$, де було отримано значення δ = 0,76±0,02 мм/с. Отже, можна стверджувати, що іони заліза заміщують катіонні позиції у вузлах катіонних підграток анатазу та рутилу. Для зразка $TiO_2$ / 20% Fe спостерігається секстиплет, що відповідає іонам заліза в

а

б

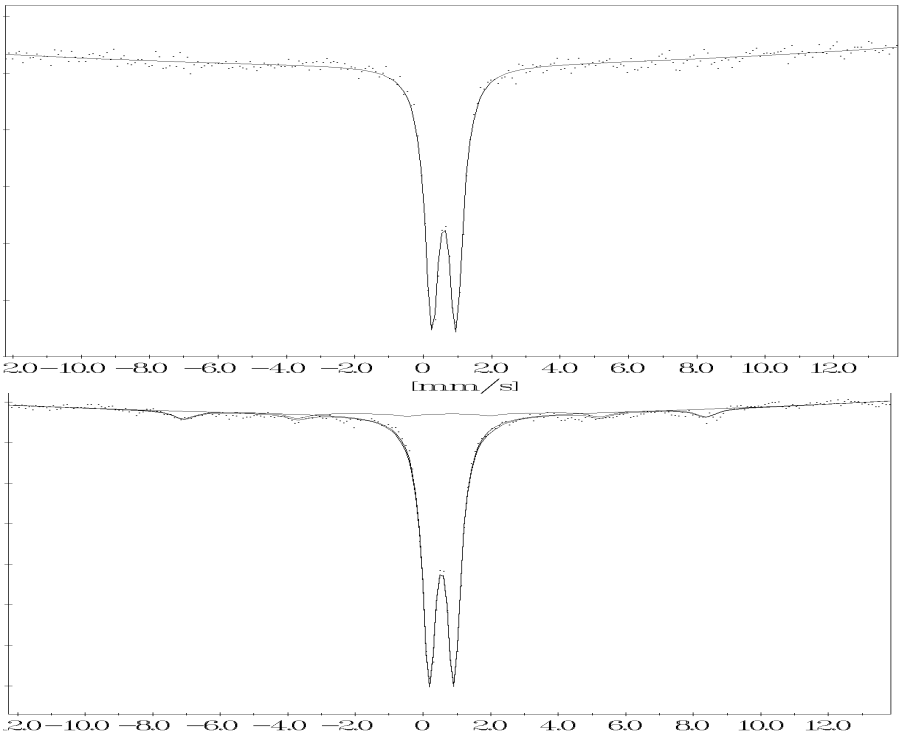


**Рис. 2.** Гамма-резонансні спектри оксидних систем $TiO_2$ / 5% Fe (а) та $TiO_2$ / 20% Fe (б)

магнітовпорядкованому стані.

Таким чином, результати мессбауерівської спектроскопії підтверджують дані рентгеноструктурного аналізу про відсутність оксидних залізовмісних фаз та доводять ізоморфне заміщення залізом титану в кристалічних вузлах матриці, чому сприяє близькість іонних радіусів $Fe^{3+}$ та $Ti^{4+}$ (0,67 та 0,64 Å відповідно). Дослідження такого заміщення та його вплив на магнітні властивості нанокомпозиту проводилося також в роботі [7], де автори вказують на існування різних зарядових станів заліза в матриці $TiO_2$ і роблять висновок про те, що допований залізом $TiO_2$ не є феромагнітним напівпровідником, а швидше немагнітним напівпровідником з нанорозмірними магнітовпорядкованими включеннями.

Ізоморфне заміщення $Fe^{3+}$ та $Ti^{4+}$ вивчалося авторами [8] на основі даних оптичної спектроскопії в ультрафіолетовому та видимому діапазонах. Виявлено зменшення розміру кристалітів при збільшенні відношення Fe / Ti в нанокомпозиті $TiO_2$ / Fe.

Зафіксоване нами зростання вмісту анатазу в синтезованому нанокомпозиті та одночасне зменшення розміру областей когерентного розсіювання із збільшенням відносного вмісту заліза (табл. 1) корелює з даними [9]. Таку тенденцію можна пояснити появою аніонних вакансій в приповерхневому шарі частинок композиту внаслідок заміщення $Ti^{4+}$ на $Fe^{3+}$, в результаті чого з великою ймовірністю формується дірчаста поверхня наночастинок, що фіксується як збільшення питомої поверхні матеріалу, розширення дифракційних ліній та відносне зменшення розмірів областей когерентного розсіювання. Дефектність аніонної підгратки визначає ступінь мікропористості синтезованого матеріалу $TiO_2$ / Fe, тому ріст відносного вмісту іонів $Fe^{3+}$, враховуючи меншу густину анатазу порівняно з рутилом (3,896 та 4,249 г/см$^3$ відповідно), призводить до збільшення ймовірності формування анатазної модифікації $TiO_2$, що підтверджується даними [10]. Зміни інтегральних значень сталих граток фазових компонентів композиту $TiO_2$ / Fe (табл. 1) відображають ріст дефектності кристалічних граток рутильної та анатазної складових. Зафіксовано анізотропний характер цих змін, який найсильніше проявляється для кристалографічного напрямку [001] в структурі анатазу. Подібний факт може свідчити про селективне заміщення іонами заліза вузлів катіонної підгратки анатазу безпосередньо в процесі синтезу, внаслідок структурної трансформації та енергетичної оптимізації високодефектних областей приповерхневих шарів частинок нанокомпозиту. Доказом просторово-регулярного розміщення іонів $Fe^{3+}$ у вузлах кристалічної гратки анатазу можна також вважати появу при високому ступені легування магнітовпорядкованої фази, параметри мессбауерівського спектру якої близькі до даних для октаедрично координованих ядер заліза в $Fe_3O_4$ [11].

В ІЧ-спектрах (рис. 3) незначні за інтенсивністю смуги при 1200 см$^{-1}$ та 1014 см$^{-1}$ характерні для рутильної модифікації $TiO_2$, і обумовлені коливаннями октаедрів $TiO_6$. Наявність навіть невеликої кількості атомів заліза в $TiO_2$ призводить до зміщення смуги при 1620 см$^{-1}$, яка, ймовірно, належить молекулам води, що зв'язані із структурними гідроксилами $TiO_2$ водневим зв'язком в короткохвильову область. При концентрації заліза 10 % і більше вона реєструється при 1645 см$^{-1}$. В спектрах зразків 3-6 з'являється нова смуга при 1321 см$^{-1}$, обумовлена коливаннями октаедрів $TiO_6$ структурних мотивів анатазу. Зазначена смуга реєструється в спектрах зразків, у яких присутня анатазна модифікація $TiO_2$.

Аналіз імпедансних характеристик досліджуваних матеріалів дозволив з'ясувати наявність кореляції між питомим опором ρ наночастинок $TiO_2$ / Fe (рис. 4) та їх середнім розміром (табл. 1).

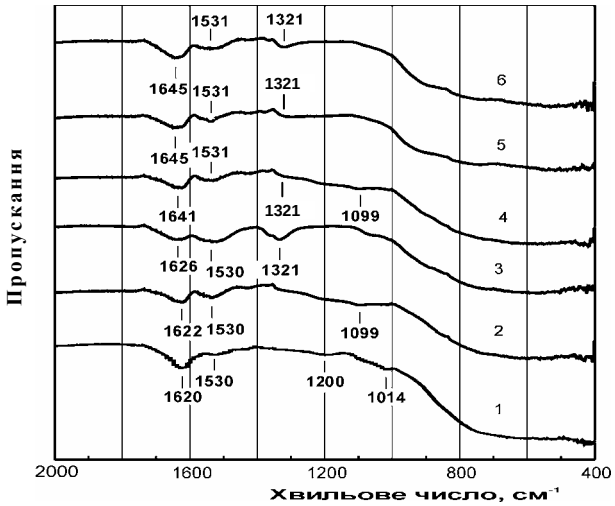


**Рис. 3.** ІЧ спектри титан діоксиду (1) та оксидної системи $TiO_2$ / Fe з різним вмістом атомів феруму, мас. %:
0,5 Fe (2); 2 Fe (3); 5 Fe (4), 10 Fe (5) і 20 Fe (6)

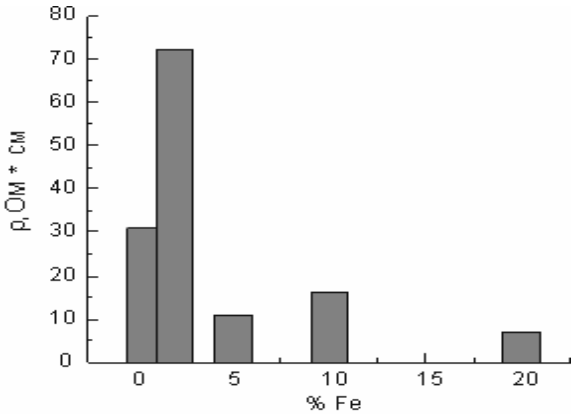


**Рис. 4.** Залежність питомого опору титан діоксиду від вмісту атомів заліза

Так зразки 4 та 6 порошкового титан діоксиду із вмістом феруму відповідно 5 та 20 % мають різну кристалічну будову, однак близькість середнього розміру частинок забезпечує матеріалам однаковий питомий опір.

В цей же час для зразків 3 та 4 ( вміст Fe відповідно 2 та 5 % ), що мають приблизно однаковий фазовий склад, але відрізняються середнім розміром частинок, питомий опір матеріалів різний.

Така особливість ферумвмісних нанокомпозитів проявляється на діаграмах Найквіста для спресованих наноматеріалів (рис. 5). Діаграми дрібнозернистих зразків $TiO_2$ , що містять 0,5; 5; 10 та 20 % Fe мають форму дуги. Це означає, що розсіювання носіїв заряду здійснюється в об'ємі зерна матеріалу одним потенціальним бар'єром.

Для грубозернистого оксидного матеріалу

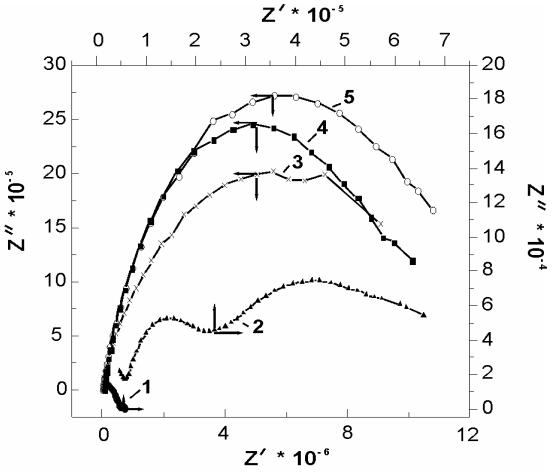


**Рис. 5.** Діаграми Найквіста для титан діоксиду з різним вмістом атомів заліза:
1 – 0,5 %; 2 – 2 %; 3 – 5 %; 4 – 10 %; 5 – 20 %

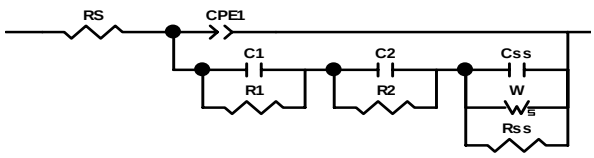


**Рис. 7.** Модельна еквівалентна схема для початкових стадій літієвої інтеркаляції $TiO_2$ легованого Fe

( вміст Fe 2 % ) діаграма сформована двома дугами. Дуга в низькочастотному діапазоні обумовлена помітним вкладом у розсіювання носіїв заряду міжзеренних бар'єрів.

Враховуючи нановимірний масштаб частинок досліджуваних матеріалів можна вважати, що домінуючий вплив на рух носіїв струму здійснює ефект "graphity", який пов'язаний з наявністю великого числа поверхневих станів в околі рівня Фермі за рахунок збільшення відношення числа поверхневих атомів до об'ємних [12].

На рисунку 6 показані експериментально одержані та змодельовані за схемою імпедансні характеристики катодного матеріалу $TiO_2$ / 20% Fe на початковій стадії літієвої інтеркаляції. Слід зазначити, що похибка по кожному параметру не перевищувала 3 %.

Діаграми Найквіста для початкової стадії впровадження літію в титан діоксид з різним вмістом феруму є однотиповими і за формою є близькими до діаграми, що показана на рис. 6. В залежності від вмісту Fe в $TiO_2$ низькочастотна пряма змінює свій нахил до осі дійсної частини імпедансу. Це засвідчує визначальну роль дифузійно-кінетичних процесів при інтеркаляції іонів літію.

При виборі еквівалентної схеми початкової стадії літієвої інтеркаляції нанокомпозиту $TiO_2$ / Fe враховували пористість електродного матеріалу,

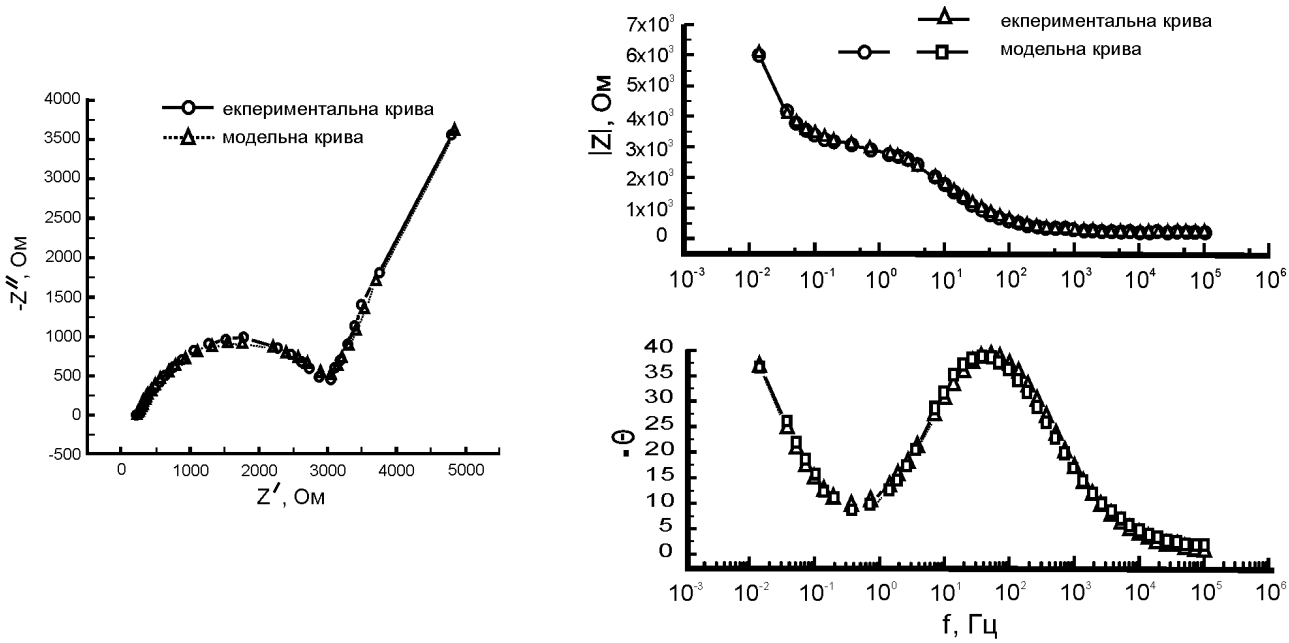


**Рис. 6.** Експериментальні та модельні імпедансні характеристики процесу літієвої інтеркаляції у $TiO_2$ / 20% Fe

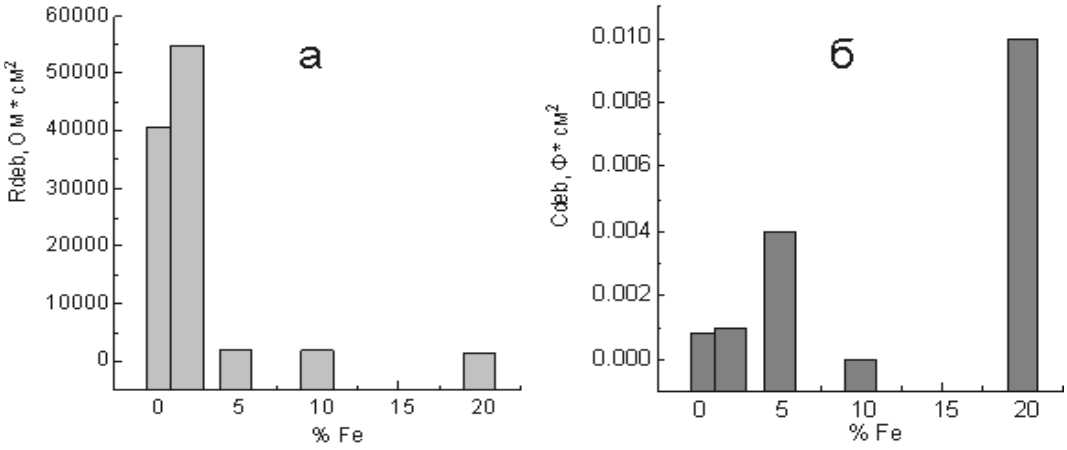


**Рис. 8.** Залежність опору (а) та ємності (б) області обмеженою об'ємним просторовим зарядом в титан діоксиді від вмісту феруму

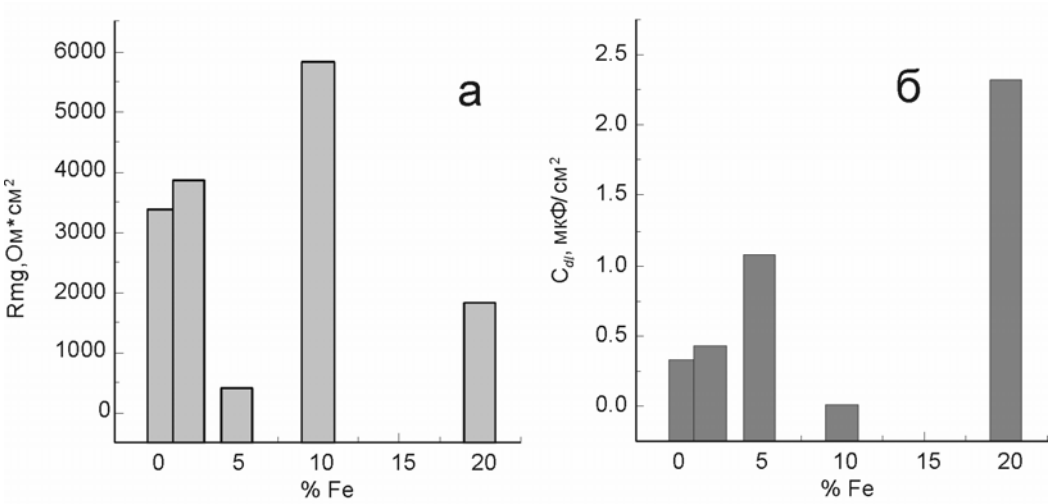


**Рис. 9.** Залежність опору стадії перенесення заряду через межу розділу електроліт // електрод $TiO_2$ / Fe (а) та ємності $C_{dl}$ (б) від вмісту феруму

наявність міжзеренних бар'єрів, можливість формування пасивуючої плівки на поверхні частинок та присутність в матеріалі-„господарі" областей, обмежених просторовим зарядом.

Еквівалентна схема, що моделює початкову стадію інтеркаляції літію в катодний матеріал $TiO_2$ / Fe, показана на рис. 7.

Опір $R_s$ це послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір електроліту, опір підвідних провідників та контактів. Серія послідовно включених ланок $R_1||C_1$ і $R_2||C_2$ моделює перенесення заряду відповідно через межу розділу електроліт || титан діоксид і через міжзеренні бар'єри. Ланка $R_{ss}$ || $C_{ss}$ || W відповідає за перенесення заряду через $TiO_2$ / Fe. Опір $R_{ss}$ ілюструє перенесення власних носіїв в об'ємі електроду, а наявність дифузійного імпедансу Варбурга (W) зумовлена концентраційною поляризацією системи при впровадженні літію. В ємність матриці $C_{ss}$ роблять внесок ємність області просторового заряду в шарі $TiO_2$ і геометрична ємність цього шару. Елемент постійної фази CPE моделює пористість структури електроду [13].

Результати комп'ютерного розрахунку параметрів модельних еквівалентних схем (рис. 8) підтвердили також переважаючий вплив розміру частинок і на опір області, обмеженої просторовим зарядом ($R_{Deb}$). Максимальні значення $R_{Deb}$ характерні для менш дисперсних матеріалів. У свою чергу, зменшення $R_{Deb}$ повинно призвести до росту ємності цієї області, що експериментально підтверджується (рис. 8 а,б).

Важливим кінетичним параметром інтеркаляційного струмоутворення являється опір стадії перенесення заряду ($R_{ct}$) через межу розділу електрод || електроліт, який визначає енергетичні характеристики джерел струму. Як видно з рис. 9 (а), він за даних умов, у більшій мірі, визначається розміром частинок, тобто густиною та топологією енергетичних станів поблизу рівня Фермі.

Протилежний розмірний ефект властивий ємності подвійного електричного шару ($C_{dl}$) зазначеної межі розділу (рис.9, б). На рис.10 показана

залежність коефіцієнту дифузії D при впровадженні

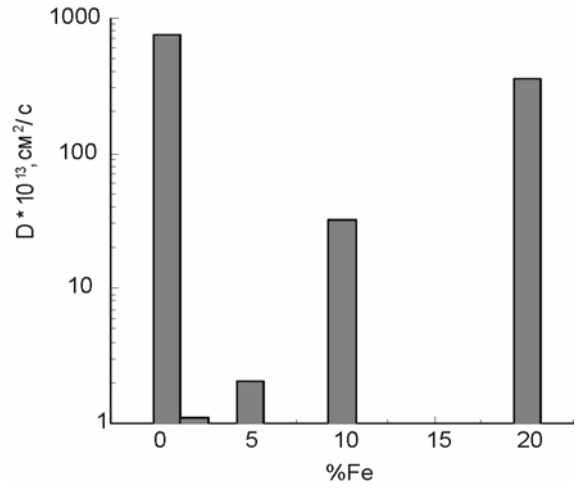


**Рис. 10.** Залежність коефіцієнту дифузії в нанокомпозиті $TiO_2$ / Fe від вмісту в ньому феруму

літію в нанокомпозити від вмісту феруму в $TiO_2$ .

Значення D корелює, як з розміром частинок (відповідальним за вплив особливостей електронної будови на коефіцієнт Вагнера), так і з фазовим складом (відповідальним за "фізичний" коефіцієнт дифузії).

## Висновки

Синтез титан діоксиду легованого ферумом золь-гель методом дозволяє отримувати нанокомпозити $TiO_2$ / Fe з високою питомою поверхнею, різним фазовим складом та різним ступенем структурної досконалості.

В процесі синтезу складного оксидного матеріалу відбувається заміщення $Ti^{4+}$ на $Fe^{3+}$ у вузлах катіонних підграток анатазу та рутилу. Збільшення ступеня легування залізом призводить до домінування в нанокомпозиті анатазної модифікації $TiO_2$. Зафіксовано анізотропний характер змін параметрів кристалічної гратки фаз нанокомпозиту, що може свідчити про селективне заміщення іонами заліза вузлів катіонних підграток.

Визначальною для величини значень опору стадії перенесення заряду через межу розділу електроліт || нанокомпозит при електрохімічній літієвій інтеркаляції є електронна будова нанокомпозиту. Саме розмір наночастинок визначає значення ємності подвійного електричного шару межі розділу електрод || електроліт та дебаєвський радіус екранування у частинці. Коефіцієнт дифузії, опір міжзеренних бар'єрів та їх ємність є залежні переважно від фазового складу матеріалу і в меншій мірі від розміру наночастинок.

***Миронюк І.Ф.*** – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, проректор з наукової роботи;

***Остафійчук Б.К.*** – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, ректор;

***Григорчак І.І.*** – доктор технічних наук, провідний науковий співробітник;

***Федорів В.Д.*** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

***Коцюбинський В.О.*** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

***Челядин В.Л.*** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

***Підлужна А.Ю.*** – аспірант кафедри загальної хімії.

[1] И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, И.И. Груданов. *Литиевые источники тока*, Энергоатомиздат, М. 450 с. (1992).

[2] Mariana V. Koudriachova, Nicholas M. Harrison, and Simon W. Leeuw. Effect of diffusion on lithium intercalation in titanium dioxide // *Physical Rewiew Letters*, **86** (7), pp. 1275-1278 (2001).

[3] Я.Г. Горощенко. *Химия титана.* Наукова думка, К., **1**, 416 с. (1970).

[4] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Cause. Theoretical analysis of the structure of titanium dioxide crystals // *Phys. Rev. B*, **47**(18), pp. 11717-11724 (1993).

[5] J.K. Burdett, T. Hughbands, G.J. Miller, J.W. Richarddson, J.V. Smith. Structural-electronic relationship of the rutile and anatase polymorphs on titanium dioxide at 15 and 295 K // *J. Amer. Chem. Soc.* **109** (17), pp. 3639-3646 (1987).

[6] *Химические применения мессбауеровской спектроскопии* / Под. ред. В.И.Гольданского. – М.: Мир, 503 с. (1970).

[7] S.A. Chambers, Y.J. Kim, J. Osterwalder, R.P. Sears, B. Taylor, B. Sinkovic, S. Thevuthasan, T. Droubay, V. Shutthanandan, S.M. Heald, C.M. Wang, A.S. Lea. MBE Growth and Properties of Fe- Cr- and Mn-doped $TiO_2$ // Nanoscale Science and Technology Workshop University of Washington-Seattle, p.18, (2003).

[8] Misook Kang, Suk-Jin Chounga, Jong Yul Park. Photocatalytic performance of nanometer-sized $Fe_xO_y/TiO_2$ particle synthesized by hydrothermal method // *Catalysis Today,* 87 pp. 87-97 (2003).

[9] N. Sijakovic-Vujici´c, M. Goti´c, S.Musi´c, M. Ivanda S. Popovi´c. Synthesis and Microstructural Properties of Fe-$TiO_2$ Nanocrystalline Particles Obtained by a Modified Sol-Gel Method // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 30, pp. 5-19 (2004).

[10] Yu-Hong Zhang, Armin Reller. Nanocrystalline iron-doped mesoporous titania and its phase transition // *J. Mater. Chem.*, 11, pp. 2537–2541 (2001).
[11] И.П. Суздалев. *Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии*. Атомиздат, М., 192 с. (1979).
[12] C.W. Kwon, S.J. Hwang, A. Poquet, N. Trueil, G. Campet, J. Portier and J.H. Choy. Nanocrystalline materials for Lithium batteries // *New trends in intercalation compounds for energy storage*. Kluwer Academic Publishers, pp. 439-446 (2002).
[13] А.Ю. Рычагов, Н.А. Уриссон, Ю.М. Вольфович. Электрохимические характеристики и свойства поверхности активированных углеродных электродов двойнослойного конденсатора // *Электрохимия,* **37** (11), сс. 1348-1356 (2001).

I.F. Myroniuk[1], B.K. Ostafiychuk[1], I.I. Grygorchak[2], V.D. Fedoriv[1], V.O. Kotsyubynsky[1], V.L. Chelyadyn[1], A.Yu.Pidluzhna[2]

## Structure and Electrochemical Properties of Nanoparticles of Titania Doped by Iron

[1]*Precarpathion National University named after V. Stefanyk, Shevchenko Str.,57, Ivano-Frankivsk, e-mail: chvlchem@rambler.ru*
[2]*National University "Lvivska Polithechnika", Bandery Str., 12, Lviv, e-mail: ivangr@rambler.ru*

Titanium dioxide/iron nanocomposite was prepared by sol-gel method. The phase structure and morphology of particles of received nanocomposites were determined by X-ray-structural, infra-red and γ-resonant spectroscopy methods. The influense of material particle sizes, its phase content, the degree of structure perfection was investigated by the impedance spectroscopy.

**Key words**: Titanium Dioxide, Iron-doped titania, Lithium intercalation.