

В.О. Коцюбинський<sup>1</sup>, В.В. Мокляк<sup>2</sup>, В.Л. Челядин<sup>1</sup>, К.Б. Остафійчук<sup>1</sup>, Н.І. Нагірна<sup>1</sup>,  
П.І. Колковський<sup>1</sup>

## Отримання та структура нанокompозитного матеріалу $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, [y\\_kotsuybunsky@mail.ru](mailto:kotsuybunsky@mail.ru)

<sup>2</sup>Спільна науково-дослідна лабораторія фізики магнітних плівок Інституту металофізики  
ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету  
імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, [ndlfmp@pi.if.ua](mailto:ndlfmp@pi.if.ua)

Запропоновано спосіб отримання нанокompозитних матеріалів  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Розроблено методику контролю фазового складу  $\text{TiO}_2$  при його отриманні методом рідкофазного гідролізу. Узагальнюючи експериментальні дані, запропоновано модель формування нанокompозиту  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$  в процесі сумісного гідролізу.

**Ключові слова:** нанокompозитні матеріали,  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ , рентгенодифрактометрія, месбауерівська спектроскопія.

*Стаття постуила до редакції 22.12.2009; прийнята до друку 15.06.2010.*

### Вступ

Перспективним напрямком створення нових оксидних наноматеріалів є синтез нанокompозитних структур (ізолювані нанокластери однієї фази в матриці іншої) або комбінованих сполук (ізоморфне заміщення іонів легуючої домішки в кристалічній матриці основного матеріалу). Розробка нових та вдосконалення існуючих методів отримання нанокompозитів відкриває шляхи до модифікації кристалічної та електронної структури матеріалу, його морфології та фазового складу для досягнення наперед заданих, оптимізованих під конкретну область застосування, властивостей.

Інтерес до наноматеріалів на основі діоксиду титану викликаний перспективою їх ефективного застосування в якості фотокатализатора, електродного матеріалу для літій-іонних джерел струму та фотоелектрохімічних пристроїв, газових сенсорів, протонних мембран паливних елементів. Легування діоксиду титану іонами металів дозволить змістити спектр власного поглинання матеріалу в видиму область, збільшити електропровідність матеріалу та підвищити, в кінцевому рахунку, коефіцієнт корисної дії фотовольтаїчного пристрою. Застосування іонів саме перехідних металів зумовлюється їх значною адсорбційною активністю в видимій області спектру та близькістю іонних радіусів до розміру іонів матриці.

### I. Отримання нанокompозитних матеріалів $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ та методи їх дослідження

**Перший етап.** Для отримання системи  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $x = 0,5; 2; 3; 6$  мас. %), в якості вихідних прекурсорів застосовували  $\text{TiCl}_4$  (Merck 99,9 мас.%) і  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  у співвідношеннях, необхідних для отримання заданого складу нанокompозиту. Гідролізуючим агентом служила соляна кислота (36 % водний розчин  $\text{HCl}$ ). Суміш  $(\text{TiCl}_4 + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  охолоджували до 273 К з допомогою льодяної бані та по-краплинно вводили соляну кислоту до припинення виділення  $\text{HCl}$ . Об'ємне співвідношення  $(\text{TiCl}_4 + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : \text{HCl}$  становило 2,4:1. В результаті реакції гідролізу одержували розчин гідроксидхлоридів титану та заліза у соляній кислоті ( $\text{pH} \approx -3,5$ ), який розбавляли дистильованою водою до отримання 1М-розчину.

Гідроліз гомогенної суміші компонентів в концентрованій соляній кислоті відбувався при наявності 5 мас. % солі сульфату натрію  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Конденсаційний процес утворення складного оксиду активували введенням в реакційне середовище розчину  $\text{NaOH}$ , доводячи його  $\text{pH}$  до значень  $\geq 3$ . Після часткової декантації матеріал витримувався в термостаті при температурі 310 К протягом 4 діб.

**Другий етап.** Коагуляція отриманих золів електролітично стимулювалася введенням 30 % водного розчину NaOH до досягнення значень  $\text{pH} = 7$  після чого золь витримувався при кімнатній температурі впродовж 8 годин. Будова, морфологія та дисперсність частинок визначалася швидкістю перебігу конденсаційних процесів,  $\text{pH}$  та температурою реакційного середовища. Після осадження твердої фази суспензію наночастинок кількаразово промивали дистильованою водою до відсутності у ній іонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$ .

**Третій етап.** Після просушування матеріали піддавалися термообробці при різних температурах. Матеріали  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$  досліджувалися безпосередньо після термообробки отриманого гелю при 320 K.

**Методи дослідження.** Дослідження структури матеріалів  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$  здійснювалося на дифрактометрі ДРОН-4-07 з фокусуванням рентгенівських променів по Бреггу-Брентано у випромінюванні кобальтового аноду ( $\lambda = 1,789007 \text{ \AA}$ ) та Fe-фільтром в геометрії відбивання. При рентгенодифрактометричному дослідженні мікроструктури матеріалів  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$  в якості еталона використовувався попередньо відпалений, полікристалічний крупноблочний діоксид кремнію  $\text{SiO}_2$ . Інтегральна ширина дифракційного профілю еталонного зразка на куті  $2\theta = 31,018^\circ$  становила  $0,258^\circ$ .

Месбауерівські дослідження проведено з використанням спектрометра MS-1104Em, ширина лінії для металічного  $\alpha\text{-Fe}$  становила  $0,29 \text{ мм/с}$ , калібрування ізомерних зсувів відбувалося відносно  $\alpha\text{-Fe}$ .

## II. Результати експерименту та їх обговорення

Серія містила зразки матеріалу  $\text{TiO}_2$  із вмістом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,5;2;3;6 мас.%, які досліджувалися безпосередньо після просушування отриманого гелю при 320 K протягом 2 год. без додаткового прожарювання.

З одержаних рентгенограм рис. 1 встановлено, що отриманий матеріал є монофазним і являє собою дрібнодисперсний анатаз. Зафіксовано кореляцію у змінах параметрів тетрагональної ґратки анатазу при загальній тенденції до їх зростання при збільшенні ступеня допування. Немонотонний характер цих залежностей (рис. 2), ймовірно, пов'язаний з перебігом релаксаційних ефектів в приповерхневому шарі частинок матеріалу при наявності іонів заліза.

Для визначення середнього розміру областей когерентного розсіювання в досліджуваних матеріалах та інтегральної величини відносних напруг між цими монокристалічними областями застосовувався метод Вільямсона-Холла для випадку лоренцівської форми апроксимуючої дифракційний профіль кривої.

Експериментальна залежність середнього розміру області когерентного розсіювання  $\langle D_V \rangle$

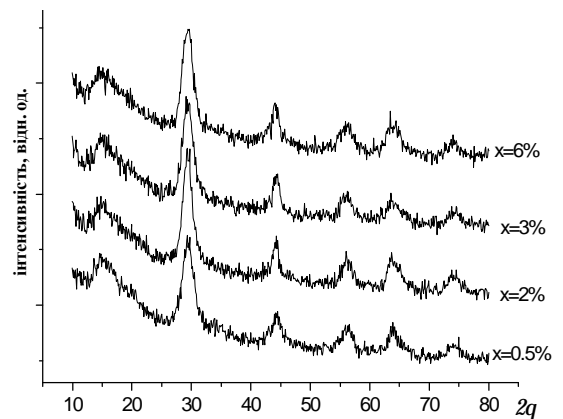


Рис. 1. Рентгенограми композитного матеріалу  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $x = 0,5; 2; 3; 6$  мас. %.

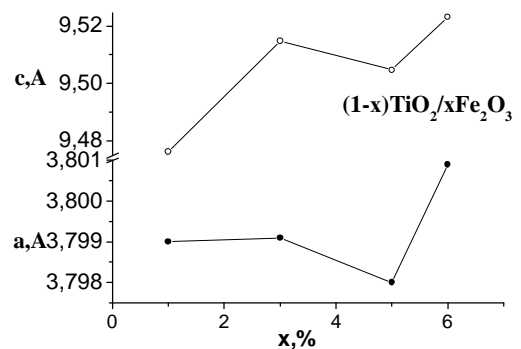
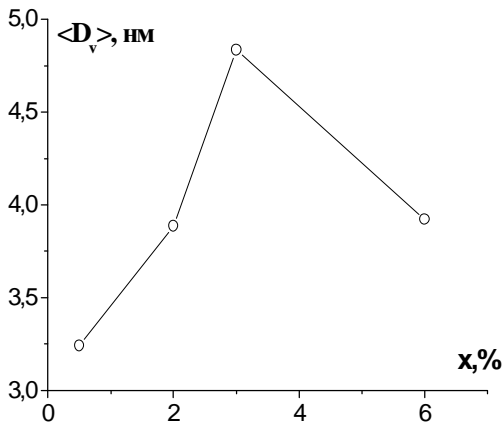


Рис. 2. Залежність параметрів кристалічної ґратки анатазу при збільшенні ступеня допування для нанокompозитного матеріалу  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $x = 0,5; 2; 3; 6$  мас. %.

(рис. 3) характеризується локальним максимумом для ступеня легування,  $x = 3$  мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Збільшення розміру ОКР відповідає укрупненню частинок матеріалу, зменшенню величини лапласівського тиску та релаксації кристалічної структури матеріалу в приповерхневих шарах частинки, що узгоджується з наведеними вище даними про зміни сталих ґраток матеріалу. Авторами [1] та [2] виявлено зменшення розміру кристалітів при збільшенні відношення  $\text{Fe} / \text{Ti}$  в нанокompозиті  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; проте в даних роботах при синтезі отримувалася суміш фаз анатаз-рутил з значним вмістом аморфної складової.

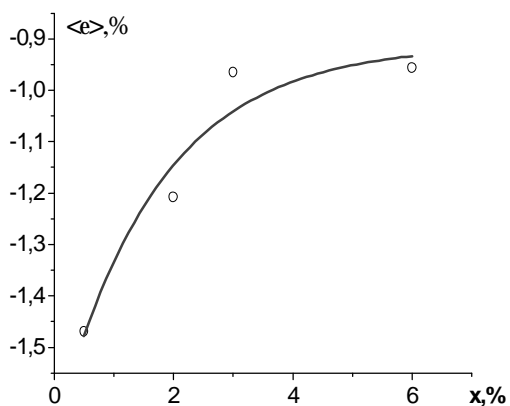
В нашому випадку ключову роль в досягненні контролю фазового складу матеріалу відіграла наявність солі сульфату натрію  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , яка блокувала фазовий перехід анатаз/рутил, проте втручання в перебіг конденсаційного процесу та контроль кислотності реакційного середовища вплинули на розміри частинок та викликали

немонотонну залежність розміру ОКР від ступеня легування. Водночас, отриманий результат доповнює дані роботи [3], де було показано прямий вплив масової концентрації заліза в реакційній суміші на співвідношення рентгенокристалічних алотропних модифікацій діоксиду титану (рутилу та анатазу) в матричній структурі, причому збільшення мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  веде до збільшення відносного вмісту анатазу в матеріалі.



**Рис. 3.** Залежність середнього розміру області когерентного розсіювання  $\langle D_V \rangle$  для різного ступеня легування,  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Виявлено напружений стан частинок наноконкомпозиту, причому домінуючими є деформації стиску, величина яких зменшується зі збільшенням ступеня легування. Експериментальна залежність  $\langle e \rangle$  від ступеня легування (рис. 4) добре описується експоненційним законом з виходом на насичення при величині напруг  $\langle e \rangle$  близько -0,92 %, проте детальний аналіз причин виникнення деформації потребує додаткових досліджень та збільшення кількості незалежних даних.



**Рис. 4.** Залежність середнього значення відносних напруг  $\langle e \rangle$  в частинках наноконкомпозиту  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

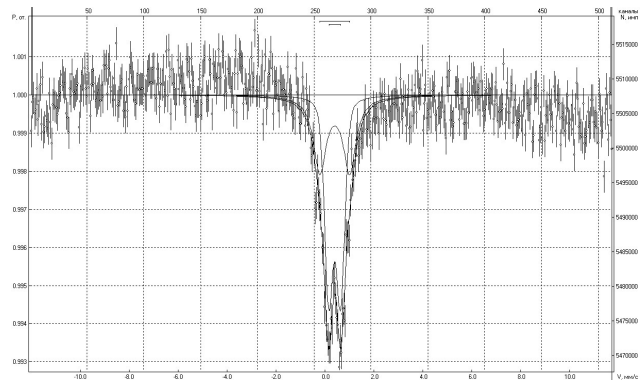
Поведінка залежності  $\langle e \rangle(x)$  також є підтвердженням активізації релаксаційних

процесів в матеріалі при ступені легування 3 мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Для отримання інформації про локальне оточення ядер  $\text{Fe}^{57}$  в отриманих матеріалах проводилося месбауерівське дослідження. При отриманні месбауерівських спектрів (МС) вносила відносно невелика кількість ядер  $\text{Fe}^{57}$  в матеріалі, що зумовлювало великий час набору інформації (1,5-2,5 доби) з відповідним накопиченням шумів. Для зразка з вмістом  $x = 0,5$  мас. % Fe виділити інформативну частину МС на фоні шумів не вдалося. Проведений відпал та кризіюмки мали за мету отримання додаткової інформації про локалізацію та зарядовий стан іонів Fe в структурі композитного матеріалу. Експериментальні МС наведено на рис.5,6,7, а параметри в табл.1.

Аналіз гамма-резонансних спектрів, отриманих для  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 3, 6$  мас.%) при температурі 293 К підтвердив результат рентгенофазового аналізу про відсутність кристалічнопорядкованих залізовмісних фаз в даних матеріалах. Показано, що в даному матеріалі впроваджені іони заліза також перебувають у високоспіновому стані  $\text{Fe}^{+3}$ , що узгоджується з даними [4].

В месбауерівському спектрі системи  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $x = 2$  мас. % було виділено два парціальні дублети (рис. 5), проте, виходячи з факту однаковості значень ізомерного зсуву імовірно є неперервний розподіл значень квадрупольного розщеплення з двома локальними максимумами ймовірності знаходження іонів в стані з певним типом ближнього оточення. Величини квадрупольного розщеплення  $D$  відповідають октакоординаному тривалентному  $\text{Fe}^{+3}$  [5].



**Рис. 5.** Месбауерівський спектр наноконкомпозиту  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $x = 2$  мас. %. Температура зйомки 293 К.

Порівняно великі значення  $D$  для однієї з компонент визначаються несиметричністю ближнього оточення іона  $\text{Fe}^{+3}$ . Параметри МС для компоненти №2 близькі до значень характеристик ядерного гамма-резонансу для іонів  $\text{Fe}^{3+}$  в октаедричному оточенні, які входять до складу  $\gamma\text{-FeOOH}$  [6]. Поява впорядкування цього типу може свідчити про локалізацію частини іонів  $\text{Fe}^{3+}$  в приповерхневому шарі наночастинок композиту та їх взаємодію з хемосорбованими на поверхні гідроксильними групами, проте однозначні

Таблиця 1

Параметри парціальних компонент месбауерівських спектрів  
(1-x)TiO<sub>2</sub>/xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Компo- нента	$d_s$ , мм/с	$D_s$ , мм/с	$a$ , мм/с	S, %
<b>x = 2%</b> T=293 K				
1	0,41 ± 0,01	1,21 ± 0,06	0,62 ± 0,05	41 ± 2
2	0,41 ± 0,01	0,47 ± 0,05	0,42 ± 0,05	59 ± 2
<b>x = 3%</b> T = 293 K				
1	0,38 ± 0,02	0,45 ± 0,02	0,40 ± 0,02	81 ± 2
2	0,44 ± 0,02	0,82 ± 0,02	0,42 ± 0,02	19 ± 1
<b>x = 3%</b> T = 88 K				
1	0,76 ± 0,02	0,47 ± 0,03	0,42 ± 0,02	73 ± 2
2	0,76 ± 0,02	0,78 ± 0,02	0,43 ± 0,02	27 ± 1
<b>x = 3%</b> 293K після відпалу при 200°C				
1	0,39 ± 0,02	0,47 ± 0,02	0,41 ± 0,02	79 ± 2
2	0,39 ± 0,02	0,85 ± 0,02	0,40 ± 0,02	21 ± 2
<b>x=6%</b> T = 293 K				
1	0,65 ± 0,02	0,51 ± 0,02	0,42 ± 0,02	75 ± 2
2	0,62 ± 0,02	0,75 ± 0,02	0,57 ± 0,02	25 ± 1
<b>x = 6%</b> T = 293 K після відпалу при 200°C				
1	0,38 ± 0,02	0,54 ± 0,01	0,42 ± 0,02	71 ± 2
2	0,41 ± 0,02	0,92 ± 0,02	0,78 ± 0,02	29 ± 1

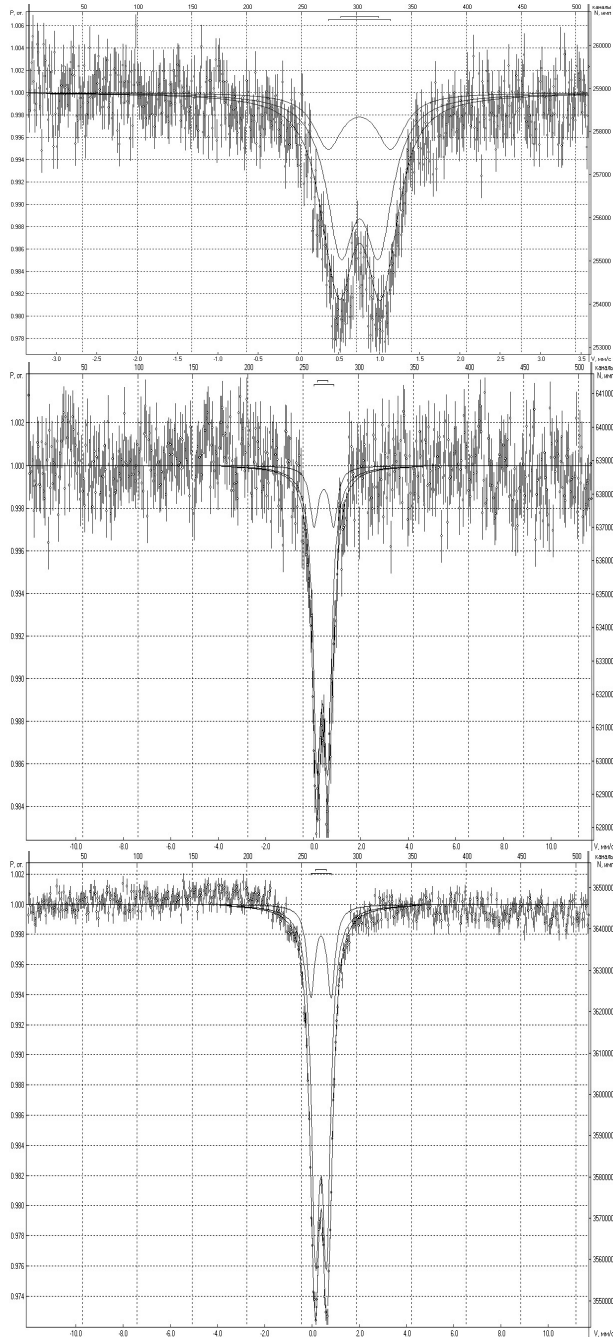
висновки утруднені. Факт ізоморфного впровадження в позиції Ti<sup>4+</sup> іонів Fe<sup>3+</sup> підтверджується зафіксованим збільшення сталих ґраток легованих зразків. Заміщення Ti<sup>4+</sup> на Fe<sup>3+</sup> може відбуватися як безпосередньо в процесі синтезу, так і в результаті дифузійного руху чи структурної трансформації та енергетичної оптимізації високодефектних областей приповерхневих шарів частинок нанокompозиту.

У месбауерівському спектрі системи (1-x)TiO<sub>2</sub>/xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, x = 3мас.%, отриманому при кімнатній температурі (рис. 6), як і в зразку (1-x)TiO<sub>2</sub>/xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, x = 2мас.%, доміантною залишається складова з квадрупольним розщепленням  $D = 0,45 - 0,47$  мм/с; значення  $D$  для іншої складової зменшується до  $D = 0,82$  мм/с порівняно з параметрами компоненти №1 зразка (1-x)TiO<sub>2</sub>/xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, x = 2мас.%, що відповідає підвищенню симетрії оточення месбауерівських ядер і свідчить про перебіг релаксаційних процесів в системі.

Зйомка при 88 K не виявила окремих залізовмісних фаз, які при кімнатних температурах могли б перебувати в парамагнітному стані. Зміни параметрів месбауерівських спектрів при криозйомці

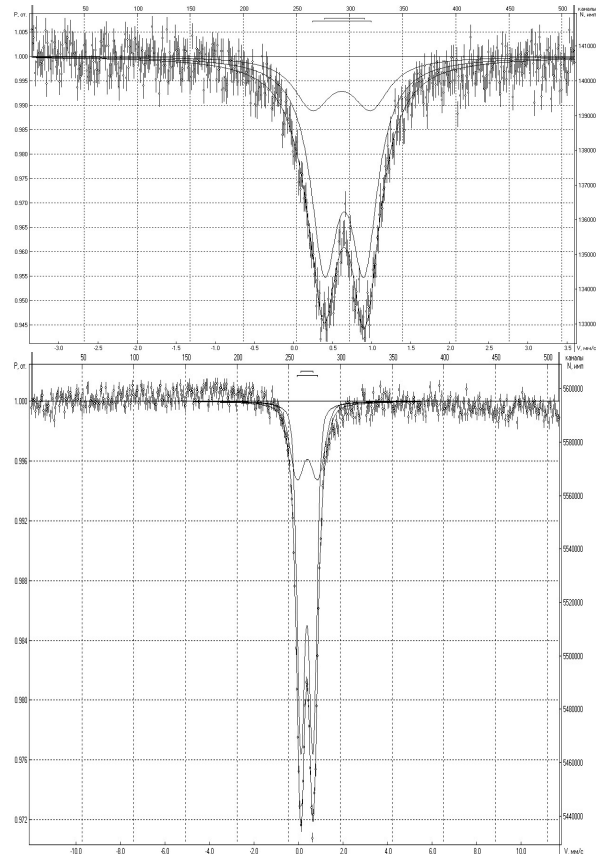
визначаються виключно ефектами реорганізації кристалічної ґратки анатазу та змінами градієнту електричного поля на ядрах Fe<sup>57</sup>, що є результатом термічно індукованих змін заселеності валентних оболонок месбауерівського іона. Зафіксовано збільшення (практично вдвічі) значень ізомерного зсуву для обох компонент порівняно зі зйомкою при кімнатній температурі невідпаленого матеріалу при збереженні їх однаковості в межах похибки апроксимації – 0,76 мм/с; значення квадрупольного розщеплення практично не змінилися. Збільшення ізомерних зсувів свідчить про зменшення ступеня ковалентності хімічного зв'язку Fe (в позиції Ti)– O. Характер хімічного зв'язку визначається в першу чергу внеском іонної складової, зумовленої переносом електронів від атома заліза до кисню, і очікується порівняно менший вплив ковалентної складової, зумовленої взаємодією p- і d-станів кисню та заліза відповідно. Відповідно до результатів відпалу зразка (1-x)TiO<sub>2</sub>/xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, x = 3мас.% при 200°C протягом 2 год., магнітна мікроструктура зразка є стійкою, параметри МС дуже близькі до даних, отриманих для вихідного зразка при кімнатній температурі.

Для спектру системи  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $x = 6$  мас. % (кімнатна температура) виділено дві парціальні складові (рис. 7), причому зафіксовані попередньо закономірності зберігаються. Параметри домінуючої компоненти (~75%) відрізняються відносним збільшенням величини ізомерного зсуву,



**Рис. 6.** Месбауерівський спектр нанокompозиту  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $x=3$  мас.%; температура зйомки: а) 88 К, б)  $T = 293\text{K}$ , в)  $T = 293\text{K}$  після відпалу при  $200^\circ\text{C}$ .

що свідчить про зміни в характері хімічного зв'язку Fe-O з відносним (порівняно зі зразками  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $x = 2$  мас.% та  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $x = 3$  мас.%) зменшенням його ковалентної складової. Відпал при  $200^\circ\text{C}$  проявляється у відносному



**Рис. 7.** Месбауерівський спектр нанокompозиту  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $x = 6$  мас.%; температура зйомки: а)  $T = 293\text{K}$ , б)  $T = 293\text{K}$  після відпалу при  $200^\circ\text{C}$ .

зменшенні ізомерних зсувів та збільшенні величин квадрупольного розщеплення для компоненти №2.

Узагальнюючи експериментальні дані, можна запропонувати наступну модель перебігу процесу формування нанокompозиту  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В процесі сумісного гідролізу відбувається як ізоморфне заміщення залізом титану в кристалічних вузлах матриці (іонні радіуси для  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Ti}^{4+} - 0,67$  та  $0,64 \text{ \AA}$  відповідно), так і локалізація іонів заліза на поверхні зародків кристалічної фази з утворенням хімічних зв'язків з аніонами  $\text{O}^{2-}$ , які знаходяться в екваторіальній площині октаедрів  $\text{TiO}_6$  з приєднанням групи OH. Таким чином, блокується формування лінійних ланцюгів октаедрів  $\text{TiO}_6$  (утворення рутильної фази  $\text{TiO}_2$ ), і створюються передумови для побудови спіральних ланцюгів, об'єднаних гранями октаедрів  $\text{TiO}_6$ , (утворення анатазної фази  $\text{TiO}_2$ ). Наявність солі сульфату натрію  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  також зумовлює блокування фазового переходу анатаз / рутил завдяки формуванню місткових бідентатних комплексів сульфогруп  $\text{SO}_4^{2-}$  з іонами кисню саме екваторіальної площини октаедрів  $\text{TiO}_6$ . Тенденцію до збільшення дисперсності матеріалу при зростанні вмісту іонів  $\text{Fe}^{3+}$  можна пояснити появою аніонних вакансій в приповерхневому шарі частинок композиту внаслідок заміщення  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$ , в результаті чого з великою ймовірністю формується пориста поверхня

наночастинок [7], що фіксується як збільшення питомої поверхні матеріалу, уширення дифракційних ліній та відносно зменшення розмірів областей когерентного розсіювання. Дефектність аніонної підґратки визначатиме ступінь пористості структури синтезованого матеріалу  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ , тому ріст відносного вмісту іонів  $\text{Fe}^{3+}$ , враховуючи меншу густину анатазу порівняно з рутилом (3,896 та 4,249 г/см<sup>3</sup> відповідно), буде ще одним фактором, що збільшує ймовірність формування анатазної модифікації  $\text{TiO}_2$  [8].

## Висновки

Розроблено методику контролю фазового складу нанокompозитних матеріалів  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $x = 0,5; 2; 3; 6$  мас. %) при отриманні їх методом рідкофазного гідролізу. Виявлено, що отримані системи являють собою монофазний матеріал – анатазну модифікацію діоксиду титану без наявності залізвмісних оксидних фаз.

Режим термообробки на кінцевій стадії отримання продукту суттєво впливає на поведінку мікроструктурних характеристик групи матеріалів  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Для даного матеріалу спостерігається домінування деформацій стиску. Експериментальна залежність середнього розміру ОКР характеризується локальним максимумом для ступеня легування  $x=3$  мас. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при подальшій тенденції до збільшення розміру ОКР.

Месбауерівські дослідження при температурах 293 К та 88 К для системи  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $x = 0,5; 2; 3; 6$  мас. %), не виявили магнітопорядкованих залізвмісних фаз. В зразках присутні іони  $\text{Fe}^{3+}$  в октаедричному оточенні, які входять у рентгеноаморфну сполуку  $\gamma\text{-FeOOH}$ , що свідчить про локалізацію близько 60% іонів  $\text{Fe}^{3+}$  в високодефектному приповерхневому шарі наночастинок композиту та їх взаємодію з хемосорбованими на поверхні гідроксильними групами.

Пропонується модель формування

нанокompозиту  $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$  в процесі сумісного гідролізу. Відбувається як ізоморфне заміщення залізом титану в кристалічних вузлах матриці, так і локалізація іонів заліза на поверхні зародків кристалічної фази з утворенням хімічних зв'язків з аніонами  $\text{O}^{2-}$ , які знаходяться в екваторіальній площині октаедрів  $\text{TiO}_6$  з приєднанням групи  $\text{OH}$ . Наявність солі сульфату натрію  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  зумовлює формування місткових бідентатних комплексів сульфогруп  $\text{SO}_4^{2-}$  з іонами кисню, які також належать екваторіальній площині октаедрів  $\text{TiO}_6$ . В результаті відбувається блокування формування лінійних ланцюгів октаедрів  $\text{TiO}_6$ , і створюються додаткові передумови для побудови спіральних ланцюгів об'єднаних площинами граней октаедрів  $\text{TiO}_6$  (утворення анатазної модифікації  $\text{TiO}_2$ ). Тенденція до збільшення дисперсності матеріалу при зростанні вмісту іонів  $\text{Fe}^{3+}$  пояснюється появою аніонних вакансій в приповерхневому шарі частинок композиту внаслідок заміщення  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$ .

*Робота виконана в рамках проекту UKX 2-9200-IF-08 за підтримки CRDF/USAID.*

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

**Мокляк В.В.** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник спільної науково-дослідної лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

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

**Остафійчук К.Б.** – інженер;

**Назірна Н.І.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Колковський П.І.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] Sijakovic-Vujcic N. Synthesis and Microstructural Properties of Fe-TiO<sub>2</sub>. Nanocrystalline Particles Obtained by a Modified Sol-Gel Method / N. Sijakovic-Vujcic, M. Gotic, S. Music [at al.] // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. (30), pp. 5-19 (2004).
- [2] Misook Kang. Photocatalytic performance of nanometer-sized Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> particle synthesized by hydrothermal method / Misook Kang, Suk-Jin Choung, Jong Yul Pak // *Catalysis Today*, (87), pp. 87-97 (2003).
- [3] Ingo G. Thermal analysis of binary system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> obtained by sol-gel technique / G. Ingo, C. Riccucci, G. Bultrini [at al.] // *Journal of Thermal Analysis*, **81**(1), pp. 35-39 (2005).
- [4] Hi Min Lee Effects of oxygen vacancies on the ferromagnetism in Fe-doped anatase TiO<sub>2</sub> / Hi Min Lee, Chul Sung Kim // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (310), pp. 2099-2101 (2007).
- [5] Kuzmann E. Critical Review of Analytical Applications of Messbauer Spectroscopy Illustrated By Mineralogical And Geological Examples / E. Kuzmann, S. Nagy, A. Vertes // *Pure Appl. Chem.*, **75**(6), pp. 801-858 (2003).
- [6] *Химические применения мессбауеровской спектроскопии* / Под. ред. В.И. Гольданского. Мир, М. 503 с. (1970).
- [7] Sijakovic-Vujcic N. Synthesis and Microstructural Properties of Fe-TiO<sub>2</sub>. Nanocrystalline Particles Obtained by a Modified Sol-Gel Method / N. Sijakovic-Vujcic, M. Gotic, S. Music [at al.] // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. (30), pp. 5-19 (2004).

- [8] Hi Min Lee Effects of oxygen vacancies on the ferromagnetism in Fe-doped anatase TiO<sub>2</sub> / Hi Min Lee, Chul Sung Kim // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (310), pp. 2099-2101 (2007).

V.O. Kotsyubynsky<sup>1</sup>, V.V. Mokliak<sup>2</sup>, V.L. Chelyadyn<sup>1</sup>, K.B. Ostafiichuk<sup>1</sup>, N.I. Nagirna<sup>1</sup>,  
P.I. Kolkovsky<sup>1</sup>

## **Production and Structure of (1-x)TiO<sub>2</sub>/xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Material**

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str.,  
Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, [v\\_kotsyubynsky@mail.ru](mailto:v_kotsyubynsky@mail.ru)

<sup>2</sup>A general research laboratory of physics of magnetic tapes of G.V. Kurdyumov Institute for  
Metal Physics, N.A.S. Ukraine and of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, [ndlfmp@pu.if.ua](mailto:ndlfmp@pu.if.ua)

The way of obtaining of (1-x)TiO<sub>2</sub>/xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite materials and methods of their investigation are proposed. The check-out methodology of TiO<sub>2</sub> phase composition at its obtaining by liquid-phase method is developed. The model of (1-x)TiO<sub>2</sub>/xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite formation at the process of consistent hydrolysis is proposed on the experimental data basis.