

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
“ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ВАСИЛЯ СТЕФАНІКА”**

На правах рукопису

КОЛКОВСЬКИЙ Павло Ігорович

УДК 537.214: 620.18:620.93

**ОТРИМАННЯ, СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНОГО ФТОРИДУ ЗАЛІЗА**

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:
член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор **Остафійчук Богдан Костянтинович**

Ідентичність всіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 20.051.06

к. ф. – м. н., доцент

Л. С. Яблонь

_____ **2015р.**

Івано-Франківськ – 2015

ЗМІСТ

| | стор. |
|--|-------|
| ВСТУП | 6 |
| СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ | 5 |
| РОЗДІЛ I. ФТОРИДИ ЗАЛІЗА – КРИСТАЛІЧНА І МАГНІТНА СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ | 11 |
| 1.1. Кристалічна структура фторидів заліза..... | 11 |
| 1.2. Магнітні властивості фторидів заліза..... | 18 |
| 1.3. Електрохімічні властивості фторидів заліза..... | 29 |
| Висновки I розділу | 37 |
| РОЗДІЛ II. ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ | 38 |
| 2.1. Особливості отримання фторидів заліза та їх гідратованих форм | 38 |
| 2.2. Дериватографічний аналіз при вивченні процесів, які відбуваються в гідратованих формах галогенідів заліза при терморозкладі..... | 41 |
| 2.3. Застосування методу рентгенофазового аналізу при дослідженні кристалічної структури фторидів заліза та їх гідратованих форм | 43 |
| 2.4. Особливості застосування месбауерівської спектроскопії при вивченні магнітної мікроструктури нанодисперсних форм фторидів заліза..... | 47 |
| 2.5. Дослідження поверхневих ефектів методом адсорбційної порометрії. Метод БЕТ..... | 49 |
| 2.6. Спосіб формування макету ЛДС. Гальваностатичний режим заряд-розряду макетів ЛДС..... | 53 |
| 2.7. Методика імпедансної спектроскопії. Моделювання еквівалентних електричних схем..... | 56 |
| 2.8. Потенціодинамічне циклювання. Критерій оборотності системи | 64 |
| Висновки II розділу..... | 66 |

| | |
|---|------------|
| РОЗДІЛ III. ГІДРАТОВАНІ ТА БЕЗВОДНІ ФОРМИ НАНОДИСПЕРС- | |
| НИХ ТРИФТОРИДІВ ЗАЛІЗА: ОТРИМАННЯ, КРИСТАЛІЧ- | 67 |
| НА ТА МАГНІТНА СТРУКТУРИ, МОРФОЛОГІЯ..... | |
| 3.1. Кристалічна та магнітна структура тригідрату трифториду заліза | 68 |
| 3.2. Термогравіметричний аналіз розкладу тригідрату трифториду заліза в потоці аргону..... | 71 |
| 3.3. Термогравіметричний аналіз розкладу тригідрату трифториду заліза на повітрі та в атмосфері продуктів розкладу..... | 77 |
| 3.4. Кристалічна та магнітна структура трифторидів заліза отриманих стадійним термічним відпалом $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в потоці аргону..... | 83 |
| 3.5. Кристалічна та магнітна структура трифторидів заліза отриманих стадійним термічним відпалом $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на повітрі..... | 89 |
| 3.6. Кристалічна та магнітна структура трифторидів заліза отриманих стадійним термічним відпалом $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфері продуктів розкладу..... | 94 |
| 3.7. Кристалічна та магнітна структура гідратованих фторидів заліза змішаної валентності отриманих сонохімічним методом..... | 99 |
| 3.8. Морфологічні характеристики синтезованих систем на основі трифториду заліза..... | 101 |
| Висновки III розділу..... | 104 |
| | |
| РОЗДІЛ IV. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛДС З КАТОДА- | |
| МИ НА ОСНОВІ ТРИФТОРИДУ ЗАЛІЗА..... | 106 |
| 4.1. Гальваностатичний режим роботи електрохімічних комірок ЛДС з катодами на основі отриманих фторидів заліза..... | 106 |
| 4.2. Рентгенофазовий аналіз та месбауерівські дослідження сполук впровадження при інтеркаляції іонів Li^+ в катодні композиції на | 114 |

| | |
|---|------------|
| основі фторидів заліза..... | |
| 4.2.1. Катод на основі матеріалу V1..... | 114 |
| 4.2.2. Катод на основі матеріалу V2..... | 119 |
| 4.2.3. Катод на основі матеріалу V3..... | 121 |
| 4.2.4. Катод на основі матеріалу V4..... | 123 |
| 4.2.5. Катод на основі матеріалу S3..... | 126 |
| 4.3. Імпедансні дослідження ЛДС з катодами на основі фторидів заліза. | 127 |
| 4.4. Потенціодинамічне циклювання ЛДС з катодами на основі фторидів заліза..... | 139 |
| Висновки IV розділу..... | 141 |
| ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ..... | 142 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 144 |

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- НВК – напруга відкритого кола комірки;
КМ – катодний матеріал;
ПЕХ – питомі енергетичні характеристики;
ЛДС – літієве джерело струму;
ЕРС – електрорушійна сила;
РФА – рентгенофазовий аналіз;
МС – месбауерівська спектроскопія;
ОКР – область когерентного розсіювання;
ІС – імпедансна спектроскопія;
ТГ – термогравіметрія;
ДТА – диференціальний термічний аналіз;
ЦВА – циклічна вольтамперометрія

ВСТУП

Актуальність теми. Ключовими завданнями прикладної фізики на сьогодні є розробка нових та вдосконалення існуючих мобільних електрохімічних джерел струму, збільшення питомих ємності та потужності яких є критично важливими факторами для розвитку цілих галузей економіки. Фактори, що стимулюють ці процеси – необхідність переходу на електричний транспорт, збільшення числа варіантів портативної електроніки та електроінструменту. При цьому особливу вагу отримують оборотні літєві джерела струму (ЛДС), які на сьогодні є оптимальним варіантом перетворення хімічної енергії в електричну. Пошук шляхів підвищення енергії та потужності ЛДС відбувається в напрямку розробки нових електродних матеріалів з оптимізованими та узгодженими структурними, морфологічними та електрохімічними властивостями. Застосування наноструктурованих матеріалів дозволяє через вплив розмірних ефектів оптимізувати процеси переносу заряду в електроді. Одним з найбільш перспективних катодних матеріалів в цьому плані є трифторид заліза FeF_3 , що пов'язано з стабільністю його кристалічної структури (результат сильних іонних зв'язків метал-ліганд), порівняно високою напругою відкритого кола (до 4 В) та відносно малою молярною масою, максимальна теоретична питома ємність матеріалу складає 712 А·год/кг. Таким чином, трифторид заліза є конкурентом домінуючого сьогодні на ринку катодного матеріалу на основі LiCoO_2 та іншої перспективної сполуки LiFePO_4 .

Водночас, можна виділити такі основні причини, які зумовлюють недостатню індустріалізацію катодних матеріалів на основі трифториду заліза: низька електропровідність діелектрика та чутливість до вологи. Незважаючи на значну зацікавленість даною проблематикою, процес дегідратації гідратів трифториду заліза залишається порівняно мало дослідженим. При цьому в літературі наводяться суперечливі дані стосовно температурних режимів отримання безводних форм трифториду заліза та відсутні дослідження впливу присутності додаткових фаз оксидів заліза на енергоємнісні параметри ЛДС. Існуючі фрагментарні повідомлення не дають цілісної картини даних процесів, що в свою чергу не дозволяє прогнозувати перспективи практичного ви-

користання гідратованих і безводних трифторидів заліза в технології літєвих джерел струму.

Таким чином, комплексне дослідження закономірностей утворення нанодисперсного трифториду заліза з різним ступенем гідратації та його безводних форм, нанокмпозитів $\text{FeF}_3 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, систем змішаної валентності $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, дослідження особливостей морфології, кристалічної та магнітної структур даних матеріалів і апробація їх в якості основи для катодів ЛДС є важливою науково-практичною задачею, яка і визначає актуальність дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася в наукових лабораторіях кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» і у спільній навчально-науковій лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України та ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» і є складовою наукових проектів “Електродні матеріали на основі нанорозмірних залізовмісних сполук для електрохімічних пристроїв генерації та накопичення електричної енергії” (№ 0114U001128), “Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення електричної енергії” (CRDF/USAID, UKX 2-9200-IF-08 та МОН України, № 0109U007767).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей змін кристалічної та магнітної мікроструктур гідратованих форм трифторидів заліза в процесі термічного розкладу, отримання ультрадисперсних трифторидів заліза з різним ступенем гідратації, нанокмпозитів $\text{FeF}_3 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і систем змішаної валентності $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в нанорозмірному стані та з'ясування особливостей перебігу електрохімічних процесів в ЛДС з катодами на основі цих матеріалів.

Для досягнення вказаної мети вирішувалися наступні наукові завдання:

- встановлення закономірностей термічного розкладу тригідрату трифториду заліза в потоці аргону, атмосфері продуктів розкладу і на повітрі;

- дослідження процесів трансформації кристалічної та магнітної мікроструктур нанодисперсних трифторидів заліза в процесі дегідратації, а також формування нанокомпозитів $\text{FeF}_3 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і систем змішаної валентності $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;
- аналіз впливу умов синтезу на особливості структурних та морфологічних характеристик отриманих матеріалів;
- встановлення залежності перебігу процесів заряду та розряду в макетах ЛДС з катодами на основі отриманих матеріалів від їх структурно-морфологічних параметрів;
- з'ясування впливу електрохімічно інтеркальованих іонів літію на кристалічну та магнітну мікроструктуру катодного матеріалу на основі ультрадисперсних трифторидів заліза;
- дослідження енергетики і кінетики струмотворчих реакцій в ЛДС з катодами на основі ультрадисперсних трифторидів заліза різної ступені гідратації.

Об'єкт дослідження – трансформація кристалічної та магнітної мікроструктури у гідратованих і безводних формах трифторидів заліза в нанодисперсному стані, нанокомпозити $\text{FeF}_3 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, системи змішаної валентності $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ та проблематика процесу застосування даних матеріалів в якості катодів ЛДС.

Предмет дослідження – взаємозв'язок між умовами отримання, структурними і морфологічними характеристиками ультрадисперсних трифторидів заліза, нанокомпозитів $\text{FeF}_3 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, систем змішаної валентності $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ та кінетичними параметрами процесу розряду ЛДС з катодами на їх основі.

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз (РФА), диференціально-термічний аналіз (ДТА) та термогравіметрія (ТГ), месбауерівська спектроскопія (МС), адсорбційна порометрія, растрова електронна мікроскопія (РЕМ), імпедансна спектроскопія, вольтперометрія, засоби математичної обробки результатів експерименту.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Уточнено кристалографічний базис структури $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

2. Вперше проведено комплексний порівняльний аналіз продуктів розкладу тригідрату трифториду заліза в різних атмосферах.
3. Вперше встановлено умови фазового переходу $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$.
4. Вперше проведено апробацію нанокompatитів гідратована форма / безводна форма FeF_3 і $\gamma\text{-FeF}_3$ /гематит в якості катодних композицій ЛДС та показано їх придатність до використання у вторинних джерелах струму.
5. Вперше синтезовано сонохімічним методом та апробовано в якості основи катодної композиції ЛДС ультрадисперсний $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6. Вперше в інтеркальованих катодах на основі фторидів заліза зафіксовано утворення невідомої раніше фази $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ із структурою типу гранату.

Практичне значення отриманих результатів.

Експериментальні результати дисертаційної роботи дозволили встановити технологічні умови отримання трифторидів заліза заданого ступеня гідратації та прогнозувати вміст гематиту в кінцевому продукті. Здійснені в роботі рентгеноструктурні дослідження сполук $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ доповнюють кристалографічні бази даних, що відкриває можливість підвищення точності ідентифікації фазового складу матеріалів даного типу. Встановлено, що нанокompatити типу гідратована форма / безводна форма FeF_3 і нанокompatити на основі фази $\gamma\text{-FeF}_3$ із включенням гематиту є придатними до використання у вторинних джерелах струму в якості високопотужних катодних матеріалів, про що свідчать їх питомі енергетичні параметри (значення питомих енергії та потужності ЛДС, отримані після 50 циклу заряду/розряду, становлять ≈ 200 Вт·год/кг та ≈ 50 Вт/кг відповідно).

Особистий внесок здобувача:

- участь у постановці наукових задач та плануванні методів їх вирішення, обґрунтування вибору об'єктів та методів дослідження [51, 67, 69, 93, 77, 88, 98, 100, 106, 109];
- проведення рентгеноструктурних, месбауерівських та морфологічних досліджень отриманих матеріалів [51, 52, 66, 67, 68, 93, 98, 100];

- проведення термогравіметричних досліджень [93, 100];
- виготовлення катодів на основі отриманих матеріалів, формування макетів ЛДС та проведення електрохімічних досліджень [64, 67, 70, 88, 89, 106, 109,];
- математична обробка отриманих результатів [64, 67, 70, 88, 93, 98, 100, 106, 109];
- участь у створенні узагальнюючих теоретичних моделей та оцінка меж їх застосування [51, 52, 64, 67, 68, 70, 89, 93, 100, 106, 109];
- участь в аналізі та інтерпретації отриманих результатів [51, 52, 64, 66, 67, 68, 69, 70, 88, 89, 93, 98, 100, 106, 109].

Апробація результатів дисертації.

Представлені в дисертаційній роботі результати доповідалися та обговорювалися на: XV Відкритій науково-технічній конференції з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем (Львів, Україна, 2012), III Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, Россия, 2012), NanoEuroMed 2011, (Uzhgorod, Ukraine, 2011), III Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Київ, Україна, 2012), XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015).

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладені в 15 наукових публікаціях, у тому числі в 10 статтях опублікованих у фахових наукових журналах, зокрема 2 з них опубліковані у фахових журналах, які внесені до реєстру міжнародних наукометричних баз, матеріалах 5 міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Робота викладена на 156 сторінках, містить 70 рисунків та 23 таблиці. Бібліографічний список включає 120 літературних джерел.

РОЗДІЛ I

ФТОРИДИ ЗАЛІЗА – КРИСТАЛІЧНА І МАГНІТНА СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Вступ

Кристалічна структура та фізико-хімічні властивості фторидів перехідних металів, зокрема фториду заліза (III) FeF_3 , знаходяться в фокусі численних експериментальних і теоретичних досліджень. Увага дослідників зумовлюється поєднанням електронних, оптичних та магнітних властивостей цього матеріалу, що визначають широкі можливості його потенційного прикладного застосування. Зокрема, фториди заліза використовуються в якості активного матеріалу для каталізаторів [1, 2], газових сенсорів [3], функціональної оптоелектроніки [4, 5], препаратів наномедицини [6], електродів електрохімічних джерел живлення [7-10]. Трифторид заліза є одним з найбільш перспективних катодних матеріалів, що пов'язано з наявністю сильних іонних зв'язків метал-ліганд та його малою атомною масою. Однак, є три основні причини, щоб пояснити недостатню індустріалізацію його як катодного матеріалу: трифторид заліза є діелектриком з широкою забороненою зоною; він є чутливим до вологості повітря і його в основному отримують в гідратованих формах. Процес видалення гідратованої води залишається в основному недослідженим та з високою ймовірністю супроводжується пірогідролізом з утворенням оксидів заліза.

Таким чином, важливим завданням є встановлення закономірностей термічного розкладу тригідрату трифториду заліза в різних атмосферах, оцінка можливості отримання його безводних форм і композитів типу $\text{FeF}_3 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в нанорозмірному стані та з'ясування особливостей перебігу електрохімічних процесів в літійових джерелах струму з катодами на їх основі.

1.1. Кристалічна структура фторидів заліза.

Фторид заліза (III) – діелектрик з шириною забороненої зони 4,485 еВ [11, 12]. Сполука FeF_3 характеризується слабкою розчинністю у воді при нормальних умовах та є нерозчинною у спирті, ефірі та бензолі. Кип'ятіння фториду заліза (III) у воді призводить до гідролізу з формуванням $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Фторид заліза (III) може існувати в трьох кристалічних поліморфних модифікаціях та в аморфному стані, а також формувати гідрати, кристало-гідрати та структури змішаної валентності. Аморфний FeF_3 розглядається як тримірна просторова сітка об'єднаних вершинами координаційних октаедрів $[\text{FeF}_6]$ [13]. Особливістю фториду заліза (III) можна вважати існування декількох форм кристалогідратів. Ступінь гідратованості кристалогідратів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ становить: 3 та 0,33 [14, 15]. Відомо існування двох поліморфів фториду заліза $\alpha\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Фторид заліза з ромбоєдричною структурою r- FeF_3 . Просторова група симетрії R-3cR, (аналог ReO_3), ромбоєдрична структура. Найбільш стабільна форма FeF_3 . Основні структурні параметри представлено в табл. 1.1. Кристалічна структура формується з тримірних ланцюгів координаційних октаедрів $[\text{FeF}_6]$, які мають по два спільних ребра в екваторіальній площині (рис.1.1). Катіон Fe^{3+} перебуває в октаєдричному оточенні аніонів F^- . Відстані Fe-F в екваторіальній площині становлять близько 2,718 Å, в аксіальних напрямках – 1,198 Å. Октаедри розвернуті один відносно одного уздовж кристалографічної осі [001]. Ланцюги з октаедрів з'єднані між собою спільними аксіальними вершинами. В діапазоні 80-406 К спостерігається температурна залежність параметрів ґратки [16]:

$$a = 5,189 + 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot T \text{ (К)},$$

$$c = 13,298 - 5,2 \cdot 10^{-5} \cdot T \text{ (К)}.$$

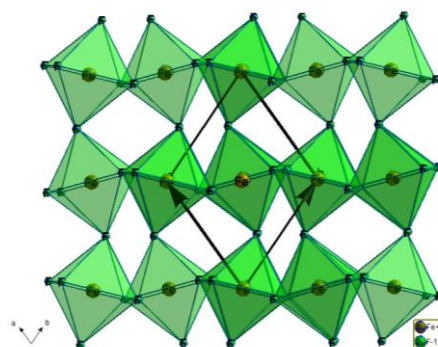
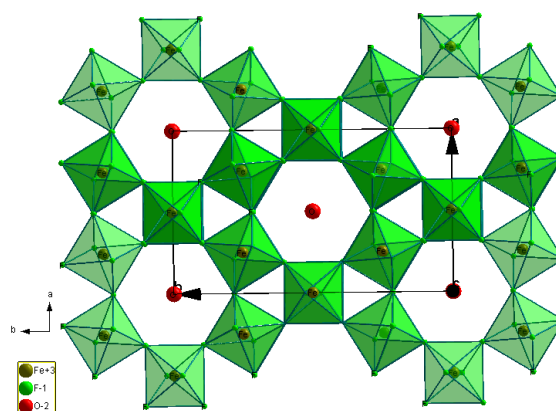


Рис. 1.1. Кристалічна структура r- FeF_3 , представлення вздовж осі c.

Таблиця 1.1. Параметри структури r-FeF₃ [17, 18].

| Формульна одиниця | ICSD # | PDF #(с) | PDF #(*) | Параметри ґратки | | | |
|----------------------|--------------|------------------|----------|------------------|-------|-------|-------------------|
| | | | | a, Å | b, Å | c, Å | V, Å ³ |
| r-FeF ₃ | 41120 | 01-088-2023 | 33-647 | 5,362 | 5,362 | 5,362 | 103,86 |
| Тип | Структура | Просторова група | | α | β | γ | Z |
| Перовскіт | Ромбоедрична | R-3cR | | 57,94 | 57,94 | 57,9 | 2 |

Фторид заліза з структурою гексагональної вольфрамової бронзи НТВ-FeF₃. Просторова група симетрії *Стсн*, аналог структури гексагональної вольфрамової бронзи. Згідно з [17] є результатом дегідратації кристалогідрату FeF₃·0,33H₂O без зміни його кристалічної структури. Структурні параметри представлено в табл. 1.2. У випадку НТВ-FeF₃ кожен октаедр має 4 спільних вершини з іншими; октаедри з спільними вершинами вирівняні вздовж кристалографічних напрямків [100] і [010], утворюючи ламаний ланцюг, перпендикулярний до осі [001] (рис.1.2). Просторове розміщення октаедрів FeF_{6/2} зумовлює формування системи паралельних каналів, орієнтованих паралельно до кристалографічного напрямку [001].

**Рис. 1.2.** Кристалічна структура НТВ-FeF₃ (FeF₃·0,33H₂O), вигляд вздовж осі с.**Таблиця 1.2.** Параметри структури НТВ-FeF₃ (FeF₃·0,33H₂O) [17, 19].

| Формульна одиниця | ICSD# | PDF# (с) | PDF# (*) | Параметри ґратки | | | |
|--|--------------|-------------|--------------|------------------|-------|-------|-------------------|
| | | | | a, Å | b, Å | c, Å | V, Å ³ |
| НТВ-FeF ₃ FeF ₃ ·0,33H ₂ O | 35359 | 01-076-1262 | - | 7,423 | 12,73 | 7,526 | 711,17 |
| Тип | Структура | | Прост. група | α | β | γ | Z |
| НТВ | Ортогональна | | <i>Стсн</i> | 90 | 90 | 90 | 12 |

Для випадку $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ канали в поперечному перерізі формують шестикутники з довжиною сторони $10,326 \text{ \AA}$ у центрі яких знаходяться аніони O^{2-} , пов'язані водневим зв'язком з аніонами F^- .

Фторид заліза з структурою пірохлору Pyg-FeF_3 . Просторова група симетрії ($\text{Fd}3\text{m}$), аналог структури пірохлору, антиферромагнетик. Структурні параметри наведено в табл 1.3.

Таблиця 1.3. Параметри структури Pyg-FeF_3 [20].

| Формульна одиниця | ICSD # | PDF #(c) | PDF #(*) | Параметри ґратки | | | |
|----------------------|--------------|-----------------------|-------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|
| | | | | $a, \text{ \AA}$ | $b, \text{ \AA}$ | $c, \text{ \AA}$ | $V, \text{ \AA}^3$ |
| FeF_3 | 202047 | 01-084-1101 | 00-038-1305 | 10,423 | 12,73 | 10,326 | 1100,7 |
| Тип | Структура | Просторова група | | α | β | γ | Z |
| Пірохлор | Ортогональна | $\text{Fd-}3\text{m}$ | | 90 | 90 | 90 | 16 |

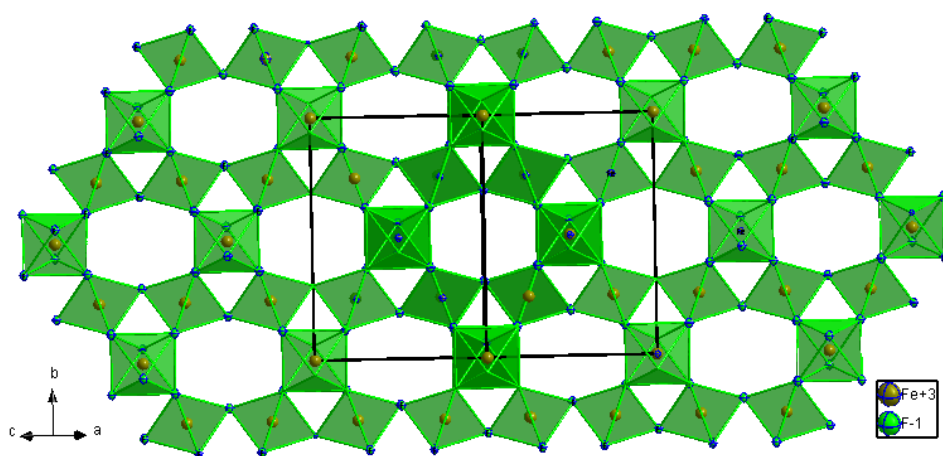


Рис. 1.3. Кристалічна структура Pyg-FeF_3 , вигляд уздовж осі $[011]$.

Просторове розміщення октаєдрів з катіонами Fe^{3+} в центрі і аніонами F^- у їх вершинах та результуюча канална структура представлені на рис.1.3. В напрямку осі $[011]$ сформовані зв'язки Fe-F в екваторіальних площинах октаєдрів (довжина близько $1,929 \text{ \AA}$) та зв'язки F-F через аксіальні вершини (довжина близько $2,748 \text{ \AA}$). Для Pyg-FeF_3 характерною є система каналів,

орієнтованих паралельно до кристалографічного напрямку [001]; канали формують шестикутники (рис. 1.3) [17].

$\text{RuF}_2\text{-FeF}_3$ метастабільний при кімнатній температурі. Температура переходу до r-FeF_3 може варіювати в межах 20 – 525°C, залежно від розміру та морфології частинок, складу атмосфери, типу та концентрації домішок [17].

Гідратована форма фториду заліза $\alpha\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Просторова група симетрії R-3mH. Структура формується октаедрами $[\text{FeF}_6]^{3-}$ та $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [21], її параметри наведено в табл. 1.4. Форма $\alpha\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ є термодинамічно нестійкою і переходить в $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при температурах вище кімнатної [22].

Таблиця 1.4. Параметри структури $\alpha\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [23].

| Формульна одиниця | ICSD # | PDF #(c) | PDF #(*) | Параметри ґратки | | | |
|--|-------------|------------------|----------|------------------|---------|----------|-------------------|
| | | | | a, Å | b, Å | c, Å | V, Å ³ |
| $\alpha\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 25814 | - | - | 9,50 | 9,50 | 4,82 | 376,73 |
| Тип | Структура | Просторова група | | α | β | γ | Z |
| $\text{FeF}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | тригональна | R-3mH | | 90 | 90 | 120 | 3 |

Гідратована форма фториду заліза $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Термодинамічно стійка форма кристалогідрату фториду заліза (III), просторова група симетрії P4/n, її параметри наведено в табл. 1.5.

Таблиця 1.5. Параметри структури $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [24, 17].

| Формульна одиниця | ICSD # | PDF #(c) | PDF #(*) | Параметри ґратки | | | |
|---|---------------|------------------|-------------|------------------|---------|----------|-------------------|
| | | | | a, Å | b, Å | c, Å | V, Å ³ |
| $\text{FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 14134 | 01-85-0404 | 00-032-0464 | 7.846 | 7.846 | 7.846 | 238.67 |
| Тип | Структура | Просторова група | | α | β | γ | Z |
| ID чейнс | Тетрагональна | P4/n | | 90 | 90 | 90 | 2 |

Структура формується ланцюгами, ланками яких є кластери $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_2\text{F}_4]$ розділені молекулами H_2O (рис. 1.4) [25]. В напрямку кристалографічної осі $[001]$ спостерігається чергування октаєдрів в центрі яких знаходяться катіони Fe^{3+} . Екваторіальна площина заповнюється аніонами F^- (відстань катіон-аніон близько $1,938 \text{ \AA}$), і у аксіальних вершинах знаходяться аніони F^- (відстань катіон-аніон близько $1,926 \text{ \AA}$) [26]. $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – діелектрик з шириною забороненої зони $4,485 \text{ eV}$ [27].

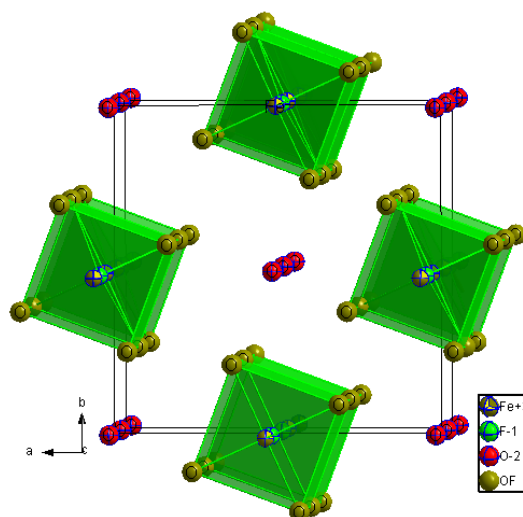


Рис. 1.4. Кристалічна структура $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, вигляд уздовж осі c .

Гідратована форма фториду заліза змішаної валентності $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Інформація про кристалічну структуру $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ суперечлива. Вперше сполука ідентифікована авторами [28]. Характеризується присутністю октаєдрів $[\text{Fe}(\text{III})\text{F}_5\text{H}_2\text{O}]^{-2}$ і $[\text{Fe}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [27].

Таблиця 1.6. Параметри структури $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [29].

| Формульна одиниця | ICSD # | PDF #(c) | PDF #(*) | Параметри ґратки | | | |
|---|-----------|------------------|-------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|
| | | | | $a, \text{ \AA}$ | $b, \text{ \AA}$ | $c, \text{ \AA}$ | $V, \text{ \AA}^3$ |
| $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ | – | – | 00-045-0883 | 6,582 | 8,988 | 10,542 | 501,38 |
| Тип | Структура | Просторова група | | α | β | γ | Z |
| - | - | P-1 | | 105.81 | 123.28 | 82.93 | 2 |

Гептафторид заліза $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ метастабільний при кімнатній температурі, його дегідратація при температурі термообробки близько 75°C в

поточи аргону веде до формування $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [30]. Температура переходу може варіюватись в межах $50\text{-}80^\circ\text{C}$ залежно від розміру та морфології частинок матеріалу, складу атмосфери відпалу, типу та концентрації домішок.

Гідратована форма фториду заліза змішаної валентності $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Просторова група симетрії Imma , структурні параметри узагальнено в табл. 1.7. Структура $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ формується ланцюгами октаедрів $[\text{FeF}_6]^{3-}$ у центрі яких знаходяться катіони Fe^{3+} , у його екваторіальних вершинах локалізовані аніони F^- (з відстанню $1,9124 \text{ \AA}$) і два довгі зв'язки $\text{Fe}^{3+}\text{-F}^{-1}$ (з відстанню $1,9516 \text{ \AA}$) (рис. 1.5) [29]. Кожна із вершин екваторіальної площини октаедра, оточена ланцюгами октаедрів, в центрі яких знаходяться катіони Fe^{2+} , в екваторіальній площині знаходяться статистично чотири положення аніонів F^{-1} із зв'язками ($2,0665 \text{ \AA}$) і два атоми O^{-2} ($2,1105 \text{ \AA}$) в аксіальних вершинах. Ланцюги утворюють безперервні шестикутні канали.

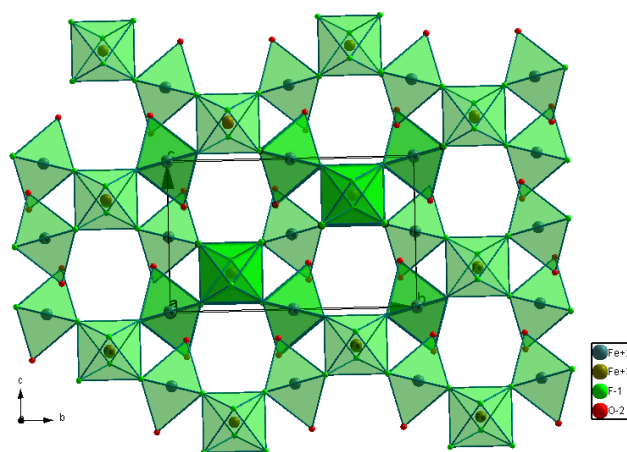


Рис. 1.5. Кристалічна структура $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вигляд уздовж осі $[100]$.

Таблиця 1.7. Параметри структури $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [29, 17].

| Формульна одиниця | ICSD # | PDF #(c) | PDF #(*) | Параметри ґратки | | | |
|--|--------------|------------------|-------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|
| | | | | $a, \text{ \AA}$ | $b, \text{ \AA}$ | $c, \text{ \AA}$ | $V, \text{ \AA}^3$ |
| $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ | 1167 | 01-070-0504 | 00-049-1263 | 7,489 | 10,897 | 6,671 | 544,4 |
| Тип | Структура | Просторова група | | α | β | γ | Z |
| Пірохлор | Ортогональна | Imma | | 90 | 90 | 90 | 4 |

1.2. Магнітні властивості фторидів заліза.

Магнітні властивості фторидів заліза вивчаються порівняно давно [31], проте вплив розмірних ефектів на магнітну мікроструктуру таких матеріалів та умови фазових переходів другого роду на сьогодні перебувають у фокусі уваги [32]. Кристалічні модифікації: $r\text{-FeF}_3$, НТВ- FeF_3 ($\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$), pyr-FeF_3 , їх кристалогідрати α -, β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, аморфний FeF_3 та сполуки змішаної валентності $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ характеризуються власними магнітними структурами. $r\text{-FeF}_3$ при температурах нижчих точки Нееля є некомпенсованим антиферомагнетиком (рис. 1.6, а) [33], в якому обмінна взаємодія через йони фтору відбувається між усіма шістьма йонами Fe^{3+} , що перебувають в першій координаційній сфері, а слабка антисиметрична взаємодія зумовлює слабкі феромагнітні властивості. Спіни йонів заліза (III) лежать в площині (001) гексагональної ґратки і характеризуються впо-

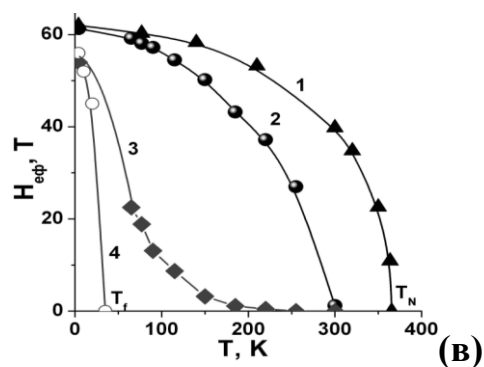
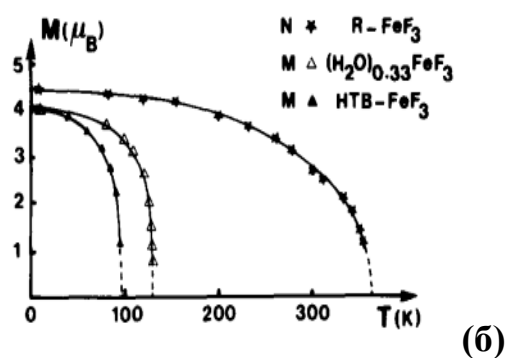
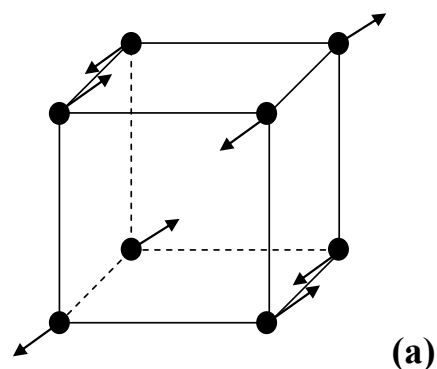
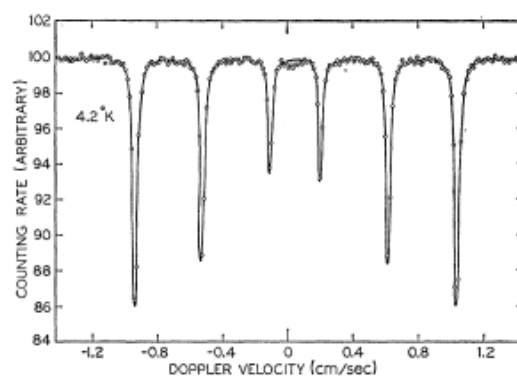


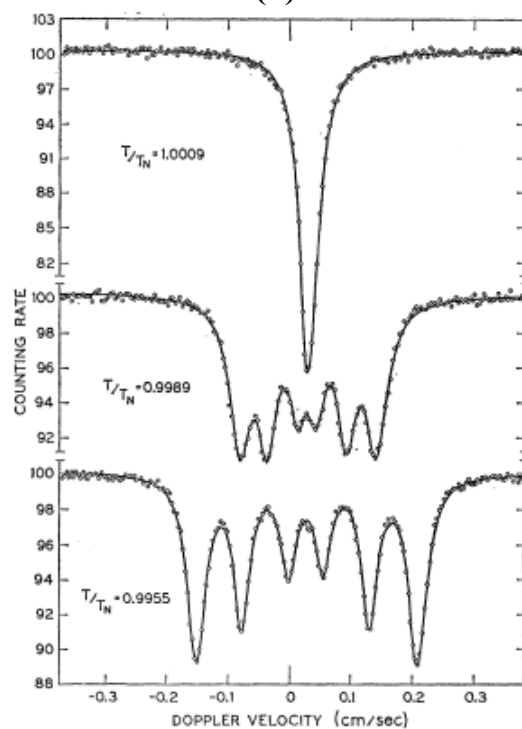
Рис.1.6. Магнітна мікроструктура $r\text{-FeF}_3$ [33] (а); залежність магнітного моменту від температури для $r\text{-FeF}_3$, НТВ- FeF_3 та $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ [33] (б); температурна залежність ефективного магнітного поля на ядрах Fe^{57} в $r\text{-FeF}_3$ для випадків об'ємного (1), мікрокристалічного (2), ультрадисперсного (3) та аморфного (4) матеріалу [34] (в).

рядкуванням G-типу (рис. 1.6, а) [33, 31]. Магнітний момент становить 4,52 μ_B при температурі 4,2 К (рис. 1.6, б). Температура Нееля $r\text{-FeF}_3$ залежить від морфологічних властивостей матеріалу та змінюється в діапазоні 360-394 К, знаходячись для об'ємного матеріалу в околі 363 К (рис. 1.6, в). Водночас, рядом авторів відзначалося зниження температури Нееля при зменшенні структурного впорядкування $r\text{-FeF}_3$. Зокрема, згідно з [34], при переході від об'ємного кристалічного до нанодисперсного матеріалу T_N зменшується в декілька разів (рис. 1.6, в).

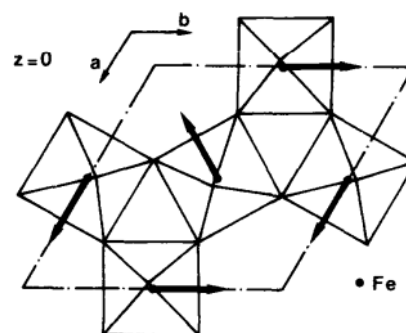
Перші дослідження $r\text{-FeF}_3$ методом месбауерівської спектроскопії здійснено в роботі [35]. Месбауерівський спектр для $r\text{-FeF}_3$ представляє собою синглет при температурах вищих T_N та зееманівський секстет у випадку магнітовпорядкованого стану, що добре узгоджується з однотипним розміщенням іонів заліза в кристалічній ґратці матеріалу (рис. 1.7, а, б) [36]. Параметри надтонкої взаємодії свідчать про високоспіновий стан іонів заліза в структурі $r\text{-FeF}_3$. Оскільки надтонка взаємодія відбувається між йонами Fe^{3+} , які характеризуються $3d^5$ $6S^{5/2}$



(а)



(б)



(в)

Рис. 1.7. Месбауерівські спектри $r\text{-FeF}_3$ при температурі 4,2 К (а) та в околі температури Нееля (б) [36]; магнітна мікроструктура НТВ- FeF_3 та $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ [18] (в).

конфігурацією, ефективне поле на ядрах визначається поляризацією наполовину заповненої 3d-оболонки. Ширина ліній месбауерівського спектру об'ємного r-FeF₃ типowo є порівняно малою, що являється наслідком малості часу спінової релаксації порівняно з ларморівським періодом.

Згідно з даними [36], температурна поведінка намагніченості в діапазоні $0,85 < T/T_N < 0,9995$ підкоряється закону $M(T) = M_0 D (1 - T/T_N)^\beta$, де $\beta = 0,352 \pm 0,005$, $D = 1,207 \pm 0,015$. Величина ефективного магнітного поля на ядрі при температурі 296,5 K становить 404,4 кЕ. Квадрупольне розщеплення близьке до нуля.

Для НТВ-FeF₃ магнітна мікроструктура формується трьома феромагнітними підгратками, розвернутими одна відносно одної на 120° в площині (001) (рис. 1.7, в).

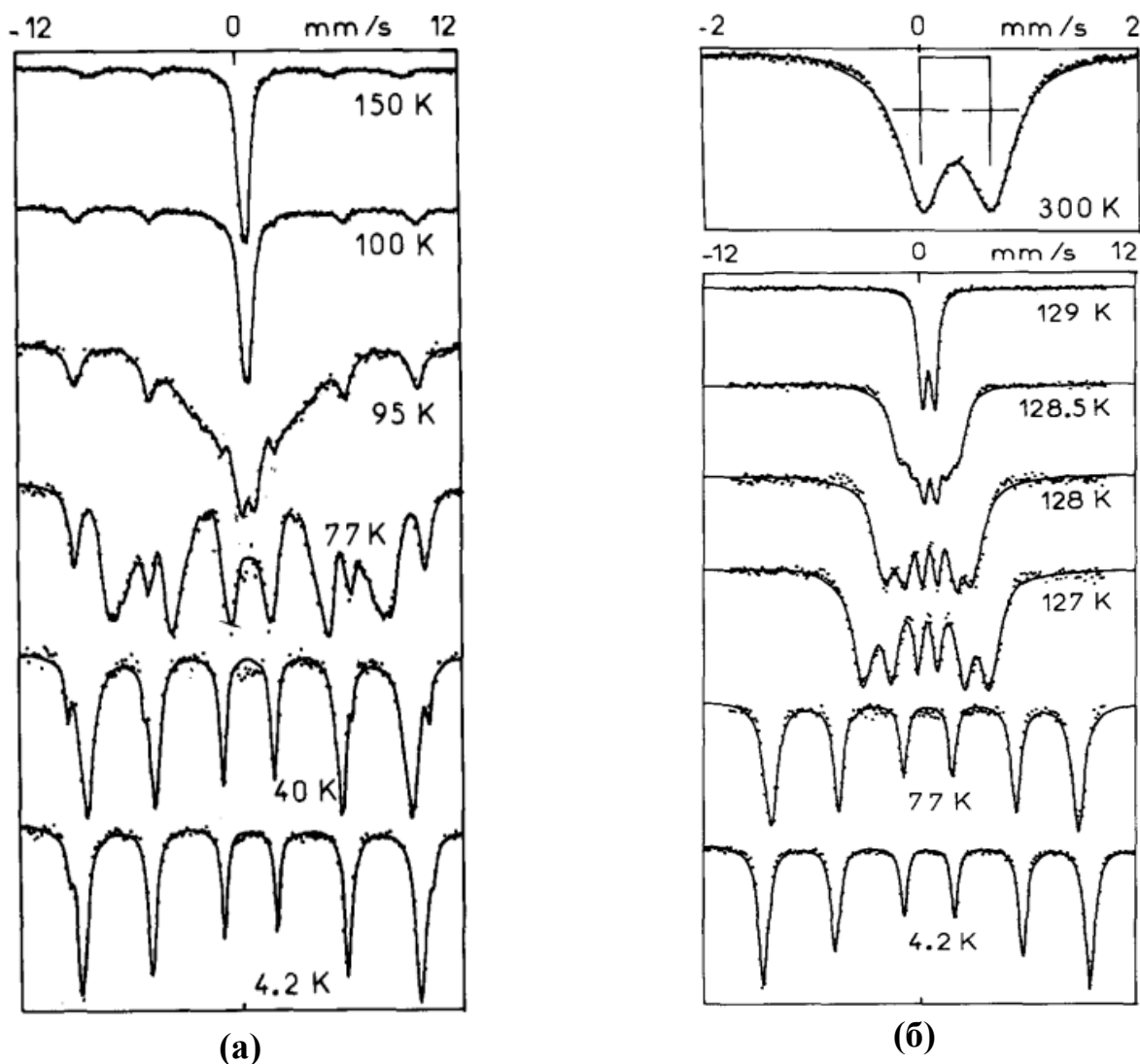


Рис. 1.8. Месбауерівські спектри безводного НТВ-FeF₃ (а) та FeF₃·0,33H₂O в околі температури T_N (б) [37].

Взаємодія між йонами заліза вздовж осі c є антиферомагнітною, магнітний момент при температурі 4,2 К становить $4,07(8)\mu_B$ [16]. Температура Нееля для НТВ- FeF_3 становить близько 97 ± 2 К [37]. Месбауерівський спектр безводного НТВ- FeF_3 при температурах вищих за T_N представляє собою суперпозицію двох дублетних компонент з квадрупольним розщепленням 0,22 та 0,55 мм/с та значеннями ізомерного зсуву 0,45-0,48 мм/с (калібровка відносно металічного Fe^{57} , результати отримані при температурі 100 К) (рис. 1.8, а)

Типові спектри $FeF_3\cdot 0,33H_2O$ при різних температурах представлено на (рис. 1.8, б). При кімнатній температурі спектр є симетричним дублетом з квадрупольним розщепленням 0,637 мм/с та ізомерним зсувом 0,435 мм/с (калібровка відносно металічного Fe^{57}). При температурі 77 К величина ефективного магнітного поля на ядрах Fe^{57} становить 507 кЕ при ізомерному зсуві 0,54 мм/с.

У випадку гідратованої форми $FeF_3\cdot 0,33H_2O$ (рис. 1.9) температура Нееля становить $128,6\pm 0,1$ К. Температурна залежність ефективного магнітного поля на ядрі Fe^{57} , отримана для об'ємних зразків (рис. 1.9), добре описується в околі температури Нееля співвідношенням:

$$H_i(T)/H_i(0) = D(T_{OD} - T)^\beta / T_{OD}^\beta,$$

де $\beta = 0,35\pm 0,02$, $D = 1,69\pm 0,09$.

Таким чином, при дуже близьких параметрах кристалічної структури, $FeF_3\cdot 0,33H_2O$ характеризується дещо відмінною магнітною мікроструктурою, що пов'язано, в першу чергу, з наявністю зв'язаної води в каналах кристалічної ґратки і проявляється в змінах параметрів надтонкої взаємодії. Для структури Руг- FeF_3 при температурі нижче 20 К магнітовпорядкований стан характеризується наявністю чотирьох феромагнітних підґраток, розвернутих на 109° одна відносно одної (рис. 1.10, а).

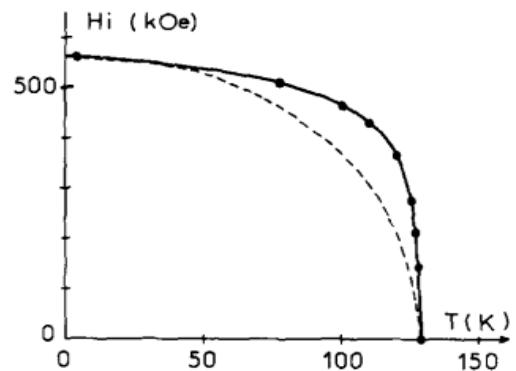


Рис. 1.9. Температурна залежність ефективного магнітного поля на ядрах Fe^{57} в $FeF_3\cdot 0,33H_2O$ [37].

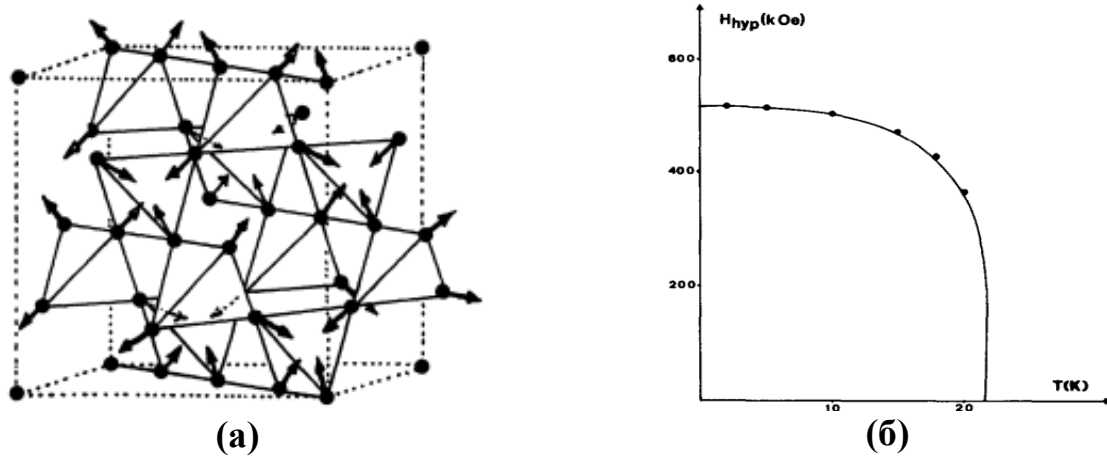


Рис. 1.10. Магнітна мікроструктура Ruy-FeF₃ [33] (а) та температурна залежність ефективного магнітного поля на ядрах Fe⁵⁷ в Ruy-FeF₃ [38] (б).

Для матеріалу характерне зниження температури Нееля порівняно з іншими безводними формами фторидів заліза (рис. 1.10, б), що поряд з неколінійною магнітною структурою веде до фрустрації антиферомагнітної взаємодії, яка проявляється у статистичному характері орієнтації спінів йонів Fe³⁺ [33, 39]. Магнітний момент при температурі 4,2 К становить 3,32 μ_B . Типовий месбауерівський спектр Ruy-FeF₃ при температурах вищих за T_N (рис. 1.11, а) представляє собою парамагнітний дублет з квадрупольним розщепленням 0,24 мм/с та значеннями ізомерного зсуву 0,48 мм/с (калібровка відносно металічного Fe⁵⁷ [38]).

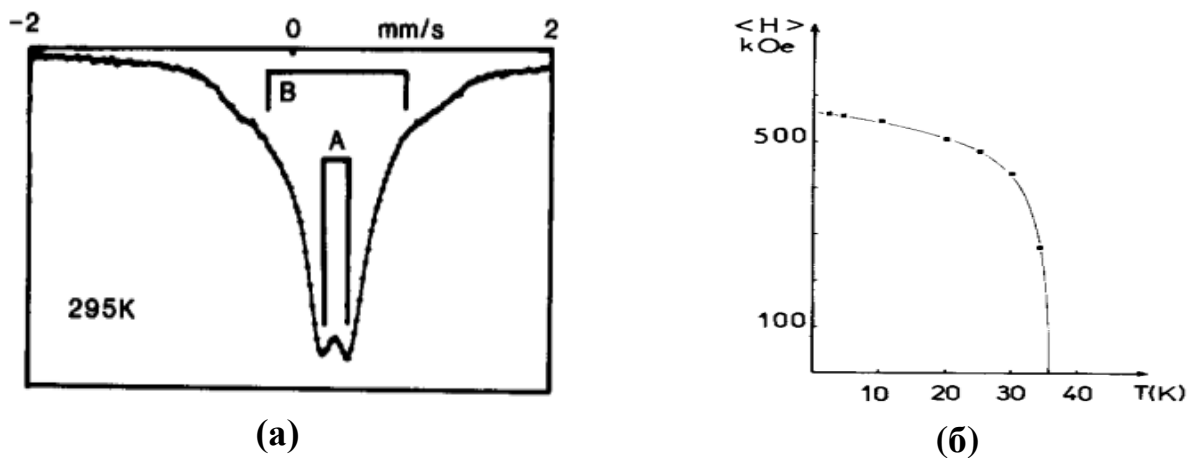


Рис. 1.11. Месбауерівський спектр суміші Ruy-FeF₃ (А) та НТВ-FeF₃ (В) при температурі 295 К [38] (а) та температурна залежність ефективного магнітного поля на ядрах Fe⁵⁷ в а-FeF₃ [40] (б).

Аморфний фторид заліза $a\text{-FeF}_3$ отримується методами осадження з газової фази чи помолу об'ємних зразків $r\text{-FeF}_3$. Матеріал проявляє сперомагнітні властивості при температурах нижчих за $T_F \sim 30\text{--}40$ К (рис. 1.11, б), тобто магнітні моменти окремих іонів Fe^{3+} розподілені в просторі хаотично, кореляція між їх орієнтаціями відсутня і результуюча намагніченість матеріалу дорівнює нулю. Температура при якій зникає магнітне впорядкування становить близько 35 К (рис. 1.11, б). Структура матеріалу є топологічно випадковою сіткою з октаедрів FeF_6 , які формують 3, 4, 5 та 6 ланкові кільця.

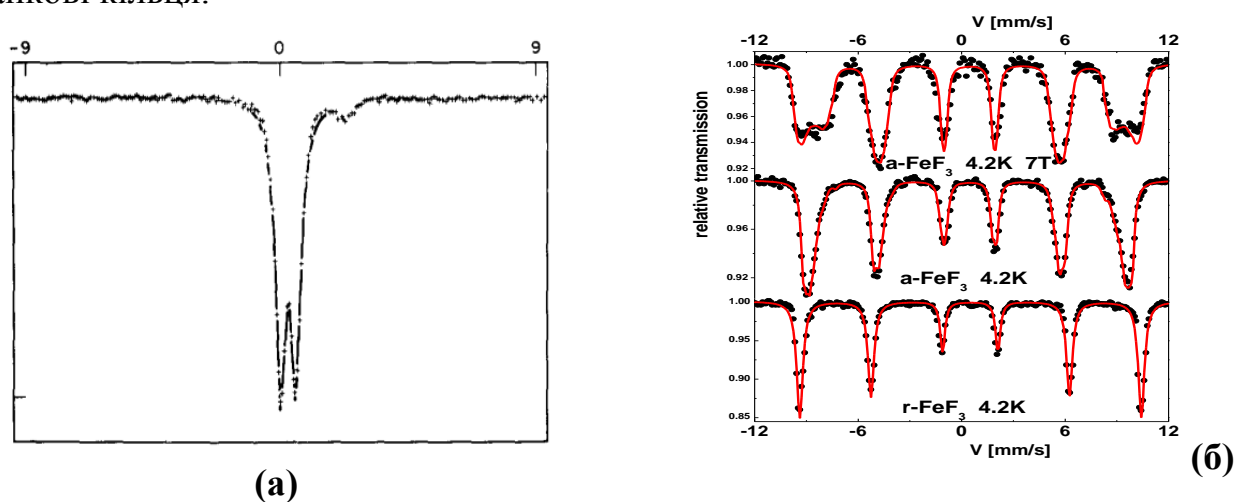


Рис. 1.12. Месбауерівські спектри $a\text{-FeF}_3$ при температурі 295 К [40] (а) та $a\text{-FeF}_3$ та $r\text{-FeF}_3$ при $T = 4,2\text{K}$ [41] (б).

На месбауерівських спектрах аморфного фториду заліза (рис. 1.12, а) спостерігаються симетрично уширені дублетні складові значення квадрупольного розщеплення та ізомерного зсуву для яких близькі до величин характерних для кристалічної форми FeF_3 . Цей факт є ще одним доказом того, що йони Fe^{3+} локалізовані в центрах октаедрів, об'єднаних через вершини. Водночас, авторами [42] на основі аналізу кривих намагніченості та магнітної сприйнятливості робиться висновок про його сперомагнітні властивості та про присутність сильної антиферромагнітної обмінної взаємодії за умови фіксації спінів при температурах нижчих 29 К, що знаходить своє підтвердження при порівнянні месбауерівських спектрів $a\text{-FeF}_3$ та $r\text{-FeF}_3$ за температури 4,2К (рис. 1.12, б).

В роботі [43] наноструктурований $n\text{-FeF}_3$ отримувався методом помолу $r\text{-FeF}_3$ причому авторами показано (рис. 1.13, а), що зерна та їх границі перебувають у феромагнітному та сперомагнітному станах, відповідно. Месбауерівський спектр (зйомка при температурі 300 К) матеріалу, отриманого помолом впродовж 20 год, представляє собою парамагнітний дублет з відносно малими значеннями величини квадрупольного розщеплення, що пояснюється проявами ефекту суперпарамагнетизму. Перехід спостерігався при середньому розмірі областей когерентного розсіювання (зерен) для отриманого матеріалу близько 10 нм.

Аналогічний підхід до отримання нанодисперсного FeF_3 було застосовано в роботі [44]. Аналізуючи отримані експериментальні дані, автори роблять висновок про будову матеріалу, як сукупність окремих зерен матеріалу розмірами близько 15 нм, що мають феромагнітні властивості,

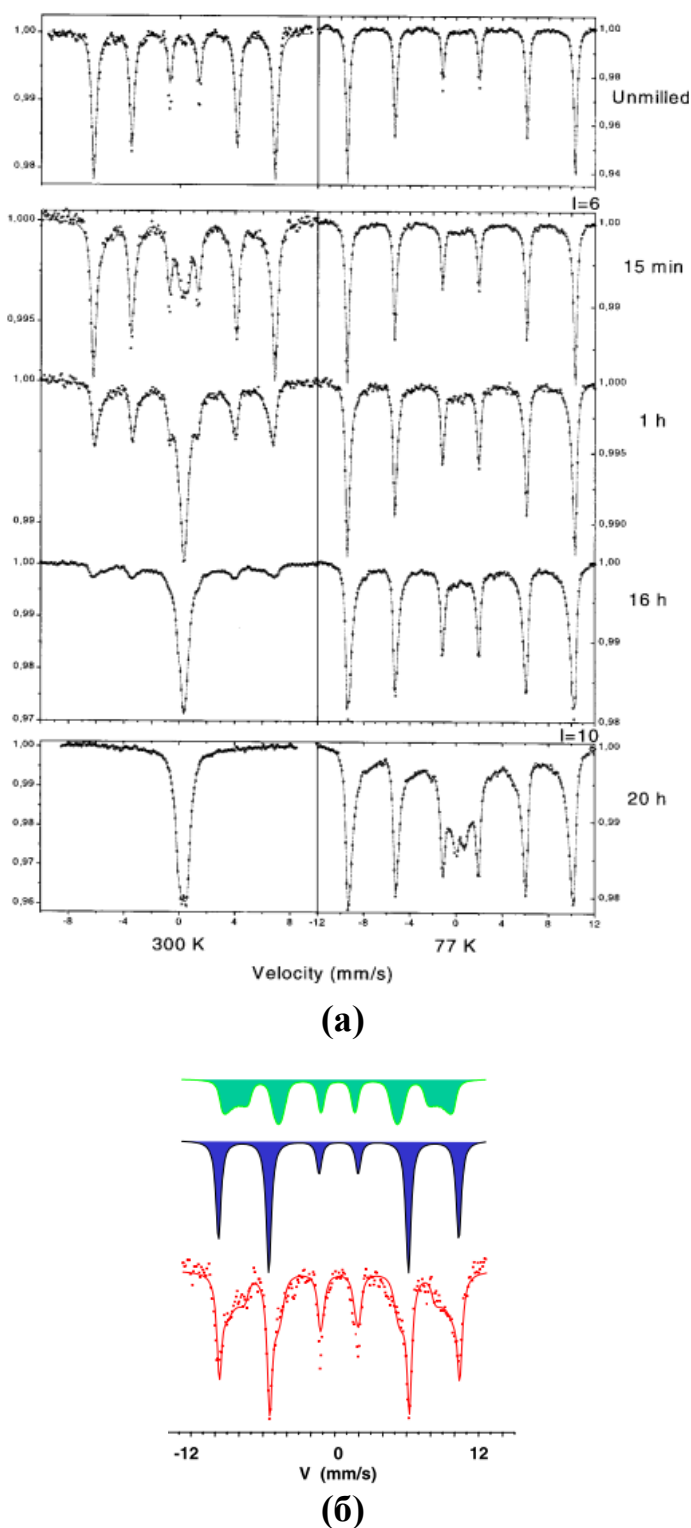


Рис. 1.13. Месбауерівські спектри FeF_3 отриманого методом помолу $r\text{-FeF}_3$ різної тривалості; температури зйомок 300 та 77 К [43] (а) та у зовнішньому магнітному полі 60 кГс при 4 К (б) [44].

оточених областями товщиною 2-3 нм, де спостерігається випадковий характер об'єднання координаційних октаедрів через їх вершини і які володіють сперомагнітними властивостями. Застосування методу месбауерівської спектроскопії в зовнішньому магнітному полі (напрямок поля – паралельно пучку гамма-квантів) дозволило розділити вкляди зерен та зерених границь, а також оцінити співвідношення їх об'ємів (рис. 1.13, б).

Як вже було сказано, кристалічна структура $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1.14, а) складається з шарів октаедрів, сформованих з іонів кисню та фтору, в центрі яких знаходяться іони заліза, причому спостерігається пошарове розміщення дво- та тривалентного заліза [45].

При температурі нижчій $48,5 \pm 0,3$ К матеріал характеризується феромагнітним впорядкуванням (рис. 1.14, б) в результаті спінової компенсації іонів заліза різного знаку [46]. В діапазоні температур 94-300 К намагніченість матеріалу підкоряється закону Кюрі-Вейса $\chi = C/(T + \theta)$, де $\theta = -138$ К, ефективний магнітний момент становить $(7,5 \pm 0,1)$ μ_B .

Типовий месбауерівський спектр при температурі 273 К складається з двох дублетних компонент, що відповідають резонансному поглинанню ядрами іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} з ізомерним зсувом (калібровка відносно металічного $\alpha\text{-Fe}$) (рис. 1.15, а) та квадрупольним розщепленням 1,60

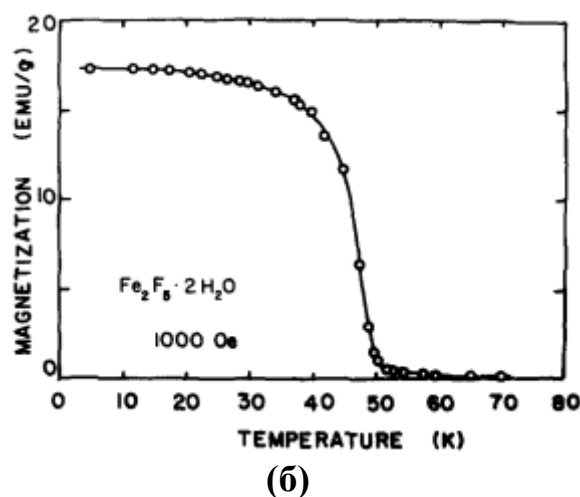
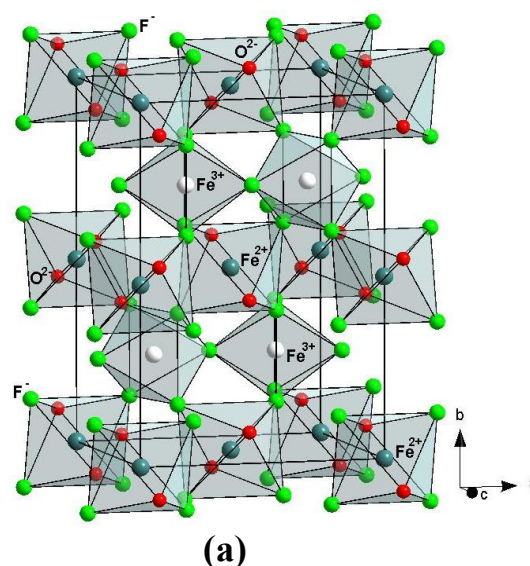


Рис. 1.14. Кристалічна структура $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) та залежність питомої намагніченості насичення $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ від температури [46] (б).

та 2,44 мм/с і 0,70 та 0,65 мм/с , відповідно [47].

Для $\text{Fe}_2\text{F}_5\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ температура Нееля складає $3,0\pm 0,2$ К, в діапазоні температур 4,2-60 К намагніченість матеріалу описується законом Кюрі-Вейса $\chi=C/(T+\theta)$, де $\theta= -6,9$ К, ефективний магнітний момент становить $(7,70\pm 0,06)\mu_B$. Месбауерівський спектр при температурі 273 К складається з двох дублетних компонент (рис. 1.15, б), що, як і випадку $\text{Fe}_2\text{F}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, відповідають резонансному поглинанню ядрами йонів Fe^{2+} та Fe^{3+} у високоспіновому стані. Значення ізомерних зсувів (калібровка відносно металічного $\alpha\text{-Fe}$) та квадрупольних розщеплень компонент становлять відповідно 1,60 та 2,44 мм/с і 0,70 та 0,65 мм/с [48].

Диморфізм сполуки $\text{FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ зумовлює певні труднощі при вивченні її магнітних характеристик. Месбауерівські спектри цих сполук як при кімнатній, так і при температурі 4,2 К схожі і відрізняються значеннями квадрупольного розщеплення – 0,37 та 0,60 мм/с для α та β фази відповідно (рис. 1.16, а) [49].

Встановлено, що при кімнатній температурі впродовж одного року відбувається перехід $\alpha\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Магнітний момент для обох модифікацій зростає із збільшенням температури, причому для α -форми він змінюється в межах від 2,0 до 4,73 μ_B , а для β -форми – від 0,86 до 4,1 μ_B (рис. 1.16, б). Магнітний момент йона Fe^{3+} становить 5,96 μ_B . Значення

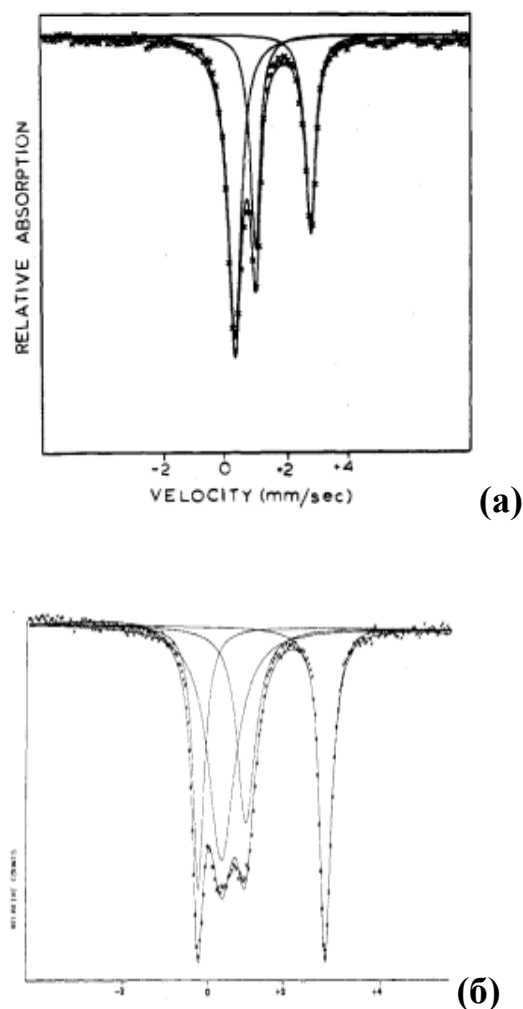
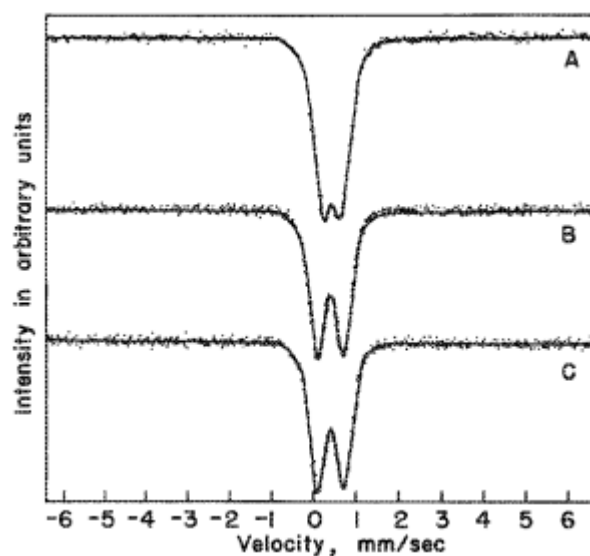


Рис. 1.15. Месбауерівський спектр $\text{Fe}_2\text{F}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 273 К [47] (а) та $\text{Fe}_2\text{F}_5\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при 300 К [48] (б).

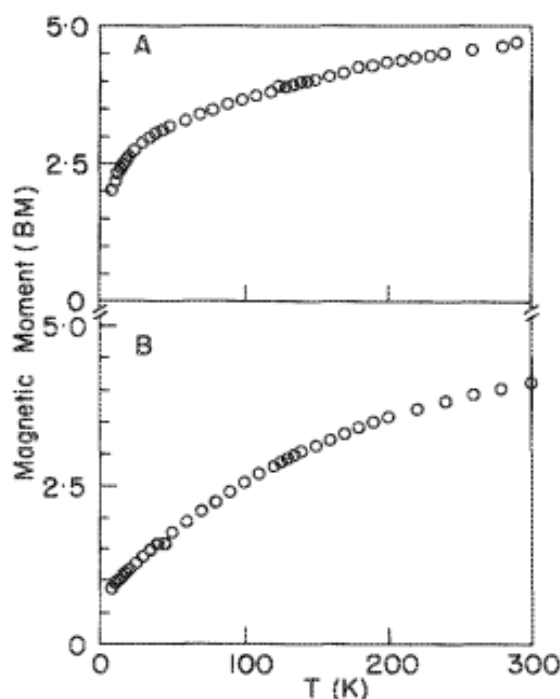
намагніченості насичення для β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в діапазоні 130-300 К підкоряється закону Кюрі-Вейса при значенні $\theta \approx -700$ К.

Авторами [49], пропонується модель структури β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, згідно з якою молекули води локалізовані в кожній другій вершині октаедра між іонами Fe^{3+} , результатом чого є формування ланцюга $-\text{Fe}^{3+}-\text{F}^--\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}^{3+}-$, ймовірно, такі ланцюги розділяються з формуванням окремих кластерів, які феромагнітно взаємодіють між собою, причому деякі з іонів Fe^{3+} на беруть участі у цій взаємодії.

В табл. 1.8 представлено параметри месбауерівських спектрів кристалічних модифікацій фторидів заліза та відповідних кристалогідратних форм при кімнатній температурі та при температурі рідкого гелію, а також відомі температурні точки Нееля для відповідних сполук. Аналізуючи табл. 1.8 стає зрозумілим, що при температурі рідкого гелію усі структурні модифікації фторидів заліза володіють магнітно-впорядкованими структурами.



(a)



(б)

Рис.1.16. Месбауерівські спектри α - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A), β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (B) та α - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ після витримки на повітрі впродовж одного року (C) [49] (a); температурна залежність магнітного моменту для α - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A) та β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (B) [49] (б).

Таблиця. 1.8. Магнітні характеристики модифікацій фторидів заліза.

| Структура | Т К | I. S. δ (мм/с) | ΔE (мм/с) | H_h (кЕ) | Γ (мм/с) | T(N)К | Література |
|--|-----|--------------------------|-------------------|------------|-----------------|-------|------------|
| FeF₃·3H₂O | 295 | 0,31 | 0,64 | - | 0,37 | - | 50 |
| β-FeF₃·3H₂O | 4,2 | 0,34 | 0,22 | 434 | 0,31 | - | 22 |
| α-FeF₃·3H₂O | 4,2 | 0,35 | 0,12 | 446 | 0,23 | - | 22 |
| Аморфний FeF₃ | 295 | 0,46 | 0,58 | - | - | 39 | 32 |
| | | 0,45 | 0,55 | - | - | - | 41 |
| | 4,2 | - | - | 560 | - | 39 | 42 |
| r-FeF₃ | 295 | 0,49 | $\approx 0,0$ | 618 | - | 363 | 17 |
| | | 0,49 | - | - | - | 363 | 33 |
| | | 0,48 | 0 | 380 | - | - | 31 |
| | 4,2 | - | - | 618 | - | 363 | 18 |
| НТВ-FeF₃ | 295 | 0,49 | 0,05 | - | 0,39 | - | 37 |
| | | 0,47 | $\approx - 0,20$ | - | - | 105 | 19 |
| | | 0,47 | - | - | - | 97 | 37 |
| | | 0,45 | 0,23 | - | - | - | 18 |
| | 4,2 | 0,60 | 0,07 | 586 | 0,32 | - | 18 |
| НТВ-0,33FeF₃ | 295 | 0,44 | 0,66 | - | - | 129 | 19 |
| | 4,2 | 0,54 | - | 560 | 0,42;0,56;0,67 | - | 18 |
| | | - | - | 560 | - | 129 | 37 |
| Pyr-FeF₃ | 295 | 0,48 | 0,24 | - | 0,34 | - | 39 |
| | 4,2 | 0,58 | -0,22 | 517 | 0,46 | - | 39 |
| | | - | - | 517 | - | 22 | 33 |
| Fe₂F₅ 2H₂O | 295 | 0,46 | 0,62 | - | - | - | 20 |
| Fe₂F₅ 7H₂O | | 0,44 | 0,58 | - | - | - | 50 |

Магнітні властивості різних форм фторидів заліза є прикладом впливу фрустраційних ефектів на колінеарні магнітні структури та доводить високу ефективність застосування месбауерівської спектроскопії для аналізу стану кристалічних, аморфних і нанокристалічних твердотільних систем.

1.3 Електрохімічні властивості фторидів заліза.

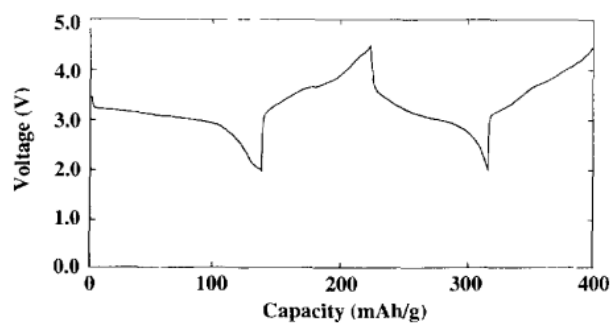
Бінарні сполуки 3d-перехідних металів M_xX_y ($M = Co, Fe, Ni, Cu$ та ін.; $X = F, O, S, N$ та ін.) інтенсивно вивчаються як перспективні катодні матеріали для ЛДС [51, 52]. Зокрема, авторами [53] встановлено, що електроди на основі наночастинок оксидів перехідних металів (MO , де $M = Co, Ni, Cu$ або Fe) демонструють значення питомої ємності $700 \text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$ з відсутністю змін різниці потенціалів відносно металічного літію до 100 циклів заряду/розряду. Пропонується струмотворчий механізм, відмінний від класичної ідеї інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію, який передбачає утворення Li_2O та відновлення і окислення наночастинок металу (1-5 нм). При цьому відбуваються реакції типу $M_xX_y + nyLi \leftrightarrow yLi_nX + pxM$ не характерні для випадку шаруватих сполук. В цій реакції мікрочастинки сполуки M_xX_y розкладаються з утворенням наноконкомпозиту «частинки металу/сполука Li_nX ». Обмеження розмірів частинок металу літій-вмісною фазою підвищує їх електрохімічну активність і сприяє оборотності реакцій окислення-відновлення.

Фториди перехідних металів викликають значний інтерес через їхнє використання в якості ефективних електродних матеріалів для літійєвих джерел струму. Перевагами їх застосування в ЛДС є порівняно висока напруга відкритого кола (до 4 В) [54], висока теоретична ємність ($236 \text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$) і питома потужність $1200 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$ відносно літійєвого електроду [55], низьковартісність, безпечність при використанні [56, 57]. Структура FeF_3 володіє слабкою електронною провідністю і є фактично діелектриком з широкою забороненої зони $4,485 \text{ eV}$ [57], що являється негативним фактором при використанні його в якості катодної композиції ЛДС.

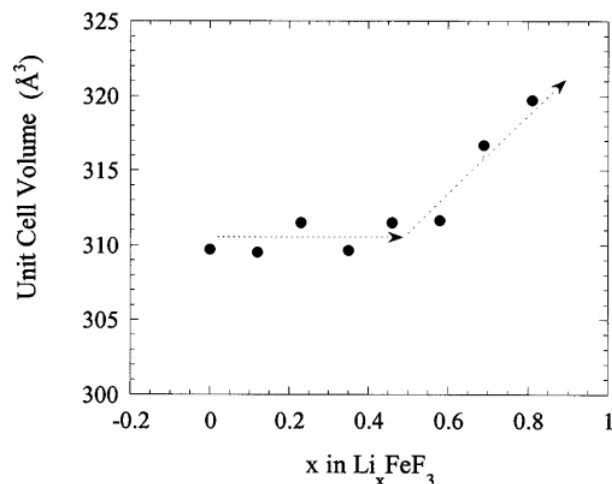
Фторид заліза володіє теоретичною ємністю близько $237 \text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$ для діапазону напруг $4,5\text{-}2,5 \text{ В}$ та близько $600 \text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$ для $2,5\text{-}1,5 \text{ В}$ [58]. Його потенційними перевагами є низька вартість та нетоксичність. За умови очікуваного впровадження трьох молів іонів літію на моль катодного матеріалу, теоретична ємність складає $712 \text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$. Перше повідомлення про успішне застосування FeF_3 в якості катодного матеріалу належить авторам [58]. Авторами повідомляється про питому ємність на рівні $140 \text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$ для

першого розряду та 80 А·год/кг після другого розряду в діапазоні напруг 4,5-2,0 В при густині струму розряду 0,2 мА/см² (рис. 1.17, а). Різкий спад ємності пов'язується з порівняно слабкою електронною провідністю, що зумовлюється значною шириною забороненої зони (5,96 еВ [58]).

Таким чином, подальші дослідження в даному напрямку спрямовані на підвищення оборотності реакцій інтеркаляції-деінтеркаляції та зростання провідності катодного матеріалу. Зокрема, в роботі [59] для нанокompatитного матеріалу FeF₃-С, (частинки r-FeF₃ розмірами 1-20 нм інкорпоровані у вуглецеву матрицю), отриманого методом механічного помолу, досягнуто значень питомої ємності 235 А·год/кг, причому спад ємності не перевищував 10 відсотків після 50 циклів розряду / заряду. Струмостворчий процес пов'язаний з редокс-реакціями Fe³⁺ ↔ Fe²⁺ в потенціальному вікні 2,8-3,5 В. Рентгенодифрактометричні дослідження структурних змін в матеріалі впродовж літіювання / делітіювання дозволили виділити ряд закономірностей цих процесів. Зафіксовано зменшення інтенсивності рефлексів (104), (110) та (012) з ростом ступеня впровадження в діапазоні 0 ≤ x ≤ 0,58, причому інтенсивність рефлексів (113) та (116) змінюється мало. В діапазоні ступеней впровадження 0,59 ≤ x ≤ 0,81 фіксуються менш значні зміни відносної інтенсивності брегівських піків, але відзначається їх зсув в бік малих кутів



(а)

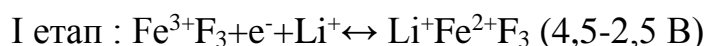


(б)

Рис. 1.17. Заряд-розрядні криві для ЛДС з катодом на основі r-FeF₃ [58] (а) та зміни об'єму елементарної ґратки r-FeF₃ при зміні ступеня літіювання [59] (б).

Відзначається їх зсув в бік малих кутів

Брега, що відповідає збільшенню об'єму елементарної ґратки матеріалу (рис. 1.17, б). Таким чином, було виділено дві стадії процесу впровадження іонів літію в струкутуру – перший етап $0 < x < 0,5$ не супроводжується значними структурними змінами, тоді як на другому етапі $0,6 < x < 1,0$ відбувається трансформація структури, що відображається у рості інтенсивностей рефлексів (113) та (116). Авторами робиться висновок, що хоча тип впорядкування R-3C і зберігається, проте нова структура характеризується відсутністю далекого порядку в розміщенні йонів заліза. Двостадійний механізм розряду ЛДС з катодом на основі FeF_3 детально розглядався в роботі [60], автори якої повідомляють про оборотню ємність композиту $\text{FeF}_3\text{-C}$, отриманого механічним помолом на рівні 730 А·год/кг (рис. 1.18). Перевищення теоретичної ємності пояснюється перебігом реакції відновлення $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ в діапазоні напруг 2,5 - 1,8 В, на яку припадає приблизно третина ємності, та формуванні в околі 2 В нанокompозиту Fe-LiF . Перебіг реакцій можна описати наступним чином :



На першому етапі відбувається впровадження іонів літію в матрицю FeF_3 , причому, як вже було сказано вище, цей процес також розділяється на два. Ймовірно, йони літію займають незайняті йонами Fe^{3+} катіонні позиції в кристалографічній площині (204) структури $r\text{-FeF}_3$ (рис. 1.19, а). Формування фази $\text{Li}_{0,5}\text{FeF}_3$ на першій стадії фіксувалося методом ЯМР, причому пропонується, що дана фаза має структуру типу рутилу, просторова група симетрії $\text{P4}_2/\text{mm}$ (рис. 1.19, б). Друга стадія протікає в діапазоні ступеней впровад-

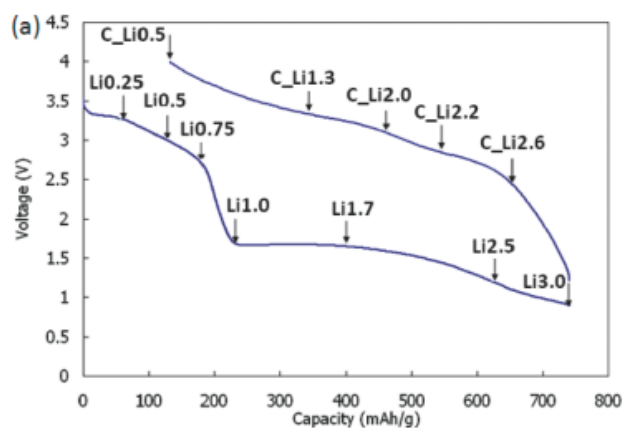


Рис. 1.18. Розрядна крива ЛДС з катодом на основі нанокompозиту FeF_3 -ацетиленова сажа, густина струму $C/100$ [60].

ження $x = 0,5-1,0$ і, відповідно до даних ЯМР, передбачає формування йонів Fe^{2+} . На другому етапі процесу спостерігається формування нанодисперсних (розміри близько 3 нм) частинок металічного заліза, про що свідчать дані рентгеноструктурного аналізу та ЯМР, в оточенні фаз LiF та не ідентифікованої фази, що містить йони Li та F . Під час заряду відбувається формування серії нестехіометричних фаз, які завершуються утворенням фази FeF_2 з кристалічною структурою типу рутилу, просторова група симетрії $P4_2/mnm$, про що також свідчать рентгеноструктурні дані та результати ЯМР (рис. 1.19).

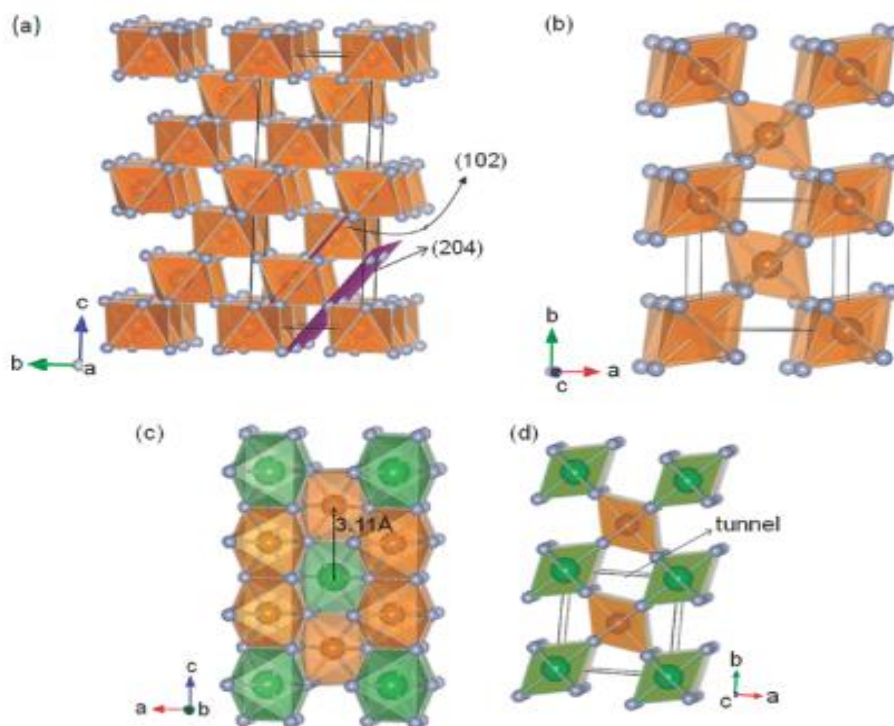


Рис. 1.19. (а) - структура FeF_3 (група симетрії $R-3C$, виділено вільні від Fe^{3+} площини (204) і зайняті йонами Fe^{3+} площини (102), (b) – тетрагональна структура FeF_2 ($P4_2/mnm$), (c, d) тетрагональна структура $\text{Li}_{1/2}\text{FeF}_2$ ($P4_2/mnm$), вигляд вздовж кристалографічних осей b і c [60].

Авторами [60] також вважається, що структура типу рутилу ($R-3C$) перетворюється при літіюванні з формуванням проміжних квазістабільних фаз і пропонується утворення $\text{Li}_{3/2}\text{Fe}_{3/4}\text{F}_3$ з структурою оберненої шпінелі.

Розрахунки, зроблені ними, дозволяють передбачити формування дефектної структури типу рутилу $\text{Fe}^{3+}_{2/3}\text{F}_2$ (просторова група $\text{P4}_2/\text{mmm}$) на завершенні першого етапу. Результати квантово механічних розрахунків, добре узгоджені з припущеннями роботи [60], дозволили зробити висновки про те, що оборотна реакція впровадження в околі 2 В типу $\text{Li}_x\text{Fe}^{2+}\text{F}_3 + 2\text{Li}^+ \rightarrow \text{Fe}^0 + 3\text{LiF}$ супроводжується значним падінням потенціалу, що є причиною ослаблення дифузійних процесів в катодному матеріалі. Ймовірними місцями локалізації йонів Li^+ є канали вздовж кристалографічних напрямків a і b , які, формуючи площину вакансій (012) (рис. 1.20), можуть вмістити до одного моля Li^+ на формульну одиницю FeF_3 .

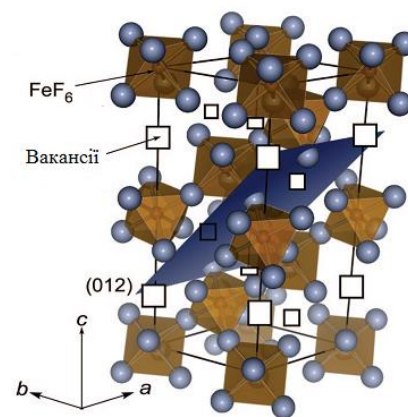


Рис. 1.20. Структура $r\text{-FeF}_3$ з позиціями ймовірної локалізації йонів Li^+ [61].

Припускається наявність обмінної взаємодії між йонами Li^+ , які займають сусідні порожнини в одній площині (012), при цьому канали блокуються, подальша інтеркаляція припиняється і для фториду заліза (III) ступінь впровадження x не перевищує 2,9 (рис. 1.20). Водночас авторами роботи [61] повідомляється про досягнення значення $x=4,7$. Узагальюючи, структурні перетворення при розряді-заряді можна ілюструвати схемою (рис. 1.21).

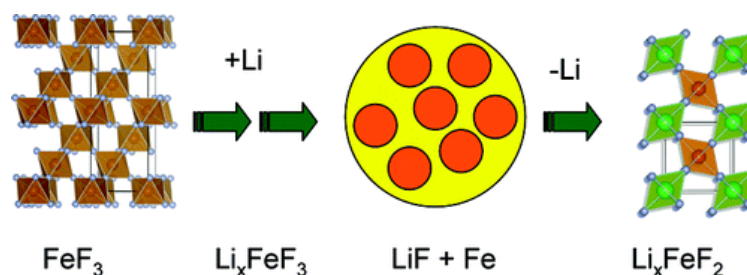


Рис. 1.21. Структурні перетворення в катоді FeF_3 при розряді-заряді [60].

Зміни окисного стану йонів заліза в процесі літіювання-делітіювання $r\text{-FeF}_3$ фіксувалися методами месбауерівської спектроскопії [62]. Вихідний спектр катоду окрім секстетної компоненти містив дублет, що є наслідком суперпарамагнітних властивостей наночастинок $r\text{-FeF}_3$, утворених внаслідок механічного помолу (рис. 1.22). Значення ізомерного зсуву магнітовпорядкованої частинки спектру (0,49 мм/с) свідчать про високоспіновий стан йонів Fe^{3+} . Після розряду (ступінь впровадження йонів літію $x=1,0$) 93% йонів Fe^{3+} відновлюється до Fe^{2+} у високоспіновому стані.

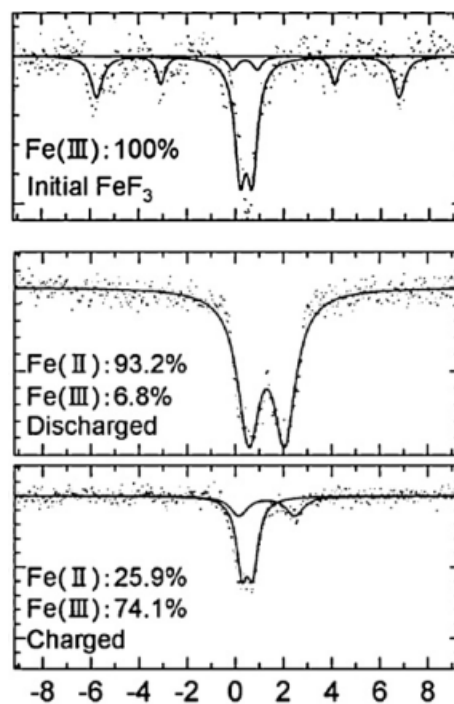
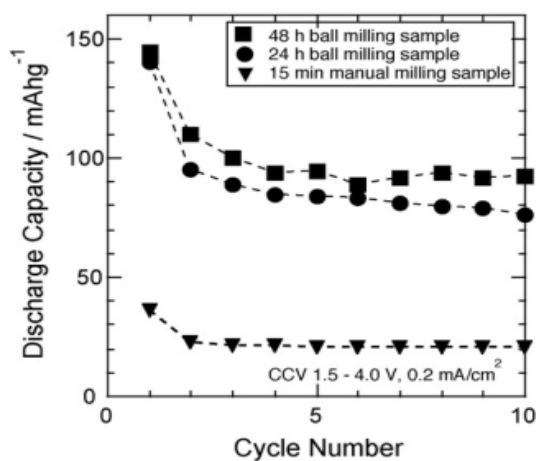
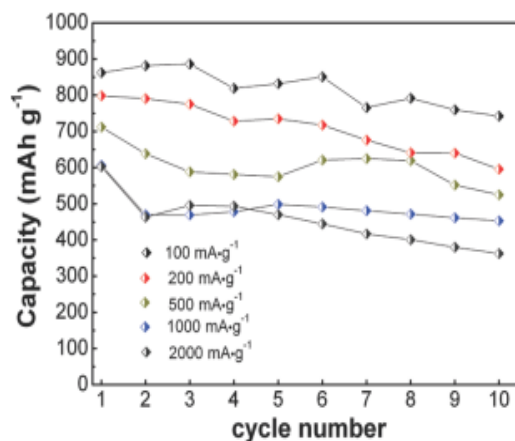


Рис.1.22. Месбауерівські спектри катодів на основі $r\text{-FeF}_3$ (літійовий анод, густина струму $0,2 \text{ mA/cm}^2$, електроліт $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMS}$, ступінь впровадження $x=1$ [62]).



(a)

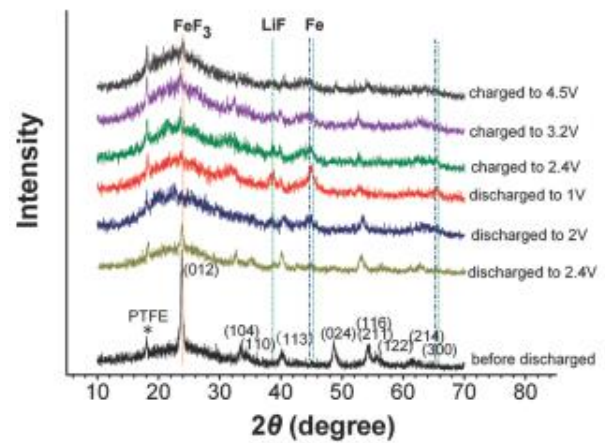


(б)

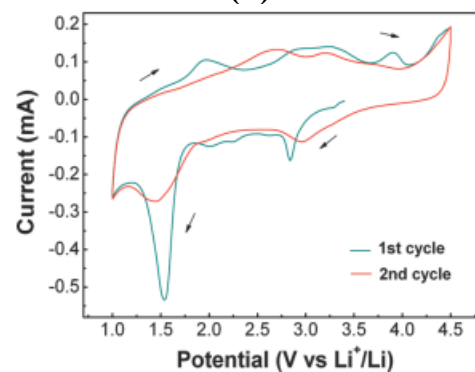
Рис. 1.23. Зміна розрядної ємності ЛДС з катодами на основі $r\text{-FeF}_3$, отриманого методом механічного помолу від кількості циклів та від тривалості обробки [62] (а), а також отриманого іншими способами від кількості циклів розряду / заряду [63] (б).

Причому цей перехід може бути додатковим фактором, що сприятиме аморфізації матеріалу, про що свідчать результати рентгеноструктурного аналізу.

Розрядна ємність росте зі зменшенням розмірів частинок матеріалу та ростом відносного вмісту структурно і магнітно розвпорядкованої фази фториду заліза. Прикладом цього є ріст електрохімічних параметрів ЛДС з катодами на основі $r\text{-FeF}_3$ з збільшенням тривалості механічного помолу основи катодної композиції (рис. 1.23, а). Окрім мехічного подрібнення застосовуються і інші методи отримання наноструктурованого фториду заліза для катодів ЛДС. Авторами [63] порівнюються електрохімічні характеристики ЛДС з катодами на основі нанодисперсного $r\text{-FeF}_3$, отриманого як методами осадження з застосуванням поверхнево-активних речовин (цетилтриметиламонію бромід (зразок P- FeF_3/C) та поліетиленгліколь (зразок С- FeF_3/C)), так і гідротермальним методом (зразок L- FeF_3/C) та комерційного нанопорошку Alfa reagent ($\alpha\text{-FeF}_3/\text{C}$) (рис. 1.23, б). Схожі розмірні залежності також були виявлені авторами [64, 65] при застосуванні як основи катодної композиції ЛДС синтезований зольгель методом анатаз. Авторами [63] встановлено, що максимальною питомою ємністю та оптимальними циклювальними характеристиками володіє матеріал, з морфологією тримірної сітки об'єднаних наночас-



(a)



(б)

Рис. 1.24. Рентгенодифрактограми катодів на основі P- FeF_3 на різних етапах літіювання / делітіювання [63] (а) та циклічна вольтамперограма катоду на основі P- FeF_3 [63] (б).

тинок, отриманий з застосуванням в якості ПАР поліетиленгліколю.

Структурні зміни в матеріалі в процесі літіювання-делітіювання відстежувалися методом рентгенодифрактометричного аналізу (рис. 1.24, а). Вихідний матеріал містить рентгеноаморфну складову та частинки $r\text{-FeF}_3$ з розмірами в околі кілька десятків нанометрів. В процесі розряду фіксується поява нових рефлексів в околі кутів лічильника $32,5$; 35 ; $53,2$ та 63° , в той час як максимальний за інтенсивністю рефлекс (012) фази $r\text{-FeF}_3$ при $23,8^\circ$ зменшується, а рефлекси при $33,4^\circ$ (104) , $34,4^\circ$ (110) , $48,8^\circ$ (024) та $54,2^\circ$ $(116/211)$ перестають фіксуватися. Після розряду до $2,0$ В основний рефлекс (012) при $23,8^\circ$ перестає фіксуватися, проте з'являється група нових піків при $38,7$; $45,1$; $65,6$; $44,6$; і 65° , які відповідають фазам LiF та металічного заліза, що свідчить про реакцію відновлення Fe^{2+} до Fe^0 . Після розряду до $1,0$ В фіксуються тільки рентгенокристалічні фази LiF та Fe , тоді як піки, властиві фазам, що містять Fe^{3+} та Fe^{2+} зникають повністю. При заряді рефлекси фази FeF_3 з'являються знову і стають домінуючими при повному заряді до напруги $4,5$ В. Таким чином, катодний матеріал демонструє оборотну структурну перебудову в процесі літіювання / делітіювання, що також підтверджується характерним видом циклічної вольтамперограми (рис. 1.24, б).

Висновки I розділу

В розділі висвітлено загальний стан досліджуваної проблеми, розглянуто методи та технологічні умови отримання нанодисперсних форм фторидів заліза (III) для катодів ЛДС, що працюють за інтеркаляційним принципом, а також вплив умов отримання та подальшої модифікації нанодисперсних матеріалів на їх електрохімічні властивості. Проведено аналіз досліджень їх кристалічної та магнітної мікроструктури. Висвітлено основні механізми інтеркаляції Li^+ в структуру катодних матеріалів на основі оксидів та фторидів металів і моделі, які описують функціонування ЛДС. Проаналізована макрокінетична теорія процесів в електрохімічних системах літій-йонного типу, показана їх роль при використанні нанорозмірних матеріалів на основі трифторидів заліза різної ступені гідратованості при створенні електродів ЛДС, а також представлено дані про їх основні енергетичні параметри. Зроблено висновок про неповноту літературних даних щодо умов отримання безводних форм трифториду заліза та можливості використання в ролі катодних матеріалів композитів із включеннями гідратованих форм трифториду заліза і гематиту, також проаналізовано шляхи покращення енергоємнісних характеристик ЛДС, сформованих на їх основі, що і викликає необхідність проведення досліджень у даному напрямку.

РОЗДІЛ II.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Особливості отримання фторидів заліза та їх гідратованих форм.

Типова промислова схема отримання фторидів заліза передбачає взаємодію металевого порошкоподібного Fe з сумішшю кислот HF / HNO₃ (реакція 2.1), або ж використовуючи фторування хлоридів заліза (реакція 2.2): [26]:



Фторид заліза, отриманий в першому випадку типово є сумішшю двох поліморфних модифікацій – α -FeF₃·3H₂O і β -FeF₃·3H₂O, причому β -фаза порівняно термодинамічно стійкіша [24]. Розчинність β -FeF₃·3H₂O в суміші нітратної і плавикової кислот при температурах 30-50°C зменшується з ростом їх молярної концентрації в розчині та температури. Можливими варіантами, порівняно рідше застосовуваним, є прожарювання гематиту в атмосфері фториду водню (реакція 2.3), або хлориду заліза (III) в атмосфері парів фториду амонію (реакція 2.4):



Найбільшого поширення набув метод отримання кристалогідрату фториду заліза при взаємодії хлориду феруму FeCl₃ та плавикової кислоти HF:



Методика одержання композиції гідратів фторидів заліза α - та β -FeF₃·3H₂O, які слаборозчинні у воді і не розчинні в спиртах [26], є схожою до методик, які тестувалися нами для отримання композитів (1-x)TiO₂ / xFe₂O₃, γ -FeF₃ / α -Fe₂O₃ та α -Fe₂O₃ / γ -Fe₂O₃ [52, 66, 67, 68]. З точки зору морфологічних характеристик отримуваний β -тригідрат феруму фториду представляє собою неагломерований мікрокристалічний порошок.

Для отримання безводного γ -FeF₃ в промислових умовах передбачені технологічні етапи дегідратації, результатом яких є отримання

мікрокристалічного матеріалу з домішками фази гематиту. Проте у ряді робіт, зокрема [26], та за схожою методикою, яка використовувалася у роботі [68] пропонується отримання ромбоєдричного $r\text{-FeF}_3$ методом рідкофазного синтезу. Недоліком такого методу є технологічна складність, яка не дозволяє отримати дегідратований матеріал і передбачає наступний відпал, що ускладнює формування частинок нанометричних розмірів. Нанодисперсний $r\text{-FeF}_3$ може бути синтезований різними хімічними та фізико - хімічними методами, зокрема осадженням із газової фази, механохімічним та сонохімічним способами. Найбільш повне узагальнення методів отримання фториду заліза (III) зроблено в роботах [26, 24].

Завданням дисертаційного дослідження стала розробка простого та низькозатратного методу отримання нано- та ультрадисперсних форм фторидів заліза $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ різної ступені гідратації [67], безводних форм FeF_3 , структур змішаної валентності та їх нанокompatитів [68], а також дослідження їх кристалічної та магнітної структур [69], і апробація отриманих матеріалів в якості катодів літійових джерел струму [70].

Для виконання поставленого завдання було сконструйовано лабораторний реактор на базі трубчастої печі, який забезпечував можливість застосування в процесі відпалу заданих атмосфер. Як вихідний матеріал застосовувався комерційний $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ЗАТ Хімреактиви, хч). Прекурсор поміщався у термічно та хімічно стійкий корундовий тигель і відпалювався при різних температурних режимах в наступних атмосферах: на повітрі, в атмосфері продуктів розкладу, в потоці аргону ($42 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с}$). Беручи до уваги результати термогравіметричного аналізу нами для отримання безводних форм FeF_3 було застосовано двохстадійний термічний відпал у відповідних атмосферах. Було використано дві стадії відпалу: 1) попередня дегідратація при температурі 150°C на протязі 2 годин з наступним підняттям температури до вибраного значення; 2) власне сам відпал на протязі 2 годин при відповідній температурі ($150, 200, 250, 300, 350, 400, 425, 450$ та 500°C) (табл. 2.1).

Для отримання гідратованих форм фторидів заліза змішаної валентності було застосовано метод сонохімічного синтезу основні етапи якого також представлено в табл. 2.1.

Таблиця. 2.1. Застосовані в роботі методи отримання фторидів заліза.

| 1. Метод термічного розкладу | | |
|--|----------------|--|
| <u>Спосіб 1</u> Безперервний нагрів до заданої температури з швидкістю 5°C/хв без витримки (охолодження контрольоване з швидкістю 5°C/хв) | | <u>Спосіб 2</u> Двостадійний термічний розклад: <u>1 стадія</u> 150°C, витримка 2 год <u>2 стадія</u> задана температура, витримка 2 год (охолодження разом із реактором) |
| Тип атмосфери | | |
| <u>Потік аргону</u> швидкість подачі газу $42 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с}$ | <u>Повітря</u> | <u>Атмосфера продуктів розкладу</u> (пакет із алюмінієвої фольги із каналом для стравлювання надлишкового тиску газоподібних продуктів розкладу) |
| Кінцева задана температура (для способу 1) | | Температура 2 стадії відпалу (для способу 2) |
| <u>В потоці аргону та атмосфері продуктів розкладу</u> 400, 425, 450, 500, 600°C <u>На повітрі</u> 600°C | | <u>В усіх застосованих атмосферах</u> 200, 250, 300, 350, 400, 425, 450, 500°C <u>Примітка:</u> в атмосфері продуктів розкладу додатково застосовано одностадійний термічний розклад з витримкою 2 год при температурах: 100, 125, 140, 145 та 150°C |
| 2. Метод сонохімічного синтезу | | |
| 1 етап | | 2 етап |
| Колоїд приготований в оцтовій кислоті з матеріалу отриманого методом термічного розкладу тригідрату трифториду заліза по способу 2 при 200°C на повітрі піддавався ультразвуковій обробці 1 год при 80°C | | Просушування гелю при 70-80°C (зразок S1) |
| До складу описаного в попередньому пункті колоїду додатково вводилося 10 мас.% ацетиленової сажі та поверхнево активна речовина, після чого проводилась аналогічна обробка | | Просушування гелю при 70-80°C (зразок S2) Витримка отриманого матеріалу при 150°C протягом 1 год (зразок S3) |

2.2. Дериватографічний аналіз при вивченні процесів, які відбуваються в гідратованих формах галогенідів заліза при терморозкладі.

Методи диференціально-термічного та термогравіметричного аналізу, які використовують для фізико-хімічного аналізу, базуються на реєстрації теплових ефектів, що відбуваються в досліджуваних зразках фториду заліза та його гідратованих форм за умови програмованої дії температури. За допомогою дериватографа прослідковують процеси, які відбуваються при зміні температури зразка, вимірюючи його температуру (Т), зміну маси (ТГ), швидкість зміни маси (ДТГ) та зміну ентальпії за допомогою кривої (ДТА). Визначення вище наведених параметрів проводили на синхронному термічному аналізаторі STA 449 Jupiter фірми NETZSCH.

Метод ДТА особливо ефективний при первинному дослідженні речовин матеріалу фториду заліза (III) та визначенні температурних меж фазових переходів в даному матеріалі. Принцип дії методу полягає у вивченні фазових перетворень, що відбуваються в FeF_3 за тепловими ефектами. Перетворення в системі супроводжуються поглинанням (ендотермічне перетворення) або виділенням тепла (екзотермічне перетворення).

За допомогою термогравіметричного методу з великою точністю визначають перетворення в зразках FeF_3 , які супроводжуються зменшенням або збільшенням маси. Саме за формою кривих, які одержують шляхом безперервного запису сигналу з термоваги за допомогою потенціометра, досліджують механізм та кінетику процесів розкладу гідратованих форм фторидів заліза. Перевагою дериватографічного аналізу є експресність, відносна простота, висока чутливість, універсальність, широкий діапазон температур та мала маса досліджуваних зразків.

ДТА проводять за допомогою трьох термопар. Однією з термопар вимірюють температуру печі, а двома іншими термопарами, які включені назустріч одна одній по схемі, вимірюється різниця температур між пічкою і досліджуваним зразком за допомогою чутливого гальванометра.

Досліджуваним зразком фториду заліза (III) заповнювалися тиглі на запаяному кінці однієї з термопар. Іншу термопару, яка вимірює температуру печі, поміщають в інертне середовище (аргон), що дозволяє запобігти перебігу хімічних реакцій матеріалу із оточуючим середовищем в досліджуваному інтервалі температур, але з точки зору теплопередачі умови тотожні досліджуваному зразку. За таких умов рівномірно збільшується температура зразка та інертної речовини до тих пір, поки в досліджуваному зразку не почнеться ендо- чи екзотермічний ефект. Якщо відбувається якийсь з ефектів гальванометр фіксує сигнал, який відповідає по напрямку та величині різниці температур відповідному термoeфекту.

В ході експерименту досліджувані зразки фториду заліза (III) масою 500 мг поміщали в корундовому тиглі, який нагрівали в електропечі зі швидкістю 5 К/хв. Експеримент проводили в інтервалі температур 20-600 С. Як еталон використовували порошкоподібний Al_2O_3 . За допомогою термогравіметричних кривих визначали ступінь зміни маси досліджуваних речовин. Відносна середньоквадратична похибка при визначенні втрати маси в заданому температурному інтервалі не перевищувала 1 %.

Для дослідження процесів, які відбуваються при термічному розкладі тригідрату трифториду заліза в різних атмосферах, було застосовано зйомки в потоці аргону, на повітрі та в атмосфері продуктів розкладу. Останню реалізували шляхом поміщення досліджуваного матеріалу в пакети із алюмінієвої фольги із каналом для стравлювання надлишкового тиску газоподібних продуктів розкладу. Швидкість охолодження зразків була рівною швидкості їх нагріву.

2.3. Застосування методу рентгенофазового аналізу при дослідженні кристалічної структури фторидів заліза та їх гідратованих форм.

В основу методу рентгенофазового аналізу (РФА) покладено явище дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці матеріалу, для якої довжина падаючого випромінювання співмірна із міжатомною відстанню в кристалі. З аналізу даних РФА визначають розмір нанокристалітів досліджуваного зразка та його фазовий склад. Рентгенодифрактограми отримувалися за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН 3.0.

Кожна кристалографічна фаза дає індивідуальну дифракційну картину із заданими положеннями ліній та інтенсивністю. Рентгенограма суміші декількох фаз є результатом накладання кожної з них. Тому визначення фази чи суміші декількох фаз може бути здійснене при порівнянні досліджуваних рентгенограм з уже відомими. Пошук та ідентифікація фаз починається із найбільш інтенсивної лінії рентгенограми. Визначивши належність даної лінії до певної фази (порівняння міжплощинних відстаней), встановлюють приналежність усіх інших ліній рентгенограми до цієї фази, шляхом порівняння з табличними даними. Аналіз проводять по мірі зменшення інтенсивності піків рентгенограм. Фаза визначена вірно, якщо інтенсивності ліній досліджуваних та табличних рентгенограм пропорційні і міжплощинні відстані співпадають. Відмінності у табличних та досліджуваних міжплощинних відстанях може бути наслідком відхилення складу від стехіометричного, утворенням твердого розчину на основі даного складу. Дві лінії співпадають коли відповідні їм значення міжплощинних відстаней $d_{(hkl)}$ відрізняються одна від одної не більше, ніж на 0,03 Å.

На відміну від рентгеноспектрального аналізу, що показує, які елементи входять до складу зразка, по порошкових рентгенограмах можна встановити з яких хімічних сполук складається зразок. Більше того, та сама сполука може бути в різних модифікаціях, що також встановлюється по рентгенограмах. Від кожної сполуки на рентгенограмі виникає свій набір ліній. Виміряні відносні

інтенсивності ліній і відповідні по рентгенограмі міжплощинні відстані називаються рентгенівською характеристикою речовини.

Найсильніші лінії даної речовини називають реперними. Вони зникають на рентгенограмі останніми, якщо вміст даної фази в зразку зменшується. По реперних лініях і виявляють фази. Мінімальна кількість речовини, при якій ще помітні реперні лінії, визначає чутливість фазового аналізу.

Чутливість залежить від інтенсивності інтерференційних ліній, які дає на рентгенограмі досліджувана речовина. Як відомо, інтенсивність ліній для порошкового зразка визначається добутком

$$I_{hkl} = A(\vartheta, \mu) n^2 \lambda^2 L(\vartheta) P(\vartheta) F^2(hkl) \exp(-2M) p \quad (2.6)$$

де $A(\vartheta, \mu)$ – множник поглинання, що залежить від брегівського кута ϑ і лінійного коефіцієнта поглинання μ , що залежить від атомного номера речовини й довжини хвилі рентгенівського випромінювання; $L(\vartheta)$ – множник Лоренца; $P(\vartheta)$ – множник Томсона; $F^2(hkl)$ – структурний множник, p – множник повторюваності; $\exp(-2M)$ – температурний множник; n – число елементарних осередків в одиниці об'єму; λ – довжина хвилі.

Чутливість залежить від співвідношення коефіцієнтів поглинання визначаючої фази й всієї суміші. Фаза з великим коефіцієнтом поглинання (що складається з важких елементів з великою розсіювальною здатністю) у суміші зі слабопоглинаючими фазами виявляється при малих її вмістах. І навпаки, фазу з малим коефіцієнтом поглинання (що складається з легких елементів) у суміші із сильнопоглинаючими фазами можна виявити тільки при значному її вмісті.

Оскільки значення множника повторюваності визначається симетрією ґратки, то чим вище симетрія ґратки, тим при меншому вмісті фаза може бути виявлена. Для кубічних ґраток множник повторюваності має найбільші значення, тому фази з такою ґраткою дають інтенсивні лінії. При порівнянні чутливості аналізу для двох фаз із однаковою ґраткою, наприклад кубічної, варто враховувати значення структурного множника. Для об'ємноцентрованої

ґратки (о.ц.к) він дорівнює $4f^2(f^2 - \text{атомний множник})$, для ґранецентрованої (г.ц.к) $F^2(hkl) = 16af^2$. Отже, та сама речовина, що має о.ц.к.– і г.ц.к. – модифікації, виявляється у випадку г.ц.к. – структури при вмісту в чотири рази меншому, ніж у випадку о.ц.к.

Чутливість методу також залежить від наявності структурних перекручувань і дефектів у кристалічній речовині та від величини кристалітів. Всі ці фактори можуть викликати розширення інтерференційних ліній і, відповідно, знизити чутливість методу, тому що розмиті лінії виявити складніше, ніж різкі.

При переході досліджуваних матеріалів в методі РФА до нанорозмірних масштабів виникають певні особливості аналізу результатів дифракційних спектрів, які потрібно враховувати для отримання правильної інформації. При зменшенні розмірів кристалітів виникає уширення дифракційної лінії та зменшення її інтенсивності, що не дає можливості встановити приналежність ліній рентгенограми конкретним фазам. Але по уширенню ліній можна визначити розміри області когерентного розсіювання (ОКР) рентгенівських променів, які відповідають середньому розміру кристалітів (наночастинок).

Рентгеноструктурний метод дослідження наноматеріалу базується на тому, що ширина дифракційних ліній (НКЛ), згідно формули Шеррера, залежить від середнього розміру області когерентного розсіювання. В напрямку нормалі до площини (hkl) [71]

$$(\beta_{\text{НКЛ}})_D = \frac{k\lambda}{\langle D \rangle_{\text{hkl}} \cos\theta} \quad (2.7)$$

де k – коефіцієнт, який залежить від форми ОКР ($k=0,1$), θ – кут дифракції.

Для нанокристалічних матеріалів вважається, що $\langle D \rangle_{\text{hkl}}$ дорівнює розміру нанокристала, так як останній не «розбивається» на більш дисперсні фрагменти і, відповідно, складається з одного ОКР.

Крім дисперсності ОКР, на ширину дифракційної лінії впливає мікрODEформація кристалічної ґратки $\langle e \rangle = \Delta d / d_{hkl}$, де Δd – середнє значення зміни міжплощинної відстанні d_{hkl} , обумовлене дефектами ґратки:

$$(\beta_{HKL})_D = m\langle e \rangle \operatorname{tg} \theta \quad (2.8)$$

де m – коефіцієнт.

Важливим завданням є знаходження інтервалу значення величин $\langle D \rangle_{hkl}$ та $\langle e \rangle$, які можна визначити методом РФА. З одного боку, величина ОКР не повинна бути настільки великою, а $\langle e \rangle$ не настільки малою, щоб величину уширення β можна було виміряти. При зйомці на дифрактометрі ДРОН-7 така ситуація виникає при $\beta < 0,1$ град. $\approx 0,002$ рад. Тому найбільші значення $\langle D \rangle_{hkl}$ і найменші значення $\langle e \rangle$ складають 150–200 нм та 0,02–0,01% відповідно.

З іншого боку, якщо значення ОКР дуже мале, наприклад, 2–3 нм, то викликане дисперсністю нанокристалів уширення дифракційної лінії, буде настільки великим, що їх неможливо буде відділити від фону.

Крім описаних вище факторів, уширення дифракційної лінії визначається також інструментальними причинами. Тому на першому етапі аналізу дифракційних спектрів наноматеріалів потрібно від інтегральної ширини лінії відняти її інструментальне уширення. А потім розділити вклад у фізичному уширенні дисперсності нанокристалітів та мікрODEформації ґратки.

Аналізуючи кутову залежність уширення, можна визначити, що саме вносить в нього основний вклад: якщо уширення пропорційне $1/\cos\theta$, воно викликане дисперсністю кристалітів; якщо ж уширення пропорційне $\operatorname{tg}\theta$, – причиною уширення є дислокації.

Зазвичай для визначення вкладу в уширення лінії дисперсності нанокристалітів та мікрODEформацій ґратки, використовують аналіз двох ліній, що є відображенням дифракції різного порядку від однієї площини (hkl).

2.4. Особливості застосування месбауерівської спектроскопії при вивченні магнітної мікроструктури нанодисперсних форм фторидів заліза.

Важливою особливістю ядерної гама-резонансної спектроскопії, що обумовила її успішне застосування для дослідження металів, сплавів і оксидних сполук є висока чутливість резонансних ядер до локального оточення. В чистому залізі більшість ядер мають ідентичне оточення, і його месбауерівський спектр представляє собою або одиночну лінію лоренцевської форми (вище точки Кюрі), або секстет таких ліній (в феромагнітному стані). Дефекти кристалічної ґратки змінюють енергію резонансних ядер, що повинно впливати на спектр поглинання.

Метод ядерної гама-резонансної спектроскопії заснований на відкритому в 1958 році Ф. Мессбауером ефекті резонансного поглинання γ -квантів ядрами атомів кристалу. Ефектом Мессбауера називають поглинанням і випромінюванням γ -квантів без віддачі [72]. Поглинач – досліджуваний зразок. Детектор фіксує випромінювання, що пройшло через поглинач. Поглиначу надається деяка швидкість V відносно джерела γ -квантів, в результаті утворюється доплерівський зсув ліній поглинання відносно ліній випромінювання. Змінюючи величину швидкості руху поглинача, можна отримати залежність інтенсивності поглинутого випромінювання в залежності від швидкості поглинача, тобто спектр поглинання [73].

При відсутності швидкості руху поглинача відбувається резонансне поглинання γ -квантів [74]. При збільшені $|V|$ зменшується область перекривання ліній випромінювання і ліній поглинання. При деякому V резонанс повністю порушується.

Резонансні лінії уширюються внаслідок дифузійного руху атомів (при кімнатній температурі дифузійне розширення спектра досить мале). І при температурах, близьких до температури плавлення воно наближається до природної ширини ліній Γ_0 .

На ширину ліній впливають дефекти кристалічної ґратки. Спектр поглинання при цьому визначається залежністю енергії збурень від відстані до

дефекта. Енергія резонансного переходу залежить від електростатичної взаємодії ядра з оточуючими його електронами [73].

Взаємодія квадрупольного моменту з градієнтом електричного поля приводить до розщеплення рівня ядра на підрівні. В цьому випадку повне розщеплення ядерного рівня (з спіном 3/2) визначається виразом:

$$E_a = \frac{1}{2} e^2 q' Q (1 - \gamma_\infty) \quad (2.9)$$

де $(1 - \gamma_\infty)$ - фактор антиекранування, який дозволяє враховувати вплив частково заповнених електронних оболонок месбауерівського атома на градієнт електричного поля eq . E_a визначається добутком ядерного і атомного співмножників. Q – ядерна стала (знаходять експериментально). Атомний множник $q'(1 - \gamma_\infty)$ розраховують теоретично.

Взаємодія магнітного моменту з магнітним полем приводить до усунення виродження ядерних рівнів як основного, так і збудженого атомів. Магнітне надтонке розщеплення месбауерівських ліній дозволяє експериментально виміряти величину внутрішнього ефективного поля $H_{\text{еф}}$ ядерних рівнів [73].

Ізомерний або хімічний зсув спектральної лінії поглинання відносно джерела випромінювання характеризується наступним виразом:

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (R_{\text{зб}}^2 - R_{\text{осн}}^2) (|\Psi_{\text{пол}}(0)|^2 - |\Psi_{\text{дж}}(0)|^2) \quad (2.10)$$

Перший множник містить тільки ядерні параметри (заряд ядра Ze , радіус ядра R), а другий - атомні $(e|\psi(0)|)^2$ – густина електричного заряду в області ядра). Зарядова густина на ядрах створюється тільки s-електронами, хвильові функції яких мають сферичну симетрію. В сумарну зарядову густину роблять внесок і d-електрони внаслідок дії екрануючого впливу на 3s-електрони [75]. Впливають на зарядову густину і s-електрони, але їх вплив є меншим ніж d-електронів.

2.5. Дослідження поверхневих ефектів методом адсорбційної порометрії. Метод БЕТ.

Метод сорбції та капілярної конденсації газів дозволяє визначати найважливіші характеристики твердофазних речовин, такі як питома площа поверхні, пористість, обсяг пор, розподіл пор за розмірами. Дані, одержані при дослідженні сорбції газів, можуть бути використані при роботі з наноструктурованими пористими матрицями, керамічними матеріалами, порошкоподібними прекурсорами та іншими часто використовуваними речовинами. Метод сорбції і капілярної конденсації вдало доповнює інші методи аналізу матеріалів, такі як дифракційні методи аналізу, мікроскопія та ін., даючи більш повну інформацію про зразок [76, 77].

Площа поверхні може бути обчислена за допомогою ряду класичних моделей (БЕТ, метод Ленгмюра та ін.) при обробці даних адсорбції газу досліджуваним зразком. Найбільш вживаним адсорбатом є азот. Дослідження сорбції проводяться при температурі кипіння рідкого азоту в діапазоні тисків від мінімально можливого до тиску насичених парів при даній температурі.

На практиці методи адсорбції зазвичай використовуються для визначення питомої поверхні і пористої структури лише високодисперсних твердих тіл або систем з розвиненою пористістю. Зазвичай частинки високодисперсного порошку – первинні частинки - під дією поверхневих сил злипаються в більш-менш щільні вторинні частинки. Якщо контакти між сусідніми частинками слабкі, ці ансамблі, звані в цьому випадку агрегатами, можуть знову руйнуватися. При підвищених температурах або при пресуванні під тиском первинні частинки з'єднуються в більш міцні вторинні частинки - агломерати.

Якщо тверде тіло поміщають у замкнутий простір, заповнене газом або паром при певному тиску, тверде тіло починає адсорбувати газ і маса його зростає, а тиск газу зменшується. Через деякий час тиск стає постійним P і маса тіла перестає збільшуватися. Виходячи із зниження тиску, можна розрахувати кількість адсорбованого газу. Речовину, адсорбовану твердим тілом (адсорбентом), називають адсорбатом, а газоподібна речовина, здатна адсорбуватися - адсорбтивом. Адсорбція викликається силами, діючими між

твердим тілом і молекулами газу. Ці сили діляться на два основних типи - фізичні та хімічні, і вони викликають фізичну (або вандерваальсівську) адсорбцію і хемосорбцію, відповідно.

Кількість поглиненого твердим тілом газу пропорційна масі m зразка і залежить також від температури T , тиску газу P і природи як твердого тіла, так і газу. Якщо n - кількість адсорбованого газу, виражене в молях на грам речовини, то

$$n = f(P, T, \text{газ, тверде тіло}) \quad (2.11)$$

Для даного газу, адсорбованого на певному твердому тілі при фіксованій температурі, рівняння (2.11) приймає наступний вигляд:

$$n = f(P) T, \text{газ, тверде тіло} \quad (2.12)$$

Якщо температура нижче критичної температури газу, то більш прийнятною є інша форма цього рівняння:

$$n = f(P/P_0) T, \text{газ, тверде тіло} \quad (2.13)$$

де P_0 – тиск насичених парів адсорбтива.

Рівняння (2.12) і (2.13) називаються рівняннями ізотерм адсорбції, вони виражають співвідношення між кількістю адсорбата і тиском при постійній температурі [78].

З вигляду ізотерми адсорбції можна зробити висновок про площу поверхні, пористість адсорбуючого тіла і характер взаємодії між адсорбентом і адсорбатом [79]. Аналізатори сорбції газів надають можливість послідовної побудови ізотерми по точках на основі вимірних значень обсягів азоту та вимірювання тиску при рівновазі.

Метод БЕТ. З ізотерми адсорбції, отриманої для даного газу на досліджуваному зразку твердого тіла, можна визначити ємність моношару для цього зразка, яку в свою чергу можна використовувати для обчислення його питомої поверхні. Ємність моношару визначена як кількість адсорбата, який можна певним чином розмістити в повністю заповненому адсорбційному шарі товщиною в одну молекулу - моношарі - на поверхні одиниці маси (1 г)

твердого тіла [79]. З ємності моношару n_m (вираженої в молях адсорбата) у розрахунку на грам адсорбенту питома поверхня $S_{\text{пит}}$ як поверхня 1 г твердого тіла обчислюється з простого рівняння:

$$S_{\text{пит}} = n_m s_m N_A \quad (2.14)$$

де s_m - середня площа, займана молекулою адсорбата у заповненому моношарі.

Щоб отримати величину ємності моношару з ізотерми, необхідно дати кількісну інтерпретацію останньої. Найбільш відомою є теорія Брунауера, Еммета, Теллера (БЕТ), яка заснована на основі кінетичної моделі адсорбційного процесу, висунутої Ленгмюром. У цій моделі поверхню твердого тіла розглядають як сукупність адсорбційних місць. У стані динамічної рівноваги швидкість конденсації на вільних місцях молекул газової фази дорівнює швидкості випаровування молекул із зайнятих місць [79]. Найбільш зручною формою рівняння БЕТ для його застосування до експериментальних даних є:

$$\frac{1}{(W(P_0/P) - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} (P/P_0) \quad (2.15)$$

де P - тиск газу, P_0 - тиск його насичених парів, W - маса газу, адсорбованого при відносному тиску P/P_0 , W_m – вага адсорбованої речовини, що покриває всю поверхню моношару, C - константа БЕТ [79], що відноситься до енергії адсорбції в першому адсорбованому шарі i , отже, її значення характеризує взаємодію адсорбент/адсорбат.

Рівняння БЕТ носить лінійний характер і може бути використано як залежність $1/[W(P_0/P - 1)]$ від P/P_0 , яка для більшості твердих речовин обмежена невеликою ділянкою ізотерми адсорбції, зазвичай для відношення P/P_0 в межах від 0,05 до 0,35 [80].

Вагу моношару адсорбата W_m можна отримати з нахилу s і відрізка i , що відсікається прямою на осі ординат. З рівняння (2.15):

$$\begin{aligned} s &= \frac{C-1}{W_m C} \\ i &= \frac{1}{W_m C} \end{aligned} \quad (2.16)$$

З цієї системи можна знайти W

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (2.17)$$

Також для розрахунку площі поверхні необхідно знати площу поперечного перерізу посадочної площадки A_{cs} молекули адсорбату. Тоді загальну площу поверхні зразка S_t можна представити як:

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (2.18)$$

Азот є найпоширенішим газом, який використовують для визначення площі поверхні, тому що він показує проміжні значення для константи C_{az} (50 - 250) для більшості твердих поверхонь, оскільки C_{az} впливає на величину A_{cs} для адсорбату. Такий діапазон значень C_{az} дозволяє провести розрахунок площі поперечного перерізу, виходячи з властивостей рідкого азоту. Для щільно упакованого моношару азоту при 77 К площа поперечного перерізу A_{cs} становить $16,2 \text{ \AA}^2$.

Питому поверхню $S_{пит}$ твердої речовини можна розрахувати із загальної площі поверхні S_t і маси наважки w з рівняння:

$$S_{num} = \frac{S_t}{w} \quad (2.19)$$

У випадку сферичності досліджуваних частинок, знаючи площу питомої поверхні, величину середнього поверхневого діаметру частинок визначають за формулою:

$$d = \frac{6}{\rho S_{num}} \quad (2.20)$$

Визначення структурно-адсорбційних характеристик проводилося шляхом аналізу ізотерм сорбції азоту при температурі $T = 77 \text{ К}$ на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки заздалегідь дегазували у вакуумній камері із залишковим тиском $\sim 1,3 \text{ Па}$ при температурі 373 К протягом 2 годин.

2.6. Спосіб формування макету ЛДС. Гальваностатичний режим заряд-розряду макетів ЛДС.

Вимірювання кінетичних параметрів процесу інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію в матрицю катоду ЛДС з катодами на основі тригідрату трифториду заліза, фторидів заліза змішаної валентності $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [67] та наноккомпозитів $\text{MeX}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, де $\text{MeX} = \gamma\text{-FeF}_3, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [68, 69], TiO_2 [65]. здійснювалося в спеціально сконструйованих макетах (рис. 2.1) із застосуванням двохелектродної схеми. Основа макетів була сконструйована з фторопласту, оскільки фторопласт є хімічно стабільний і нерозчинний в електроліті [71]. Катоди виготовлялися шляхом нанесення синтезованого матеріалу (75-85 %) у вигляді пасти з застосуванням в якості дисперсійного середовища N-метил 2 мл в присутності поверхнево-активної речовини полівініліденфторид (10-5 %) на алюмінієву фольгу товщиною 35 мкм з додаванням струмопровідної добавки ацетиленової сажі (15-10 %). Катод діаметром 25 мм механічно приводився в омичний контакт з струмознімачем з нержавіючої сталі (рис. 2.1). В якості електроліту застосовувався 1М розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні. Анодом служила фольга металічного літію (рис. 2.1). Сепаратор – пластинка (товщиною 15 мкм і діаметром 30 мм) нетканого поліпропілену. Для забезпечення стабільності контакту між електродами та струмознімачами використовувалася пружина з

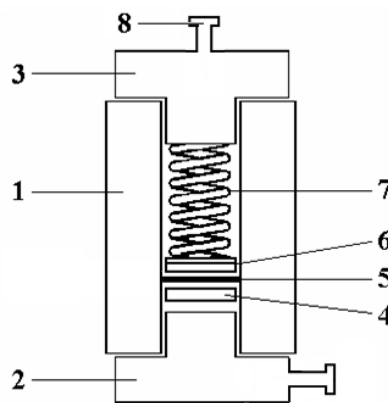


Рис. 2.1. Схема фторопластової комірки, 1 – фторопластовий корпус, 2, 3, 8 – струмознімачі з нержавіючої сталі, 4 – активний електрод, 5 - сепаратор, 6 – літійовий пластиновий електрод, 7 – пружина з нержавіючої сталі.

нержавіючої сталі і додаткові контактознімачі (рис. 2.1).

Відсотковий вміст кожного із компонентів композиту катодного матеріалу було підбрано експериментально із подальшими висновками і апробацією в літєвих джерелах живлення.

Для детального дослідження перебігу струмоутворюючих реакцій розряд комірки здійснювали у гальваностатичному режимі.

Компонування макетних літєвих джерел живлення проводилося при кімнатній температурі в боксі, доступ вологості повітря в якому було обмежено за допомогою аргону і осушувача P_2O_5 (вологість складала менше 1,5 %). Після компонування джерела струму витримувалися при кімнатній температурі протягом 24 год.

Гальваностатичний режим заряд-розряду макетів ЛДС. Для зняття гальваностатичних характеристик використовували спеціально сконструйовану установку «Tionid», що дозволяє здійснювати випробування літєвих джерел струму і окремих електродів, перш за все в режимі тривалого циклювання. Система організована за компромісним варіантом, коли задання режимів випробувань, реєстрація і обробка даних здійснюється за допомогою багатоканального аналого-цифрового перетворювача (АЦП) і персонального комп'ютера. Після задання режимів досліджень стенд може працювати в автономному режимі без комп'ютерного управління, що робить його експлуатаційно зручнішим і незалежним, при цьому мінімізуються витрати енергії.

В цілому система складається з 8-канального випробувального стенду, блоку живлення, аналого-цифрового перетворювача, персонального комп'ютера з операційною системою Windows, а також програмного забезпечення. Всі блоки (канали) стенду працюють незалежно один від одного і забезпечують заряд і розряд досліджуваного об'єкту в гальваностатичному режимі будь-якими струмами в межах від -17 до 17 мкА. Перемикання із розряду на заряд і у зворотньому порядку здійснюється електронними компараторами при досягненні заданих значень потенціалу U_{max} , U_{min} . Є можливість у будь-який час змінити режим і здійснити примусове перемикання із заряду на розряд і навпаки.

Отже, за допомогою даного приладу можна встановити залежність розрядної напруги від часу при заданому постійному струмі розряду. Завдяки отриманим даним можна визначити кінетичні та енергетичні характеристики електрохімічних систем, а також прослідкувати їх зміну в процесі роботи такого джерела струму.

Основний електрохімічний процес у літєвих джерелах струму реалізується з участю поверхні катода. При використанні в якості катода фториду заліза процес струмоутворення можна записати у вигляді



де x – величина “гостьового” навантаження або ступінь інтеркаляції (іншими словами, x – кількість впроваджених іонів літію, що припадає на одну формульну одиницю матеріалу – “господаря” – FeF_3 , яка визначалась із співвідношення

$$x = (nF)^{-1} \frac{M}{m} It \quad (2.22)$$

де n – кількість електронів, що беруть участь в реакції згідно окисно – відновного процесу, F – стала Фарадея, M і m – молярна маса і маса зразка матеріалу – “господаря” відповідно, q – кількість пропущеної електрики, I – розрядний струм, t – час розрядки.

Крім ступеня інтеркаляції x , можна також визначити експлуатаційні параметри електрохімічних комірок живлення, виготовлених на основі досліджуваних матеріалів. До них, насамперед, відносять питому ємність C_n і питому енергію E_n , які знаходять за формулами

$$C_n = \frac{It}{m} \quad E_n = \frac{U_c It}{m} \quad (2.23)$$

відповідно, де за U_c беруть середню напругу на кривій залежності $U = f(x)$, отримувану в процесі проведення дослідження. У випадку, якщо на даній залежності існує горизонтальне плато, тобто розрядна напруга електрохімічної комірки під час розряду залишається постійною, то за U_c беруть напругу, що відповідає цій ділянці.

2.7. Методика імпедансної спектроскопії. Моделювання еквівалентних електричних схем.

Явище імпедансу широко використовується в техніці і природничих науках для опису кінетичних властивостей різноманітних систем. Імпеданс – це коефіцієнт, який пов'язує реакцію системи з малим зовнішнім збуренням при умові, що останнє має форму гармонічного (синусоїдального) коливання. Поняття імпедансу другого порядку вводять у вигляді коефіцієнта, який пов'язує відгук другого порядку з квадратом малого зовнішнього збурення.

Всі електрохімічні дослідження імпедансу були проведені на імпедансному спектрометрі AUTOLAB PGSTAT12 виробництва голландської фірми EcoChemі за допомогою модуля FRA2. Діапазон частот, в якому проводилися імпедансні дослідження охоплює область від 10^{-2} до 10^5 Гц. Рівень сигналів, з якими працювали, знаходиться у діапазоні $5 \div 10$ мВ.

Імпедансний метод, при вивченні ЛДС з катодами на основі фторидів заліза (III) та їх кристалогідратів, дав можливість досліджувати властивості фізичних і електрохімічних систем шляхом спостереження за поведінкою системи, що перебуває під дією зовнішнього впливу.

В даній роботі суть застосованого методу полягав у тому, що стан досліджуваної системи ЛДС із катодом на основі фториду заліза (III), збурювався синусоїдальним сигналом і при цьому вимірювався викликаний ним сигнал відгуку на виході [81].

Якщо система лінійна, то сигнал на виході має таку ж частоту, що і на вході, але відрізняється по амплітуді і фазі. Відношення між сигналами на виході і вході визначає комплексний передавальний коефіцієнт системи для відповідної частоти. Залежність цього коефіцієнту від частоти формує передавальну функцію системи.

Вимірювання імпедансу здійснюється у двох режимах – потенціостатичному і гальваностатичному. У першому випадку збурюючим параметром є потенціал, а у другому – струм. Загалом для однорідного стаціонарного об'єкта імпеданс, виміряний у потенціостатичному режимі,

повинен співпадати з імпедансом гальваностатичного режиму. У даній роботі використовувався потенціостатичний режим роботи спектрометра.

Електрохімічний імпеданс у загальному випадку можна представити у вигляді послідовного з'єднання омичного опору $R(\omega)$ і ємності $C(\omega)$:

$$Z = R(\omega) + \frac{1}{[j\omega C(\omega)]} = \text{Re } Z - j \text{Im } Z \quad (2.24)$$

Графічно електрохімічний імпеданс у комплексній площині ($\text{Re } Z$, $-\text{Im } Z$) представляє собою частотний годограф – траєкторія, яка описується кінцем вектора $(\text{Re } Z, -\text{Im } Z)$ при зміні частоти ω в діапазоні окіл нуля – нескінченість [63].

Опір (R) є основним структурним елементом (табл. 2.2) в імпедансних моделях, його пов'язують з струмом, який проходить крізь нього, і виникаючим зменшенням напруги U_R у вигляді простої рівності [81]

$$U_R = R * I, \quad (2.25)$$

яка являється законом Ома. В частотній області

$$Z_R(j\omega) = R, \quad (2.26)$$

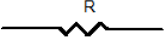
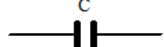
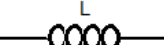
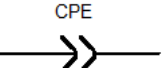
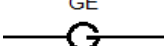
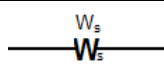
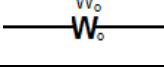
тобто імпеданс цього елемента відображає ту складову речовини, яка частотно незалежна

$$\text{Re } Z_R = R, \text{Im } Z_R = 0 \quad (2.27)$$

Фізичний зміст даного елемента полягає в моделюванні пропорціональної залежності між параметрами стану – струмом і напругою. В

частотній області елемент відображає також і відсутність затримки (відсутність зсуву фаз) між даними параметрами.

Таблиця. 2.2. Елементи еквівалентних схем імпедансу.

| елемент | назва елемента | формула |
|---|------------------------------|--|
|  | R- резистивність | $Z = R, Z' = R, Z'' = 0$ |
|  | C – ємність | $Z = \frac{1}{i\omega C}, Z' = 0, Z'' = -\frac{1}{\omega C}$ |
|  | L - індуктивність | $Z = i\omega L, Z' = 0, Z'' = \omega L$ |
|  | CPE – елемент постійної фази | $Z = \frac{1}{T(i\omega)^P}$ |
|  | GE – елемент Герішера | $Z = \frac{1}{Y_0 \sqrt{k_a + i\omega}}$ |
|  | закритий імпеданс Варбурга | $Z = R \frac{\tanh[(i\omega)^P]}{(i\omega)^P}$ |
|  | відкритий імпеданс Варбурга | $Z = R \frac{\coth[(i\omega)^P]}{(i\omega)^P}$ |

Ємність також являється одним з основних модельних елементів (табл. 2.2). В часовій області ємність характеризується наступним співвідношенням

$$U_c(t) = \frac{1}{C} \int_{t_0}^t i(t) dt + U_c(t_0), \quad (2.28)$$

де величина ємності C є коефіцієнтом пропорційності між напругою U_c і інтегралом струму, який протікає через дану ємність.

В частотній області це співвідношення відповідає наступній залежності

$$Z_c(j\omega) = (j\omega C)^{-1} = -j(\omega C)^{-1}. \quad (2.29)$$

Ємність – є коефіцієнтом пропорційності між напругою та струмом, який заряджає ємність за даної частоти. Імпеданс цього елемента має виключно уявну складову, окрім того для додатних значень C приймає виключно від'ємні значення, тобто відображає відставання по фазі напруги від струму на 90° . При

цьому із збільшенням частоти імпеданс ємності пропорційно зменшується. Фізичний зміст цього елемента у тому, що він моделює акумулювання заряджених частинок або ж затримку одного процесу по відношенню до іншого.

Існує також інший запис відгуку системи на періодично змінну напругу [81]:

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z(\omega)) + i \cdot \text{Im}(Z(\omega)) = \frac{U_0}{I_D(\omega) \cdot e^{-i\varphi}} \quad (2.30)$$

де Z – це комплексний імпеданс; U_0 – амплітуда змінної напруги; ω – частота змінної напруги; $I_D(\omega)$ та φ – це амплітуда та зсув фази індукованого струму відповідно.

Імпедансна діаграма, яка відображає залежність $\text{Im}(Z)$ ($\text{Re}(Z)$) у декартових координатах називається діаграмою Найквіста (рис. 2.2) [81].

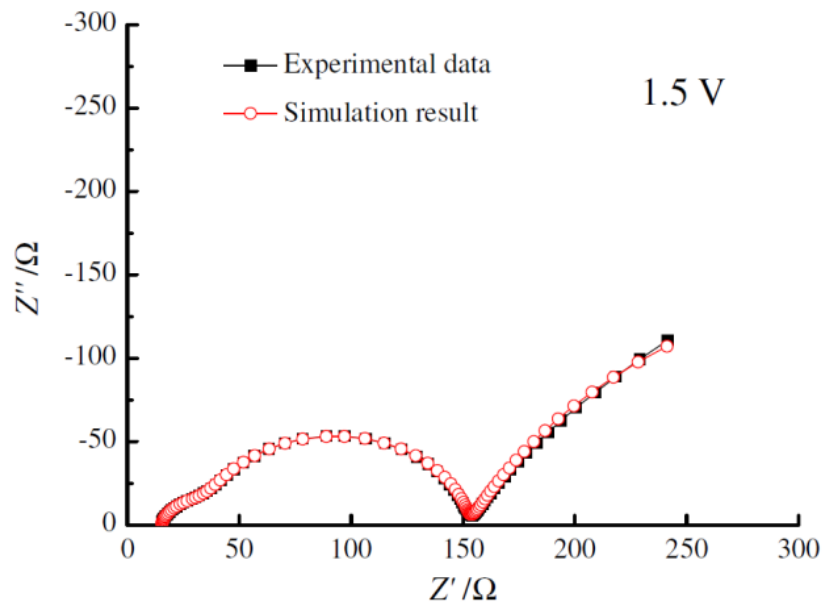


Рис. 2.2. Типова діаграма Найквіста для ЛДС з катодом на основі FeF_3 [81].

Прийнято на горизонтальну вісь наносити дані для $\text{Re}(Z)$, а на вісь ординат – $\text{Im}(Z)$ з від'ємним знаком. Така діаграма визнана основною загальноприйнятою для електрохімічного імпедансу.

Дифузійний імпеданс може бути замінений імпедансом Варбурга [82, 83]; Z_w містить дійсну і уявну складові, які рівні між собою і визначають зсув по фазі на $\pi/4$ (45°) і є частотно незалежними. У комплексній площині, Z_w виражається як [83]

$$Z_w(j\omega) = \sigma(j\omega)^{-1/2} = \lambda\omega^{-1/2}(1-j), \quad (2.31)$$

де σ - коефіцієнт пропорційності, що носить назву коефіцієнта Варбурга;
 ω - кутова частота.

Величина коефіцієнту Варбурга σ , який відповідає W , може бути оцінена за допомогою нелінійного аналізу методом найменших квадратів імпедансних даних або по нахилу лінійної частини графіку залежності дійсної складової імпедансу $\text{Re}Z$ від $\omega^{-1/2}$. Два ці методи дають значення, які відрізняються в межах 10%. Якщо розглядати дифузію в напівнескінченному просторі, зміна σ в залежності від напруги розімкнутого кола елемента $\text{Li}_x\text{FeF}_3/\text{Li}$, $E_{\text{вк}}$ (зарядженість), представляється у вигляді [81]

$$\sigma = \frac{V_m}{nF(2D)^{1/2}} \cdot \frac{dE_{\text{вк}}}{dx}, \quad (2.32)$$

де x - молярна доля інтеркальованого в катод літію; V_m - середнє арифметичне молярних долей FeF_3 і Li_xFeF_3 ; D - коефіцієнт дифузії літію; $E_{\text{вк}}$ - рівноважний електродний потенціал інтеркальованої фази; n -для літію дорівнює 1.

Відносна похибка визначення кінетичних параметрів по цій методиці складає 10 %.

Моделювання імпедансних залежностей до еквівалентних електричних схем. Побудова моделі є основним етапом фізичного дослідження. Модель відображає основні властивості досліджуваного зразка і використовується для моделювання процесів які діють в середині ЛДС. Для задач електрохімічного імпедансу використовують структурні модулі.

Особливістю цих моделей є те, що вони відображають стан досліджуваного об'єкта, тобто значень його режимних параметрів – струмів, напруг, температур і ін. Однак класичні електрохімічні величини - опір, індуктивність, ємність - недостатні для адекватного опису всіх явищ в досліджуваних зразках. Тому в електрохімічному імпедансному аналізі використовують специфічні елементи і структури, які відповідають природі досліджуваних явищ. Ці елементи називають електрохімічними, а побудовані із них структури-електрохімічними схемами [84].

Існує два основних напрямки по визначенню моделі, еквівалентної експериментальним даним:

1. Параметрична ідентифікація. Вона найбільш проста. При ній структура моделі задається апріорно, тобто на основі гіпотези про процеси у системі. Ця структура вибирається попередньо перед наступним процесом числової обробки даних і вводиться в його алгоритм, як безумовний або умовний вхідний параметр. Мета чисельної процедури – визначити найбільш імовірні значення параметрів заданої моделі для того, щоб досягнути максимальної близькості між імпедансною поведінкою моделі та експериментальними даними. Коли структура моделі задана умовно, тобто як робоча гіпотеза, наприкінці параметричної ідентифікації необхідно проводити перевірку адекватності моделі. Для параметричної ідентифікації уже є розроблені комп'ютерні програми, наприклад, ZView 2, LEVMW, ZSimpWin.

2. Структурна ідентифікація. Мета структурної ідентифікації набагато складніша – визначити параметри моделі та її структуру. До досягнення поставленої мети можна підійти двома способами: послідовним підбором оптимальної моделі даного класу та методом прямої оцінки структури моделі.

Основна задача зводиться до побудови еквівалентної схеми (моделі), яка відображає електрофізичні та хімічні процеси в зразку, а також до розрахунку різних параметрів цієї моделі. Модель відображає основні властивості досліджуваного зразка ЛДС з катодом на основі FeF_3 , служить для передбачення його поведінки в різних умовах.

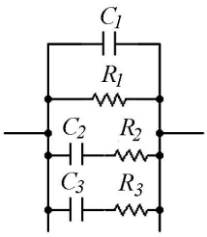
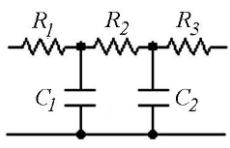
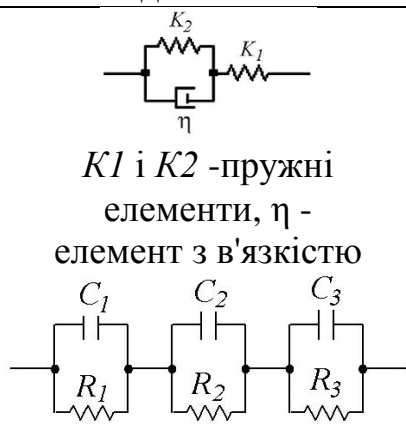
Еквівалентна схема що включає послідовно з'єднані опір та ємність визначається наступним імпедансом $Z=R=1/i\omega c$ при $\omega \rightarrow \infty$, $Z \rightarrow R$. При врахуванні опору електродів та опору електроліту імпеданс визначається як [85]:

$$1. \omega \rightarrow \infty, Z \rightarrow Z'' = -\frac{i}{\omega c}; \quad (2.33)$$

$$2. \omega \rightarrow 0, Z'' \rightarrow \infty Z \rightarrow Z' = R. \quad (2.34)$$

Основні структури моделей імпедансу представлено в табл. 2.3.

Таблиця. 2.3. Основні структури моделей імпедансу.

| Модель Максвелла | Сходова модель | Модель Войта |
|---|---|---|
|  |  |  <p>$K1$ і $K2$ -пружні елементи, η - елемент з в'язкістю</p> |
| <p>Фізичний сенс моделі Максвелла – зображення паралельних явищ, що протікають одночасно.</p> | <p>Структура сходової моделі описує зворотний випадок протікання послідовних, взаємно обумовлених процесів.</p> | <p>Структура (елемент) Войта – механічна модель перенесення заряду у в'язкому середовищі.</p> |

Теоретично приведена модель була розв'язана Рендельсом і Ешлером [85, 86].

Імпеданс для такої схеми можна записати у вигляді:

$$Z^* = R_E + \left[j\omega C_{DL} + \frac{1}{R_p + Z_w} \right]^{-1} \quad (2.35)$$

де R_E – відповідає опору електроліту і будь-якому іншому послідовному опору комірки, який не співпадає з фарадеївським імпедансом Z_F , C_{DL} – ємність ПЕШ на межі електрод/електроліт, R_{ct} – опір перенесення заряду через межу електрод/електроліт.

При $\omega \rightarrow \infty$ у виразі (2.35) можна знехтувати членами, які містять частотні множники із степенями, більшими 0,5. Тоді матимемо:

$$Z'' = 2\lambda^2 C_{DL} - R_E - R_p + Z' \quad (2.36)$$

Рівняння (2.36) описує пряму, що проходить під кутом 45° до осей через точку $2\lambda^2 C_{DL} - R_E - R_p$ на осі абсцис.

При $\omega \rightarrow 0$ у виразі (2.35) можна знехтувати членами, що містять частотні множники зі степенями, меншими за 0,5:

$$\left(Z' - R_E - \frac{R_0}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_p}{2}\right)^2 \quad (2.37)$$

Рівняння (2.37) описує коло з центром в точці $(0, R_E + R_0/2)$ і радіусом $R_p/2$.

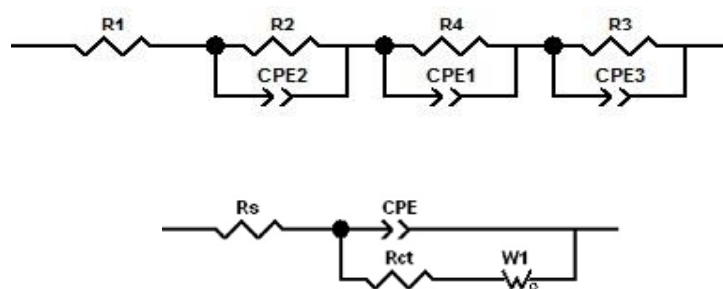


Рис. 2.3. Еквівалентні схеми для діаграм Найквіста, отриманих для ЛДС з катодом на основі дегідратованого фториду заліза (III) [87].

Авторами роботи [87] отримані на практиці реальні схеми для моделювання процесів, які відбуваються в ЛДС на основі фторидів заліза (III) і представлені на (рис. 2.3). Приведені еквівалентні схеми були попередньо успішно апробовані нами на тестових зразках – макети ЛДС із катодами на основі фторидів заліза [88] синтезованих золь-гель методом анатаз [64] та залізо-ітрієвий гранат [89].

2.8. Потенціодинамічне циклювання. Критерій оборотності системи.

Потенціодинамічний метод визначає циклічні залежності струму від потенціалу E при його лінійній розгортці за час t зі швидкістю $v = dE/dt$. При цьому буде справедлива формула:

$$I = v \cdot C, \quad (2.38)$$

де C – поляризаційна ємність всього електрода. Циклічна вольтамперометрія – один з класичних аналітичних методів в електрохімії. Переваги потенціодинамічного методу – це простота і придатність майже в будь-якій електрохімічній лабораторії. Всі потенціодинамічні дослідження були проведені на імпедансному спектрометрі AUTOLAB PGSTAT12 виробництва голландської фірми EcoChemі за допомогою модуля GPES.

Розглянемо криву (рис. 2.4), отриману в інтервалі потенціалів від E_1 до E_2 . Якщо для ЛДС, яке складається з двох однакових електродів, потенціали електродів були відповідно рівні E_1 і E_2 , то у процесі розряду потенціал від'ємного електроду буде збільшуватися від E_1 до E_0 , а потенціал додатного електроду буде зменшуватися від E_2 до E_0 . При цьому значення диференційної ємності кожного із цих електродів будуть залежати від потенціалу E , відповідно до ділянок АВ і DN циклічної кривої з врахуванням того, що $C_i = I/v$, а значення потенціалу E_0 відповідає умові рівності значень інтегральних зарядів Q_1 і Q_2 обох електродів [68]:

$$\int_{E_1}^{E_0} I dE = - \int_{E_2}^{E_0} I dE = vQ_i. \quad (2.39)$$

При заряді симетричного ЛДС залежності диференціальної ємності кожного електроду від потенціалу визначаються для від'ємного і додатного електродів відповідно до відрізків ND і ВА циклічної кривої (рис. 2.4).

Для того, щоб із даних (рис. 2.4) можна було отримати відповідну залежність диференціальної ємності джерела живлення від напруги U , потрібно спочатку визначити залежність E_2 від E_1 для обох електродів, виходячи із рівності зарядів $Q_1 = Q_2$.

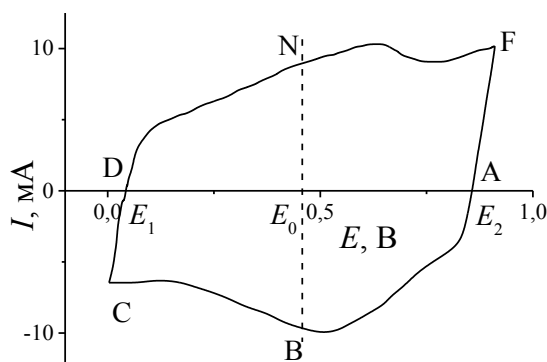


Рис. 2.4. Потенціодинамічна крива ЛДС, отримана в інтервалі потенціалів $0 \div 0,9$ В.

Для кожної із двох відповідних значень E_1 і E_2 потрібно розрахувати значення поляризаційної ємності C_1 і C_2 електродів.

Вигляд потенціодинамічних кривих залежить від швидкості розгортки потенціалу [87]. При нижчих швидкостях розгортки потенціалу інколи проявляються області, яких не було видно при високих швидкостях. Це пов'язується зі зміною динаміки іонів в електроліті. Крім того, зміна швидкості розгортки змінює вигляд потенціодинамічної кривої.

Чиста ємність і ємність подвійного електричного шару на гладкій поверхні електрода в ідеальному випадку експонують «прямокутник» (рис. 2.15) для лінійної модуляції потенціалу у часі (швидкість розгортки $v = \frac{dE}{dt} = \text{constant}$); це означає, що ємнісний заряд/розряд можна знайти з наступного співвідношення:

$$I = C_{DL} \cdot \frac{dE}{dt} \quad (2.40)$$

де C_{DL} – питома ємність, виражена як ємність на m^2 .

Зазвичай, C_{DL} не залежить від швидкості розгортки потенціалу, крім випадку вимірювання на максимально допустимих значеннях розгортки потенціалу або якщо C_{DL} поміряна на дисперсних матеріалах за наявності істотного омичного опору [86].

Висновки II розділу

В розділі описано реалізовані методики отримання досліджуваних зразків шляхом стадійного термічного розкладу тригідрату трифториду заліза в потоці аргону, атмосфері продуктів розкладу та на повітрі при різних температурах.

Приведено особливості застосування рентгенофазового методу, месбауерівської спектроскопії, дериватографічного аналізу та сорбційної порометрії для дослідження кристалічної та магнітної структури, морфології поверхні та електрохімічних характеристик фторидів заліза. Використання імпедансної спектроскопії та методу ЦВА завдяки своїй простоті та високій чутливості дали змогу отримати кінетичні параметри електрохімічної інтеркаляції іонів літію в матриці трифторидів заліза та дослідити оборотність процесів. Детально розглянуто послідовність виготовлення електрохімічних комірок на основі досліджуваних матеріалів.

Застосування комплексу взаємодоповнюючих та взаємноконтролюючих методик дозволяє обґрунтувати деталі технологічних прийомів побудови оптимальних катодних систем літійових джерел струму та пояснити їх експлуатаційні параметри.

РОЗДІЛ III.

ГІДРАТОВАНІ ТА БЕЗВОДНІ ФОРМИ НАНОДИСПЕРСНИХ ТРИФТОРИДІВ ЗАЛІЗА: ОТРИМАННЯ, КРИСТАЛІЧНА ТА МАГНІТНА СТРУКТУРИ, МОРФОЛОГІЯ.

Вступ

Інтенсивні дослідження умов отримання та контролю властивостей наноструктурованих фторидів 3d-металів зумовлюються широким спектром їх потенційного застосування в якості функціональних матеріалів для фотоніки, каталізу, наномедицини, енергетики. Зокрема, нанодисперсний трифторид заліза FeF_3 розглядається зараз як один з найбільш перспективних матеріалів для катодних композицій при створенні літій-іонних джерел струму. Як свідчать пілотні дослідження, завдяки низькій вартості і структурній стабільності застосування цього матеріалу дозволить отримати оборотну питому ємність на рівні 450-850 А год/кг [63]. Таким чином, на передній план висувається проблематика промислового отримання зразків FeF_3 з наперед заданим відтворюваним набором структурних, фазових та морфологічних характеристик за умови дотримання технологічної ефективності. На сьогодні безводні форми трифторидів заліза з різними типами структурного впорядкування отримуються за допомогою однократного чи ступеневого газоадсорбційного фторування в газовому потоці молекулярного фтору від 150°C [17], однак метод є технологічно складним. Синтез трифторидів заліза гідрохімічними методами [90] є достатньо продуктивним, але при цьому утворюються гідратовані продукти термічне обезводнювання яких супроводжується пірогідролізом з утворенням фази гематиту [91] і потребує додаткового фторування, що також ускладнює процес синтезу. Таким чином, простий та ефективний метод отримання безводного FeF_3 є актуальною проблемою, розв'язку якої і присвячена дана робота.

3.1. Кристалічна та магнітна структура тригідрату трифториду заліза (III).

Дифрактограма отримана для вихідного матеріалу повністю співпадає з результатами рентгеноструктурних досліджень фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, здійсненими авторами [92] (PDF: 32-0464) (рис. 3.1), проте інформація про базис цієї структури у їхній роботі відсутня. При використанні базису наведеного в роботі [24] (PDF: 85-0404, ICSD #14134) на теоретично розрахованій дифрактограмі відсутній рефлекс (101) та перерозподілена інтенсивність решти рефлексів при збереженні їх кутових позицій. Задовільне наближення експериментальної і розрахункової дифрактограм було отримано нами при модифікації базису, а саме зміні значення координат для іонів F^- та O^{2-} в позиціях (8g) із (0,2754; 0,1025; 0,1394) на (0,2754; 0,1025; 0,8794) (табл. 3.1).

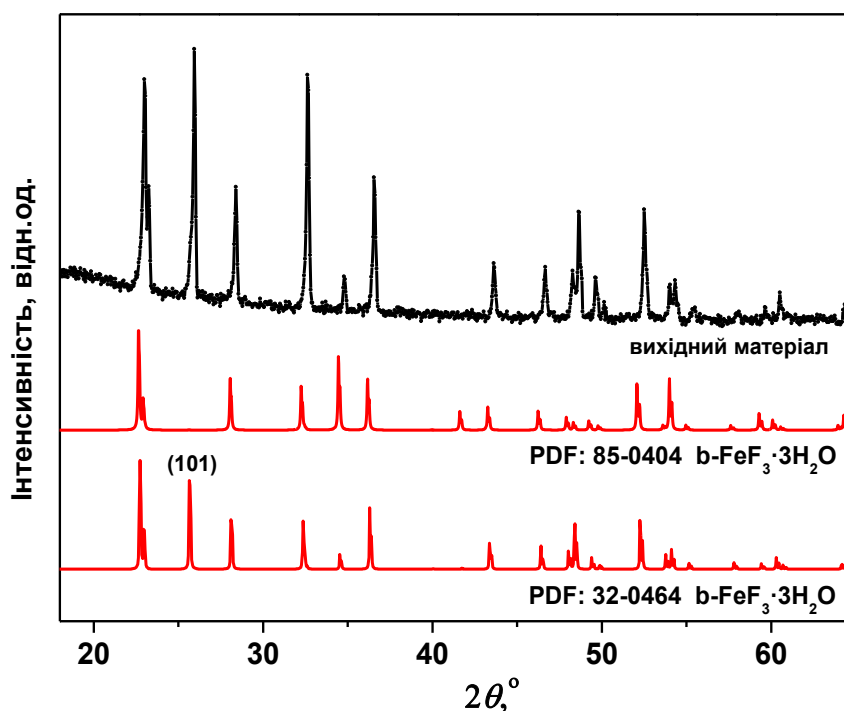


Рис. 3.1. Експериментальні та теоретична дифрактограми фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Порівнюючи моделі структур фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ отриманих при використанні базису [24] та запропонованого нами можна зробити висновок, що проведена зміна координати по осі OZ приводить до усунення спотворення октаедричних позицій іонів Fe^{3+} (рис. 3.2), а саме зміщення екваторіальної площини, яке має місце в структурі із базисом [24], що згідно із [17] пов'язане

із розорієнтацією молекул води відносно екваторіальної площини в чотирьох позиціях (8g).

Таблиця 3.1.

Параметри базису, міжатомні відстані та розраховані параметри кристалічної структури для фази $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (просторова група $P 4/n S$ (85)).

| Атом | # | Ст. ок. | Поз. | X | y | z | SOF | H | ITF(B) |
|--|---|---------------|-------------------|------------------|---------------|-------------------|-----|---------------|--------|
| Fe | 1 | +3 | 2c | 0 | 0,5 | 0,1453(12) | 1 | 0 | 1,29 |
| F | 1 | -1 | 2c | 0 | 0,5 | 0,6421(42) | 1 | 0 | 1,34 |
| O | 1 | -2 | 2b | 0 | 0 | 0,5 | 1 | H2 | 1,75 |
| O | 2 | -2 | 8g | 0,2754(9) | 0,1025(9) | 0,8794(11) | 0,5 | 0 | 2,08 |
| F | 2 | -1 | 8g | 0,2754(9) | 0,1025(9) | 0,8794(11) | 0,5 | 0 | 2,08 |
| Міжатомні відстані в $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Å | | | | | | | | | |
| Fe – (1)F | | 1,9509 | (2) O,F – (1) F | | 2,8000 | (1) O – (2) O,F | | 2,7349 | |
| Fe – (1)F | | 1,9261 | (2) O,F – (1) F | | 2,6821 | (1) O – (1) F | | 3,9615 | |
| Fe – (2)O,F | | 1,9394 | (2) O,F – (2) O,F | | 2,7394 | (1) O – (1) O | | 3,8770 | |
| Зразок | Фазовий склад | | Вміст, % | Параметри ґратки | | | | | |
| | | | | a, Å | b, Å | c, Å | | | |
| Вихідний | $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | | 100 | 7,821 | 7,821 | 3,871 | | | |

В нашому випадку, ймовірно, має місце надструктурне впорядкування молекул води в позиціях (8g), що зумовлює зміну міжатомних відстаней (табл. 3.1) порівняно із результатами роботи [24], що узгоджується з даними [92]. Як наслідок, спостерігається поява рефлексу (101) та перерозподіл інтенсивності решту рефлексів на експериментальних дифрактограмах фази $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Параметри кристалічної структури $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ розраховані на основі дифрактометричних даних отриманих нами приведено в табл. 3.1.

Для отримання додаткової інформації про кристалічну та магнітну структури фази $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ застосовувалася месбауєрівська спектроскопія. Згідно з її результатами, при кімнатній температурі месбауєрівський спектр $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ є симетричним дублетом з квадрупольним розщепленням 0,62 мм/с

та значенням ізомерного зсуву 0,42 мм/с (калібровка відносно металічного Fe^{57}), що добре узгоджується із даними роботи [37] для гідратованих форм трифторидів заліза.

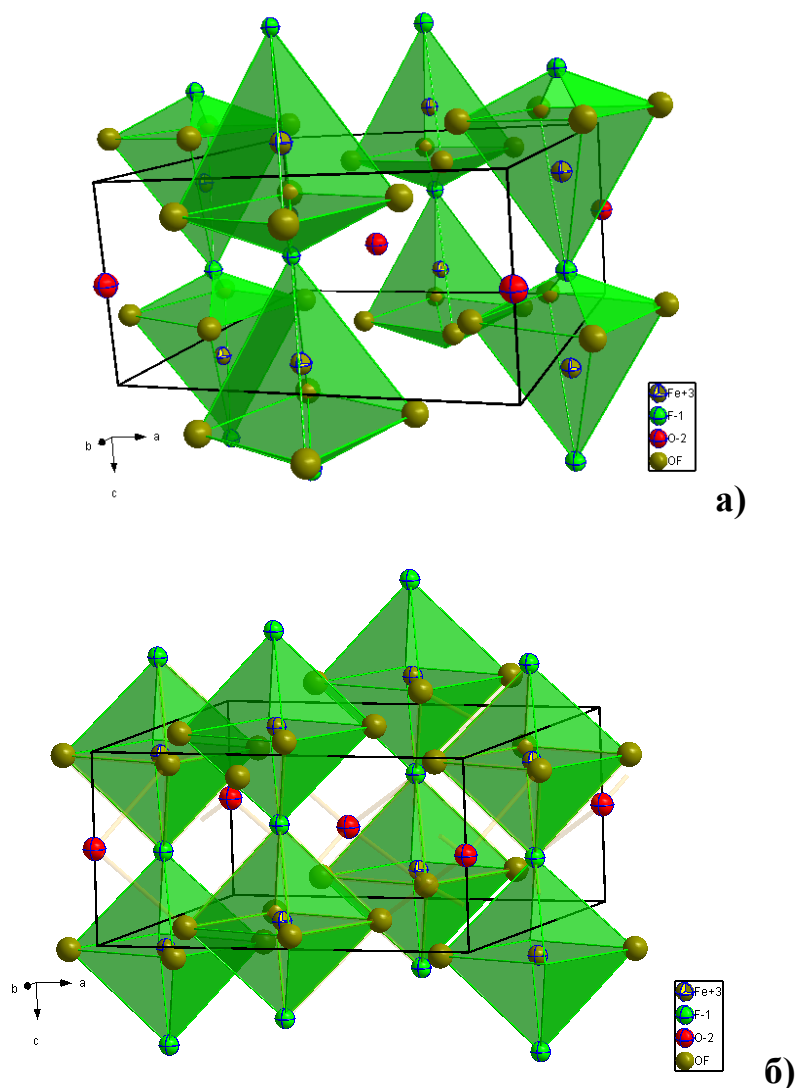


Рис.3.2. Моделі кристалічних структур фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ отриманих при використанні базису з роботи [24] (а) та запропонованого в даній роботі (табл.3.1) (б).

Таким чином нами виявлено, що базис кристалічної структури $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, наведений в PDF #85-0404 та ICSD #14134 є помилковим та запропоновано нові значення координат іонів F^- та O^{2-} в позиціях (8g) [93].

3.2. Термогравіметричний аналіз розкладу тригідрату трифториду заліза в потоці аргону.

Термічний розклад проатестованого $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ досліджувався методом термоаналізу в діапазоні температур 20-600°C в потоці аргону (рис.3.3). В температурному інтервалі 20-115°C зміна маси матеріалу не перевищує похибки вимірювання. Різку втрату маси зафіксовано в температурному інтервалі 115-225°C, швидкість її зменшення має максимум при 170°C. В цьому температурному інтервалі спостерігається також інтенсивний ендопік з максимумом при 176°C. Спостережувані ефекти відповідають фазовому переходу $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ із втратою великої кількості гідратованої води (2,67 H_2O на формульну одиницю $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), причому зменшення маси повинно становити 28,8 % [87-94]. Ця величина дуже близька до отриманого експериментального значення 30 %.

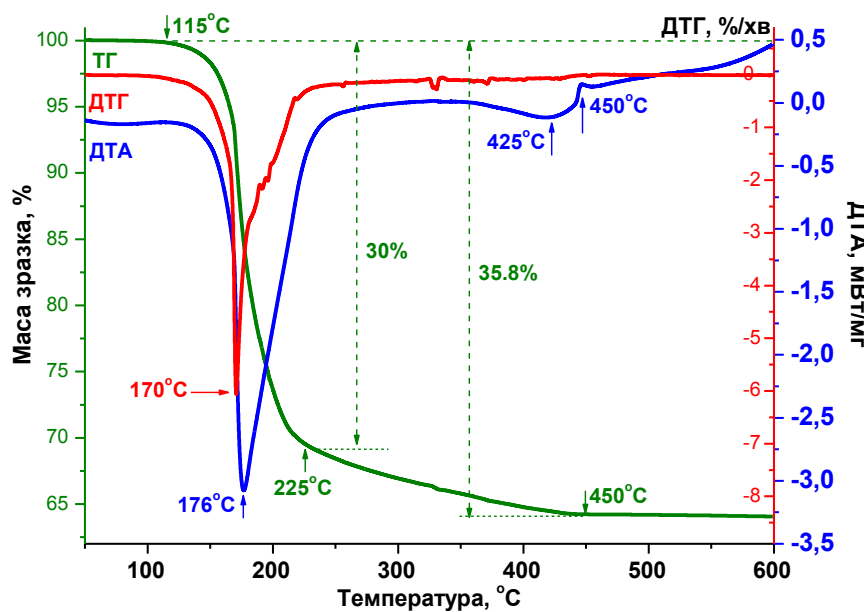


Рис. 3.3. Результати термогравіметричного аналізу фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в потоці аргону.

Водночас, як показують результати рентгеноструктурних досліджень, має місце паралельний перебіг фазового перетворення $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3$ і остаточний розклад $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ завершується тільки при досягненні температури відпалу 450°C (рис.3.4, табл.3.2). Кристалогідрат НТВ-

$\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ володіє просторовою групою симетрії Cmcm та є структурним аналогом гексагональної вольфрамової бронзи (НТВ) [95]. Результатом його дегідратації є формування НТВ- FeF_3 без зміни кристалічної структури та її параметрів [17]. Фаза НТВ- FeF_3 є метастабільною і необоротно перетворюється в ромбоєдричний $r\text{-FeF}_3$ (просторова група симетрії $R\text{-}\bar{3}cR$).

Для отримання додаткової інформації про кристалічну та магнітну структури отриманих відпалом матеріалів застосовувалася месбауерівська спектроскопія. Згідно з її результатами, матеріал отриманий відпалом при температурі 400°C містить близько 5% гідратованих форм трифторидів заліза ($\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ або НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$). Домінуючими в даному матеріалі є ядра Fe^{57} , результатом резонансного поглинання γ -квантів якими є формування дублетної компоненти спектру, що характеризується ізомерним зсувом $I_S = 0,469$ мм/с та квадрупольним розщепленням $Q_S = 0,116$ мм/с (табл. 3.3).

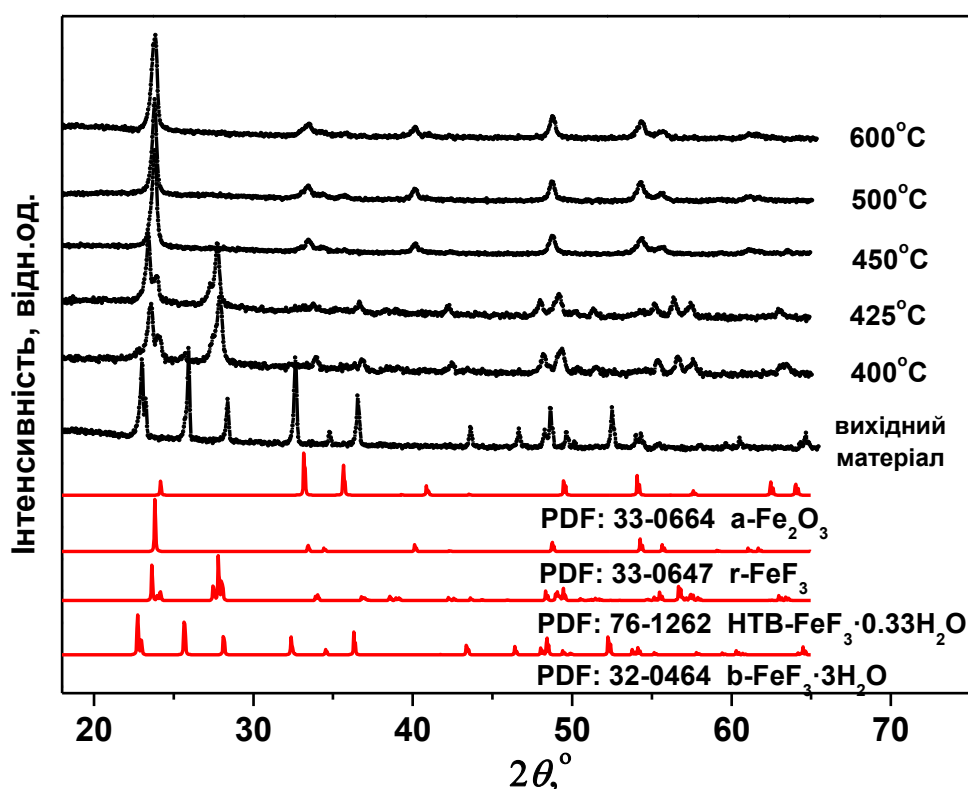


Рис. 3.4. Дифрактограми вихідного матеріалу і проб відібраних в процесі отримання ТГ кривих в потоці аргону та еталонні дифрактограми гідратованих і безводних форм трифториду заліза, а також гематиту.

Месбауерівський спектр безводного НТВ- FeF_3 при температурах вищих за температуру Нееля ($T_N = 97$ К) представляє собою суперпозицію двох

дублетних компонент з квадрупольним розщепленням 0,22 та 0,55 мм/с та значеннями ізомерного зсуву 0,45-0,48 мм/с (калібровка відносно металічного Fe⁵⁷ [37]). Для r-FeF₃ температура Нееля становить 363 К і при кімнатній температурі матеріал повинен перебувати в магнітовпорядкованому стані зі значенням квадрупольного розщеплення близьким до нуля.

Таблиця 3.2.

Фазовий склад та кристалографічні параметри вихідного матеріалу і продуктів його термоіндукованого розкладу в потоці аргону (дані РФА)

| Зразок | Фазовий склад | Вміст, % | Параметри ґратки | | |
|----------|--|-------------|------------------|--------|--------|
| | | | a, Å | b, Å | c, Å |
| Вихідний | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 100 | 7,821 | 7,821 | 3,871 |
| 400°C | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 5 | 7,825 | 7,825 | 3,877 |
| | (НТВ-FeF ₃)+(НТВ-FeF ₃ ·0,33H ₂ O) | 81 | 7,388 | 12,743 | 7,539 |
| | r-FeF ₃ | 14 | 5,261 | 5,269 | 13,371 |
| 425°C | (НТВ-FeF ₃)+(НТВ-FeF ₃ ·0,33H ₂ O) | 77 | 7,401 | 12,759 | 7,557 |
| | r-FeF ₃ | 23 | 5,260 | 5,2600 | 13,366 |
| 450°C | r-FeF ₃ | 98 | 5,206 | 5,206 | 13,281 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 2 | 5,034 | 5,034 | 13,753 |
| 500°C | r-FeF ₃ | 97 | 5,203 | 5,203 | 13,271 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 3 | 5,021 | 5,021 | 13,795 |
| 600°C | r-FeF ₃ | 97 | 5,200 | 5,200 | 13,262 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 3 | 5,009 | 5,009 | 13,854 |

Водночас, рядом авторів відзначалося зниження температури Нееля при зменшенні структурного впорядкування r-FeF₃. Зокрема, згідно з [34], при переході від об'ємного кристалічного до нанодисперсного матеріалу T_N зменшується в кілька разів. При цьому матеріал формується топологічно випадковою сіткою з октаедрів [FeF₆], які формують 3, 4, 5 та 6 ланкові кільця і

для нього характерні значення квадрупольного розщеплення 0,55-0,60 мм/с [96].

Для НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ при кімнатній температурі месбауерівський спектр є симетричним дублетом з квадрупольним розщепленням 0,64 мм/с [37]. Виходячи з цих даних можна стверджувати, що складова спектру матеріалу, отриманого відпалом при температурі 400°C з $Q_S = 0,116$ мм/с відповідає ядрам Fe^{57} , які знаходяться у структурі слабкокristалічної фази $\gamma\text{-FeF}_3$ та в складі метастабільної фази НТВ- FeF_3 , утворених при розкладі гідратованих форм трифторидів заліза (рис. 3.5, табл. 3.3). Цей результат загалом узгоджується з даними рентгеноструктурного аналізу, який дозволив чітко ідентифікувати гідратовану фазу як $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\approx 5\%$), а також розділити вміст безводних фаз трифторидів заліза НТВ- FeF_3 та $\gamma\text{-FeF}_3$, який складає відповідно 81% та 14% (рис. 3.4, табл. 3.2).

Для матеріалу отриманого при температурі відпалу 425°C спостерігається ріст вмісту фази $\gamma\text{-FeF}_3$ до 23% при вмісті фази із структурою НТВ близько 77%. На ДТА кривій при даній температурі присутній ендопік, що свідчить про завершення фазового переходу $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Результати месбауерівської спектроскопії підтверджують наявність $\approx 4\%$ гідратованої фази НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Фаза $\gamma\text{-FeF}_3$ сформована при температурі 425°C також знаходиться в суперпарамагнітному стані. Розмір частинок фази $\gamma\text{-FeF}_3$ в цьому

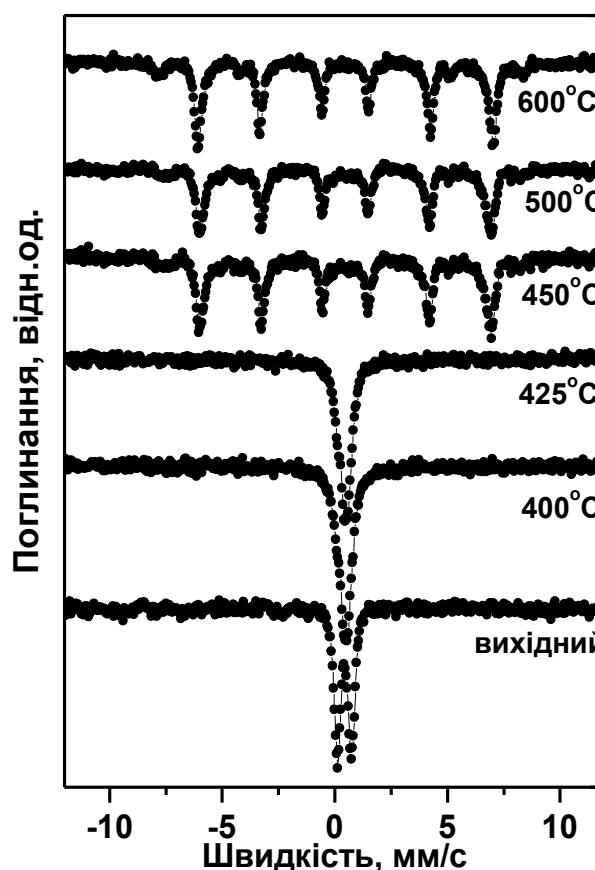


Рис. 3.5. Месбауерівські спектри вихідного матеріалу і продуктів його дегідратації в потоці аргону.

випадку не перевищує 16 нм [43], що узгоджується із результатами розрахунку середнього розміру областей когерентного розсіювання для цієї фази за формулою Дебая-Шерера, який дає значення близько 17 нм.

Таблиця 3.3.

Фазовий склад та параметри месбауерівських спектрів вихідного матеріалу і продуктів його термоіндукованого розкладу в потоці аргону

| Зразок | Фазовий склад | Вм., % | I_s , мм/с | Q_s , мм/с | H, кЕ | ω , мм/с |
|----------|--|-----------|-----------------|-----------------|----------|--------------------|
| вихідний | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 100 | 0,42 | 0,62 | – | 0,37 |
| 400°C | $(\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 5 | 0,40 | 0,61 | – | 0,30 |
| | $(\text{НТВ-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$ | 95 | 0,47 | 0,12 | – | 0,60 |
| 425°C | $(\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 4 | 0,40 | 0,62 | – | 0,22 |
| | $(\text{НТВ-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$ | 96 | 0,47 | 0,12 | – | 0,60 |
| 450°C | r-FeF ₃ (секстет 1) | 52 | 0,46 | -0,01 | 393,0 | 0,45 |
| | r-FeF ₃ (секстет 2) | 30 | 0,47 | -0,01 | 404,5 | 0,24 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 12 | 0,37 | -0,18 | 492,6 | 0,28 |
| | Fe (+2...+3) | 6 | 0,46 | 1,97 | – | 0,20 |
| 500°C | r-FeF ₃ (секстет 1) | 53 | 0,46 | -0,01 | 392,8 | 0,45 |
| | r-FeF ₃ (секстет 2) | 36 | 0,48 | -0,01 | 404,8 | 0,25 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 14 | 0,38 | -0,17 | 492,2 | 0,28 |
| | Fe (+2...+3) | 6 | 0,45 | 1,97 | – | 0,20 |
| 600°C | r-FeF ₃ (секстет 1) | 42 | 0,47 | 0,01 | 400,2 | 0,38 |
| | r-FeF ₃ (секстет 2) | 43 | 0,47 | 0,02 | 409,5 | 0,25 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 14 | 0,36 | -0,21 | 502,3 | 0,36 |
| | Fe (+2...+3) | 6 | 0,46 | 2,02 | – | 0,19 |

При температурі 450°C на кривій ДТА спостерігається незначний екзопік, який згідно даних РФА і месбауерівської спектроскопії, вказує на формування зародків фази гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), відносний вміст якої становить близько 12%. Частинки цієї фази, сформованої в результаті пірогідролізу $r\text{-FeF}_3$ в водяній парі, знаходяться як у рентгенокристалічному, так і в рентгеноаморфному стані. Водночас завершуються фазові переходи $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3$ та $\text{НТВ-FeF}_3 \rightarrow r\text{-FeF}_3$. Окрім того, зафіксовано наявність іонів заліза із ступенем окислення що приймає проміжні значення між +3 і +2, відносний вміст яких становить 6%, що перевищує похибку реєстрації. Цей факт може бути свідченням формування зародків фази FeF_2 [87], або фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в суперпарамагнітному стані [97], причому другий варіант є ймовірнішим, оскільки він узгоджується з результатами термогравіметричного аналізу. Для цього матеріалу зафіксовано перехід фази $r\text{-FeF}_3$ у магнітовпорядкований стан, що є наслідком росту розмірів частинок [43]. Середній розмір ОКР в даному випадку становить близько 25 нм. При подальшому підвищенні температури на відміну від даних [87] та [95] втрат маси не фіксується. Матеріали, отримані при температурах 500 та 600°C характеризуються близьким фазовим складом. Порівняно з матеріалом отриманим при температурі 450°C, зафіксовано ріст відносного вмісту фази гематиту в рентгеноаморфному стані та зменшення параметрів сталих ґраток фази $r\text{-FeF}_3$ (рис. 3.6). Останнє свідчить про релаксацію напруг в частинках матеріалу та ріст ступеня їх структурної досконалості [98]. Незмінним залишається середній розмір ОКР фази $r\text{-FeF}_3$, який для обох зразків становить близько 25 нм.

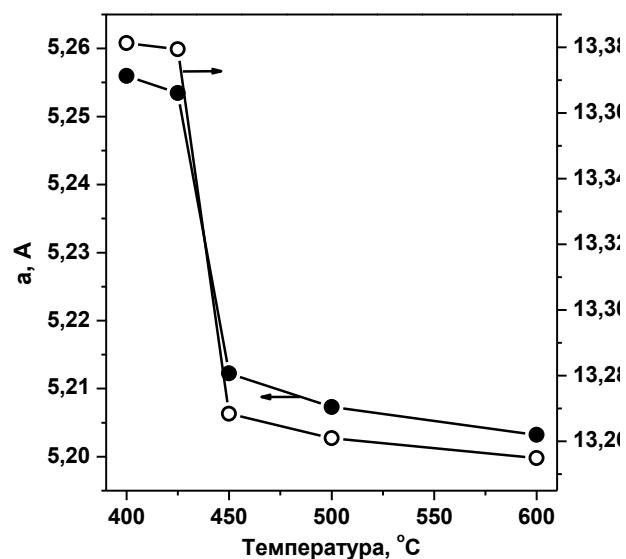


Рис. 3.6. Динаміка зміни параметрів ґратки утвореної фази $r\text{-FeF}_3$ в пробах відібраних в процесі отримання ТГ кривих в потоці аргону.

3.3. Термогравіметричний аналіз розкладу тригідрату трифториду заліза на повітрі та в атмосфері продуктів розкладу.

Термічний розклад фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на повітрі та в атмосфері продуктів розкладу досліджувався методом термогравіметрії в діапазоні температур 20-600°C (рис.3.7).

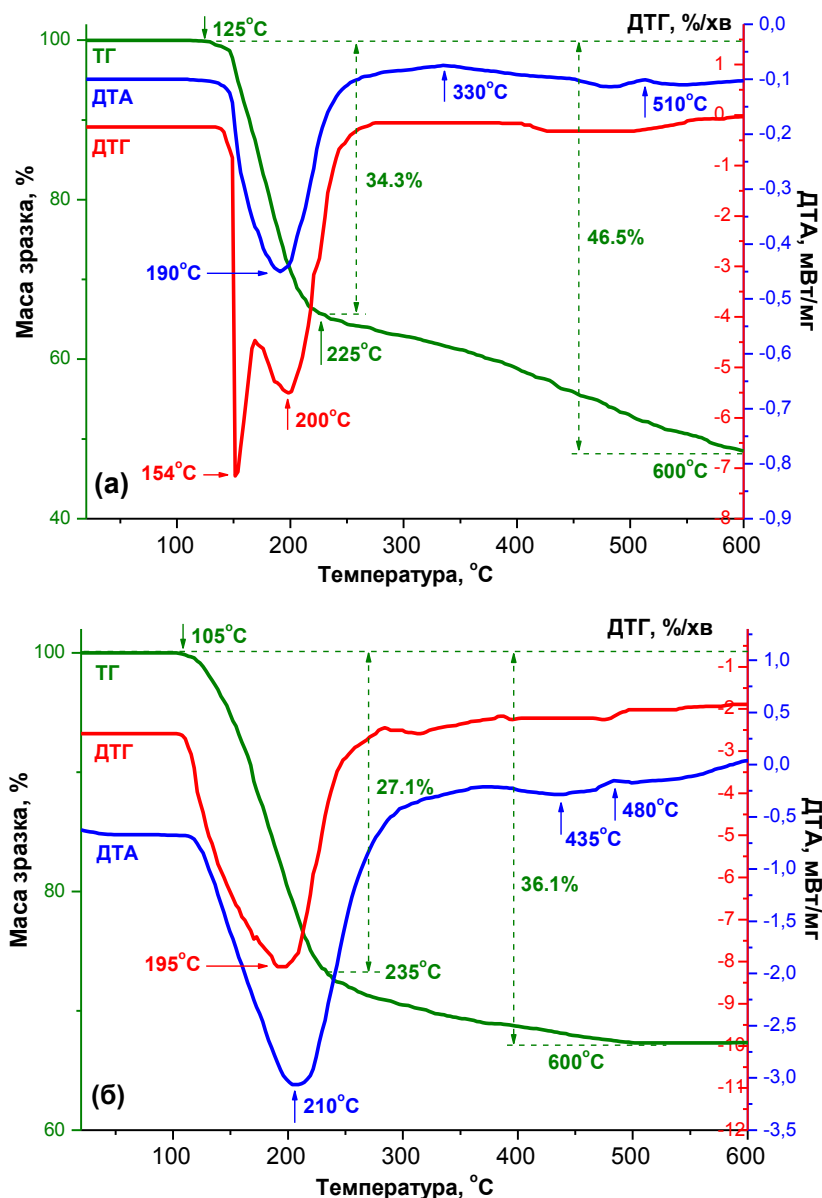


Рис. 3.7. Результати термогравіметричного аналізу фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на повітрі (а) та в атмосфері продуктів розкладу (б).

При термічному розкладі фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на повітрі в температурному діапазоні 20-125°C втрати маси не виявлено (рис.3.7, а). Різка втрата маси фіксується в температурному інтервалі 125-225°C. Швидкість її зменшення має максимуми при 154°C та 200°C на відміну від термічного розкладу $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

в потоці аргону, де спостерігався один максимум при температурі 170°C. Це відповідає фазовим переходам $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ та $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeF}_3$, що підтверджується також інтенсивним ендопіком, який присутній на ДТА кривій при 190 °С. Згідно розрахунків втрата маси при цьому повинна становити 32,3 %, що є дуже близьким до зафіксованого нами значення 34,3 %. Подальше підвищення температури до 600°C супроводжується появою максимумів на ДТА кривій при 330°C та 510°C, які свідчать про наявність екзо ефектів в даних температурних областях, що вказує на перебіг процесу пірогідролізу з утворенням фази гематиту. Загальна втрата маси при

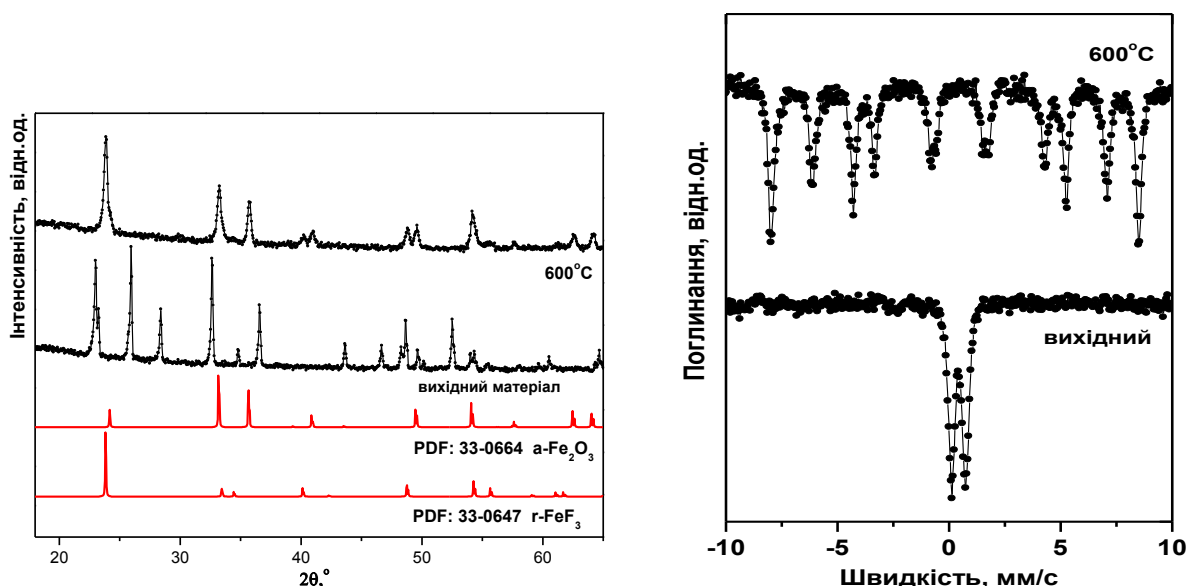


Рис. 3.8. Дифрактограми (а) та месбауерівські спектри (б)

фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та матеріалу отриманого при її термічному розкладі на повітрі при досягненні температури 600°C.

цьому становить 46,5 %.

Отримані результати підтверджуються даними РФА та месбауерівської спектроскопії (рис. 3.8), згідно яких матеріал отриманий при досягненні температури 600°C на повітрі являє собою суміш фаз $\gamma\text{-FeF}_3$ (40 %) та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (60 %) на відміну від термічного розкладу $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в потоці аргону, де для даної температури отримано матеріал із вмістом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \approx 15$ %. Середні розміри ОКР оцінені за формулою Дебая-Шерера становлять відповідно 30 та

35 нм. Очікуваного перетворення $\text{FeF}_3 \rightarrow \text{FeF}_2$, про що згадувалось в [87, 99] не зафіксовано.

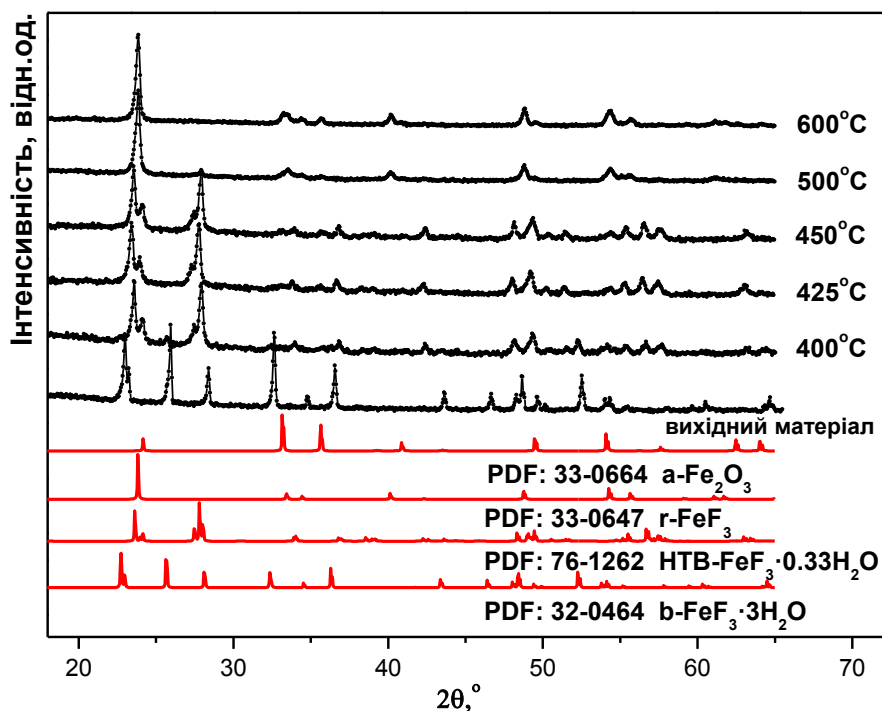


Рис. 3.9. Дифрактограми вихідного матеріалу і проб відібраних в процесі отримання ТГ кривих в атмосфері продуктів розкладу та еталонні дифрактограми гідратованих і безводних форм трифториду заліза, а також гематиту.

При термічному розкладі фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфері продуктів розкладу, аналогічно як і для випадків повітряної та аргонної атмосфер, на початковому етапі в діапазоні температур 20-105°C втрат маси не спостерігається (рис.3.7, б). Основні втрати маси (27,1 %) мають місце в температурному інтервалі 105-235°C. Швидкість зменшення маси має максимум при 195°C. В цьому температурному інтервалі спостерігається також інтенсивний ендопік з максимумом при 210°C. Виявлені ефекти відповідають фазовому переходу $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. При температурах 435°C та 480°C, як і для випадку аргонної атмосфер, наявні незначні енто- і екзоэффекти, які відповідно супроводжують фазові перетворення $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeF}_3$ та $\text{FeF}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Загальна втрата маси при цьому становить 36,1 %.

Загалом, результати термогравіметричного аналізу фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфері продуктів розкладу та в потоці аргону є досить схожими, однак слід відмітити більш плавний хід кривих ТГ та ДТГ, а також зсув максимумів основних спостережуваних температурних ефектів в сторону більших температур для випадку атмосфери продуктів розкладу, що очевидно пов'язано із способом формування заданої атмосфери і наявністю внаслідок цього надлишкового парціального тиску водяних парів над поверхнею матеріалу.

Таблиця 3.4.

Фазовий склад та кристалографічні параметри вихідного матеріалу і продуктів його термоіндукованого розкладу в атмосфері продуктів розкладу (дані РФА)

| Зразок | Фазовий склад | Вміст, % | Параметри ґратки | | |
|---------------|--|-------------|------------------|--------|--------|
| | | | a, Å | b, Å | c, Å |
| Вихід- ний | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 100 | 7,821 | 7,821 | 3,871 |
| 400°C | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 25 | 7,829 | 7,829 | 3,889 |
| | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 58 | 7,396 | 12,772 | 7,551 |
| | $r\text{-FeF}_3$ | 17 | 5,266 | 5,266 | 13,533 |
| 425°C | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 76 | 7,394 | 12,767 | 7,553 |
| | $r\text{-FeF}_3$ | 24 | 5,261 | 5,261 | 13,487 |
| 450°C | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 73 | 7,401 | 12,791 | 7,566 |
| | $r\text{-FeF}_3$ | 27 | 5,283 | 5,283 | 13,413 |
| 500°C | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 16 | 7,358 | 12,940 | 7,551 |
| | $r\text{-FeF}_3$ | 80 | 5,214 | 5,214 | 13,274 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 4 | 5,027 | 5,027 | 13,786 |
| 600°C | $r\text{-FeF}_3$ | 91 | 5,201 | 5,201 | 13,295 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 9 | 5,026 | 5,026 | 13,743 |

Це підтверджується даними РФА проб відібраних в процесі проведення термоаналізу в атмосфері продуктів розкладу при температурах 400°C, 425°C, 450°C, 500°C та 600°C (рис. 3.9, табл. 3.4). Матеріал отриманий при досягненні

температури 400°C в атмосфері продуктів розкладу містить на 20 % більше фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ніж аналогічний матеріал отриманий в потоці аргону. В усіх пробах відібраних при температурах 400°C, 425°C, 450°C та 500°C наявна фаза із структурою НТВ, і остаточне її перетворення у $\gamma\text{-FeF}_3$ відбувається тільки після температури 500°C. Внаслідок зміщення екзоэффекту до температури 480°C фаза гематиту фіксується у зразку отриманому при досягненні температури 500°C в атмосфері продуктів розкладу на відміну від терморозкладу в потоці аргону, де гематит наявний вже у матеріалі отриманому при 450°C.

Згідно з результатами месбауерівської спектроскопії (рис. 3.10, табл. 3.5) в пробах відібраних при температурах 400°C та 425°C міститься $\approx 33\%$ гідратованих форм фторидів заліза. Порівнюючи дані РФА та месбауерівської спектроскопії встановлено, що проба 450°C являє собою суміш фаз НТВ- FeF_3 (73 %) та $\gamma\text{-FeF}_3$ (27 %) в суперпарамагнітному стані. Фаза НТВ- FeF_3 також наявна у пробі 500°C, її вміст становить 16 %.

При 500°C також зафіксовано утворення магнітовпорядкованої фази гематиту $\approx 12\%$, частина якої є рентгеноаморфною. При подальшому підвищенні температури до 600°C зростає вміст гематиту до $\approx 19\%$ і завершується фазовий перехід НТВ- $\text{FeF}_3 \rightarrow \gamma\text{-FeF}_3$. Середні розміри ОКР гематиту та $\gamma\text{-FeF}_3$ оцінені за формулою Дебая-Шерера становлять відповідно

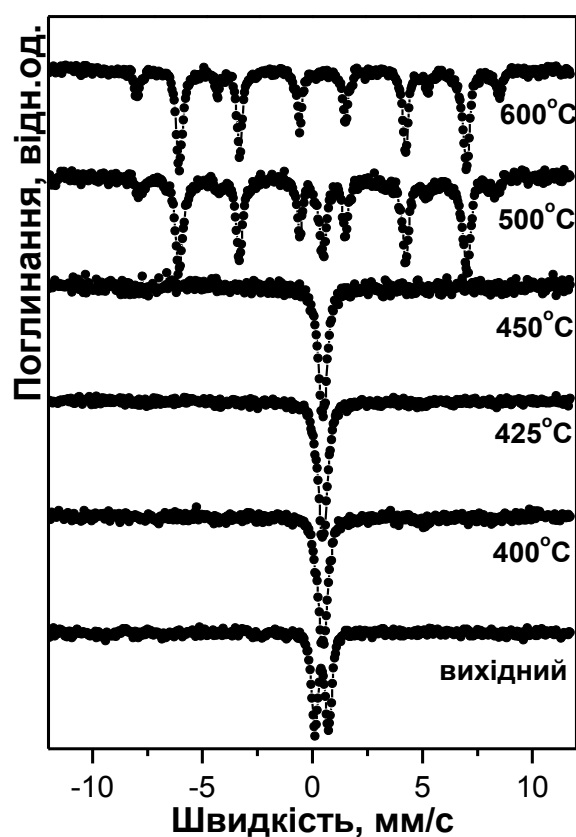


Рис. 3.10. Месбауерівські спектри вихідного матеріалу і продуктів його дегідратації в атмосфері продуктів розкладу.

39 та 34 нм і є найбільшими в порівнянні з двома іншими атмосферами розкладу.

Таблиця 3.5.

Фазовий склад та параметри месбауерівських спектрів вихідного матеріалу і продуктів його термоіндукованого розкладу в атмосфері продуктів розкладу

| Зразок | Фазовий склад | Вм., % | I_s , мм/с | Q_s , мм/с | H, кЕ | ω , мм/с |
|----------|---|-----------|-----------------|-----------------|----------|--------------------|
| Вихідний | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 100 | 0,42 | 0,62 | – | 0,37 |
| 400°C | $(\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{НТВ}\text{-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 33 | 0,45 | 0,60 | – | 0,36 |
| | $(\text{НТВ}\text{-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$ | 67 | 0,47 | 0,17 | – | 0,26 |
| 425°C | $(\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{НТВ}\text{-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 32 | 0,43 | 0,59 | – | 0,38 |
| | $(\text{НТВ}\text{-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$ | 68 | 0,47 | 0,16 | – | 0,26 |
| 450°C | $(\text{НТВ}\text{-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$ | 100 | 0,47 | 0,14 | – | 0,40 |
| 500°C | $(\text{НТВ}\text{-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$ | 16 | 0,48 | 0,09 | – | 0,37 |
| | $r\text{-FeF}_3$ (секстет 1) | 27 | 0,47 | 0,01 | 396,0 | 0,43 |
| | $r\text{-FeF}_3$ (секстет 2) | 43 | 0,47 | 0,02 | 408,4 | 0,29 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 12 | 0,36 | -0,24 | 502,8 | 0,41 |
| | $\text{Fe} (+2\dots+3)$ | 2 | 0,47 | 2,04 | – | 0,20 |
| 600°C | $r\text{-FeF}_3$ (секстет 1) | 30 | 0,47 | 0,01 | 398,0 | 0,31 |
| | $r\text{-FeF}_3$ (секстет 2) | 49 | 0,47 | 0,01 | 407,5 | 0,24 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 19 | 0,37 | -0,20 | 511,2 | 0,29 |
| | $\text{Fe} (+2\dots+3)$ | 2 | 0,46 | 2,03 | – | 0,20 |

Таким чином, наявність надлишкового парціального тиску водяних парів над поверхнею матеріалу при застосуванні атмосфери продуктів розкладу зменшує швидкість перебігу процесу дегідратації порівняно із розкладом в потоці аргону, внаслідок чого розширюються межі існування метастабільної фази із структурою НТВ до температур вище 500°C, однак водночас стимулює зростання швидкості пірогідролізу при подальшому підвищенні температури до 600°C.

3.4. Кристалічна та магнітна структура трифторидів заліза отриманих стадійним термічним відпалом $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в потоці аргону.

Беручи до уваги результати термогравіметричного аналізу термічного розкладу вихідного тригідрату трифториду заліза в потоці аргону, на повітрі та в атмосфері продуктів розкладу нами для отримання безводних форм FeF_3 було застосовано стадійний термічний відпал у відповідних атмосферах [100]. Було використано дві стадії відпалу: 1) попередня дегідратація при температурі 150°C на протязі 2 годин з наступним підняттям температури до вибраного значення; 2) власне сам відпал на протязі 2 годин. Передбачається, що вибрані температури відпалу 150°C , 200°C , 250°C , 300°C , 350°C , 400°C , 425°C , 450°C та 500°C дозволять зафіксувати найбільш повне розмаїття фаз трифториду заліза, які можуть утворитись внаслідок термічного відпалу.

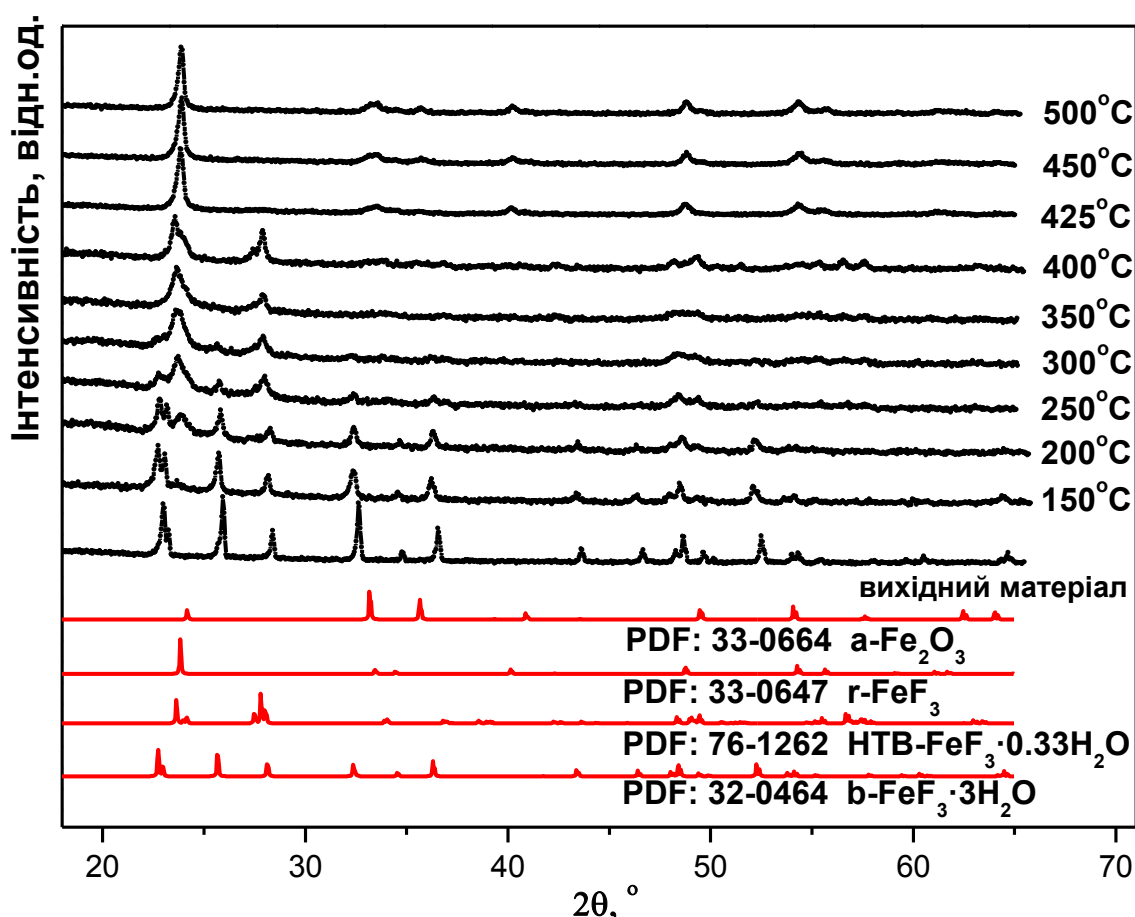


Рис. 3.11. Дифрактограми $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і матеріалів отриманих його стадійним термічним відпалом в потоці аргону та еталонні дифрактограми гідратованих і безводних форм трифториду заліза, а також гематиту.

Таблиця 3.6.

Фазовий склад та кристалографічні параметри $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і матеріалів отриманих його стадійним термічним відпалом в потоці аргону (дані РФА)

| Зразок | Фазовий склад | Вміст, % | Параметри ґратки | | |
|--------|--|-------------|------------------|--------|--------|
| | | | a, Å | b, Å | c, Å |
| Вихід | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 100 | 7,821 | 7,821 | 3,871 |
| 150°C | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 91 | 7,845 | 7,845 | 3,869 |
| | $r\text{-FeF}_3$ | 9 | 5,173 | 5,173 | 14,206 |
| 200°C | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 77 | 7,865 | 7,865 | 3,877 |
| | $r\text{-FeF}_3$ | 23 | 5,090 | 5,090 | 14,279 |
| 250°C | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 45 | 7,840 | 7,840 | 3,874 |
| | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 25 | 7,385 | 12,836 | 7,546 |
| | $r\text{-FeF}_3$ | 30 | 5,218 | 5,218 | 13,494 |
| 300°C | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 28 | 7,837 | 7,837 | 3,869 |
| | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 29 | 7,369 | 12,846 | 7,554 |
| | $r\text{-FeF}_3$ | 43 | 5,234 | 5,234 | 13,302 |
| 350°C | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 41 | 7,399 | 12,791 | 7,553 |
| | $r\text{-FeF}_3$ | 59 | 5,248 | 5,248 | 13,337 |
| 400°C | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 40 | 7,379 | 12,751 | 7,543 |
| | $r\text{-FeF}_3$ | 60 | 5,237 | 5,237 | 13,223 |
| 425°C | $r\text{-FeF}_3$ | 93 | 5,218 | 5,218 | 13,265 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 7 | 5,032 | 5,032 | 13,830 |
| 450°C | $r\text{-FeF}_3$ | 84 | 5,214 | 5,214 | 13,267 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 16 | 5,028 | 5,028 | 13,809 |
| 500°C | $r\text{-FeF}_3$ | 85 | 5,206 | 5,206 | 13,289 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 15 | 5,033 | 5,033 | 13,778 |

На рис. 3.11 та 3.12, а також у табл. 3.6 та 3.7 відповідно приведено результати перехресного тестування зразків отриманих стадійним термічним відпалом в потоці аргону методами РФА та месбауерівської спектроскопії.

Витримка вихідного матеріалу при 150°C на протязі 2 годин не забезпечує бажаного результату, оскільки більша частину матеріалу (близько 91%) не зазнає суттєвих змін, і тільки 9% перетворюється у фазу $\gamma\text{-FeF}_3$ із середнім розміром ОКР ≈ 5 нм, яка перебуває у суперпарамагнітному стані. Передбачувану проміжну фазу $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ не зафіксовано.

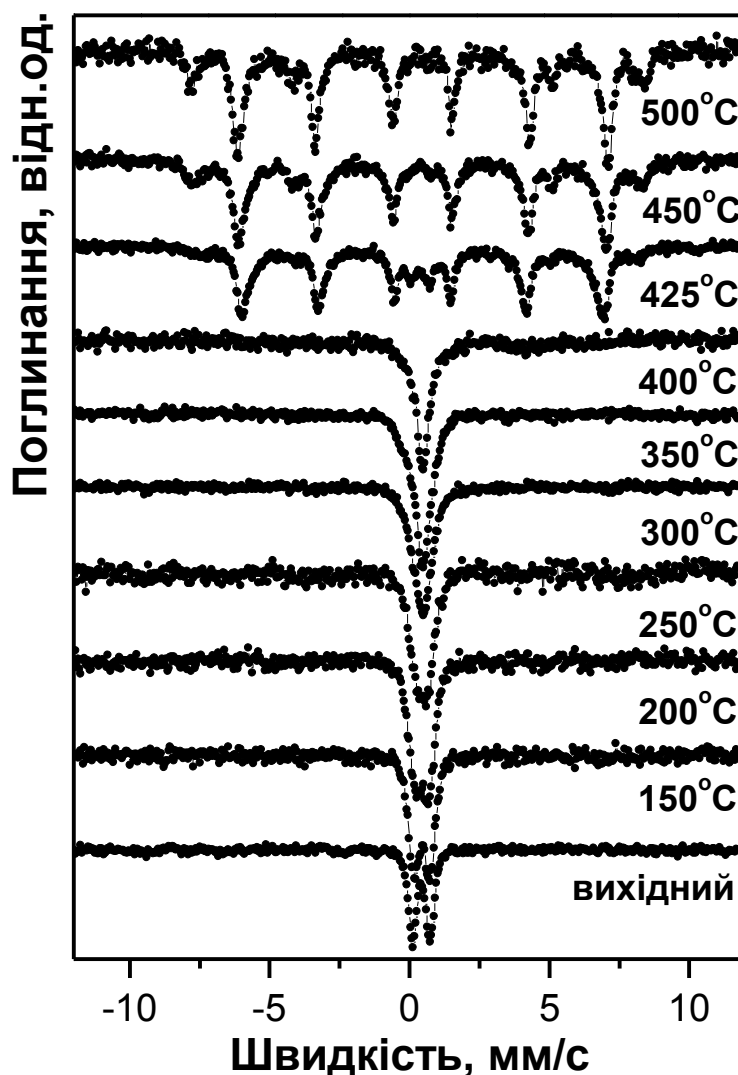


Рис. 3.12. Месбауерівські спектри вихідного матеріалу і продуктів його дегідратації в потоці аргону.

Застосування 2 стадії відпалу при температурі 200°C приводить до збільшення кількості утвореної фази $\gamma\text{-FeF}_3$ до 23-24% і, одночасно, зумовлює укрупнення розмірів ОКР до ≈ 9 нм. При піднятті температури 2 стадії відпалу до 250°C зразок містить суміш фаз: 45% – $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 16% – $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, 9% – НТВ-FeF_3 , 30% – $\gamma\text{-FeF}_3$. При цьому середній розмір ОКР

вихідної фази зменшується практично у два рази (від 53 нм до 27 нм), що свідчить про подрібнення часток внаслідок дегідратації, а розміри ОКР фази γ - FeF_3 продовжують зростати і становлять 11 нм.

При відпалі за температури 300°C у зразку також було встановлено наявність усіх фаз виявлених в зразку відпаленому при 250°C , і їх вміст у процентному співвідношенні складає відповідно 28:27:2:43.

Розміри ОКР фази β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та фаз із структурою НТВ практично рівні між собою (≈ 27 нм) і залишаються незмінними порівняно із попередньою температурою відпалу. Також зберігається тенденція щодо укрупнення часток фази γ - FeF_3 – розміри ОКР в даному випадку рівні 13 нм.

При подальшому піднятті температури 2 стадії відпалу до 350°C відбувається остаточний розклад вихідної фази β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, про що свідчать дані РФА, і фазовий склад зразка наступний: 40% – НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ і 60% – γ - FeF_3 . Розміри ОКР зафіксованих фаз залишаються незмінними.

Зразок отриманий при температурі 400°C практично повністю зневоднений, він містить тільки $\approx 6\%$ НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Вміст фази γ - FeF_3 залишається незмінним, окрім того в зразку наявна безводна фаза НТВ- FeF_3 (34%). Як і у попередньому випадку розміри ОКР встановлених фаз практично не змінюються.

При піднятті температури 2 стадії відпалу до 425°C в зразку відбуваються кардинальні зміни. Згідно даних РФА матеріал повністю зневоднений і більша його частина являє собою фазу γ - FeF_3 . Необхідно відмітити скачкоподібне зростання середніх розмірів ОКР даної фази від 13-14 нм (значення для температур 300°C , 350°C та 400°C) до 25 нм. Також зафіксовано наявність фази α - Fe_2O_3 з розміром ОКР 14 нм, що повністю відповідає результатам термогравіметричного аналізу вихідного матеріалу, згідно яких саме при температурах 425 - 450°C спостерігається перебіг процесу пірогідролізу трифториду заліза.

Застосування месбауерівської спектроскопії дозволило більш точно встановити фазовий склад зразка, оскільки частина матеріалу перебуває в рентгеноаморфному стані. Зафіксовано магнітний фазовий перехід

"суперпарамагнітний стан – магнітовпорядкований стан" для фази $r\text{-FeF}_3$, який пов'язаний із скачкоподібним зростанням середніх розмірів ОКР даної фази.

Таблиця 3.7.

Фазовий склад та параметри месбауерівських спектрів вихідного матеріалу і продуктів його термоіндукованого розкладу в потоці аргону

| Зразок | Фазовий склад | Вм., % | I_s , мм/с | Q_s , мм/с | H, кЕ | ω , мм/с |
|----------|---|-----------|-----------------|-----------------|----------|--------------------|
| вихідний | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 100 | 0,42 | 0,62 | – | 0,37 |
| 150°C | $(\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ $(\text{HTB-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$ | 91 | 0,44 | 0,60 | – | 0,46 |
| | | 9 | 0,45 | 0,15 | – | 0,40 |
| 200°C | $(\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ $(\text{HTB-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$ | 76 | 0,45 | 0,62 | – | 0,48 |
| | | 24 | 0,47 | 0,15 | – | 0,40 |
| 250°C | $(\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ $(\text{HTB-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$ | 61 | 0,45 | 0,65 | – | 0,50 |
| | | 39 | 0,48 | 0,17 | – | 0,43 |
| 300°C | $(\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ $(\text{HTB-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$ | 55 | 0,44 | 0,63 | – | 0,55 |
| | | 45 | 0,48 | 0,15 | – | 0,41 |
| 350°C | $(\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ $(\text{HTB-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$ | 40 | 0,38 | 0,98 | – | 0,68 |
| | | 60 | 0,47 | 0,14 | – | 0,50 |
| 400°C | $(\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ $(\text{HTB-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$ | 6 | 0,46 | 1,05 | – | 0,70 |
| | | 94 | 0,48 | 0,06 | – | 0,53 |
| 425°C | $r\text{-FeF}_3$ (секстет 1) | 50 | 0,47 | 0,01 | 401 | 0,40 |
| | $r\text{-FeF}_3$ (секстет 2) | 28 | 0,50 | 0,02 | 376 | 0,74 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (секстет) | 8 | 0,41 | -0,10 | 486 | 0,46 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 12 | 0,39 | 0,63 | – | 0,48 |
| | $\text{Fe} (+2\dots+3)$ | 2 | 0,47 | 1,99 | – | 0,21 |
| 450°C | $r\text{-FeF}_3$ (секстет 1) | 51 | 0,47 | 0,01 | 409 | 0,38 |
| | $r\text{-FeF}_3$ (секстет 2) | 23 | 0,50 | 0,02 | 390 | 0,71 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (секстет) | 20 | 0,38 | -0,18 | 496 | 0,52 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 2 | 0,37 | 0,79 | – | 0,25 |
| | $\text{Fe} (+2\dots+3)$ | 4 | 0,47 | 2,05 | – | 0,21 |
| 500°C | $r\text{-FeF}_3$ (секстет 1) | 59 | 0,43 | 0,01 | 411 | 0,38 |
| | $r\text{-FeF}_3$ (секстет 2) | 13 | 0,47 | 0,17 | 379 | 0,78 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (секстет) | 22 | 0,38 | -0,18 | 500 | 0,46 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 1 | 0,32 | 0,75 | – | 0,21 |
| | $\text{Fe} (+2\dots+3)$ | 5 | 0,47 | 2,05 | – | 0,21 |

В месбауерівському спектрі чітко розділяються два зееманівських секстета, які відповідають ядрам Fe^{57} з двома типами ближнього оточення – центральна кристалічна частина (50%) та порушений поверхневий шар (28%) часток. Виявлено також зееманівську складову (8%) параметри якої відповідають фазі $\alpha-Fe_2O_3$. Окрім того, зафіксовано дублет (12%) з параметрами $I_S = 0,39$ мм/с та $Q_S = 0,63$ мм/с, який отримано від ядер Fe^{57} , що знаходяться в структурі фази $\alpha-Fe_2O_3$ в суперпарамагнітному стані. Також встановлено наявність іонів заліза із ступенем окислення що приймає проміжні значення між +3 і +2, відносний вміст яких становить 2%, що є свідченням формування зародків фази $\alpha-Fe_2O_3$ в суперпарамагнітному стані. Загальний вміст фази $\alpha-Fe_2O_3$ в даному зразку становить близько $\approx 22\%$.

При подальшому піднятті температури 2 стадії відпалу до $450^\circ C$ та $500^\circ C$ фазовий склад зразків залишається практично незмінним. Спостерігаються передбачувані тенденції зростання ступеня кристалічності зафіксованих фаз, про що свідчить незначне зростання середніх розмірів ОКР обидвох фаз (середній розмір ОКР становить 31 та 18 нм відповідно для $r-FeF_3$ та $\alpha-Fe_2O_3$), а також збільшення інтенсивності (від 50% до 59%) зееманівського секстету фази $r-FeF_3$ з нульовим квадрупольним розщепленням, який відповідає центральній досконалій кристалічній частині часток. Ця ж причина зумовлює практично повний перехід суперпарамагнітної фази $\alpha-Fe_2O_3$ в магнітовпорядкований стан.

Незначно зростає вміст іонів заліза із ступенем окислення, що приймає проміжні значення між +3 і +2, які відповідають формуванню зародків фази $\alpha-Fe_2O_3$, що очевидно пов'язано із подальшим повільним перебігом процесу пірогідролізу трифториду заліза. На користь даного припущення свідчить незначне зростання на 4% сумарного вмісту фази $\alpha-Fe_2O_3$ в зразках отриманих при відпалі за температури $450^\circ C$ та $500^\circ C$.

3.5. Кристалічна та магнітна структура трифторидів заліза отриманих стадійним термічним відпалом $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на повітрі.

При зміні атмосфери з інертної (потік аргону) на кисневмісну (повітря) вже на першій стадії відпалу при температурі 150°C на протязі 2 годин спостерігається інтенсивна дегідратація вихідного прекурсору з видаленням $2,67 \text{ H}_2\text{O}$ ат./форм. од. і утворенням фази НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ вміст якої становить 68% (рис. 3.13 та 3.14, табл. 3.8 та 3.9).

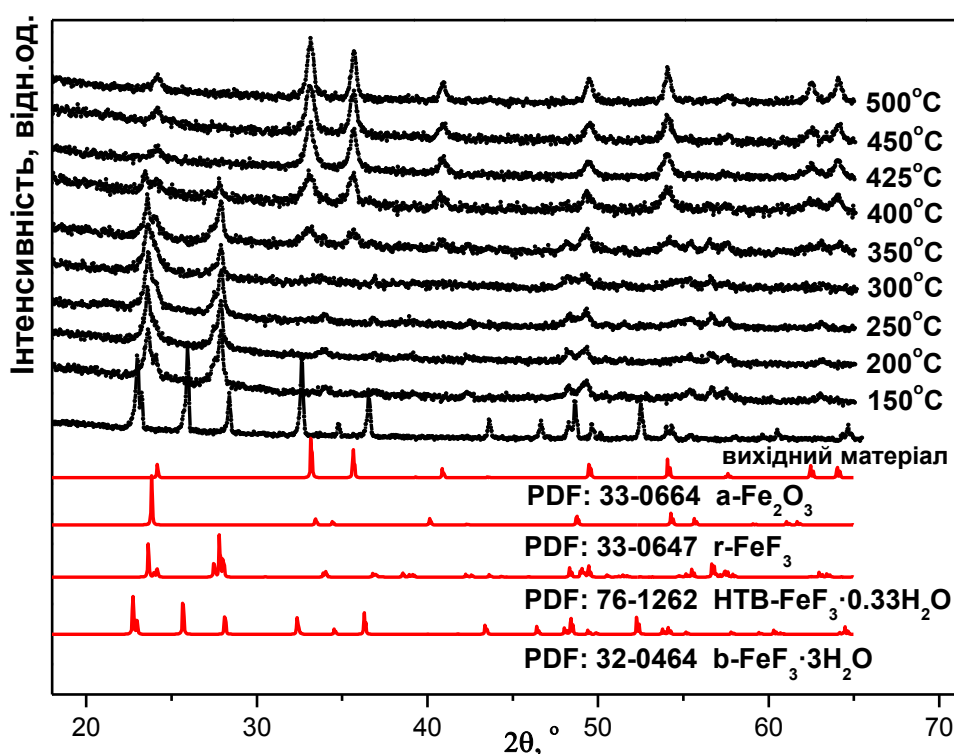


Рис. 3.13. Дифрактограми $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і матеріалів отриманих його стадійним термічним відпалом на повітрі та еталонні дифрактограми гідратованих і безводних форм трифториду заліза, а також гематиту.

Одночасно в зразку має місце перебіг подальших фазових перетворень з формуванням 7% НТВ- FeF_3 та 25% $r\text{-FeF}_3$. Середній розмір ОКР фаз із структурою НТВ становить 29 нм. Кристалічна фаза $r\text{-FeF}_3$ перебуває в суперпарамагнітному стані внаслідок розмірного ефекту (розмір ОКР – 9 нм).

Таблиця 3.8.

Фазовий склад та кристалографічні параметри $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і матеріалів отриманих його стадійним термічним відпалом на повітрі (дані РФА)

| Зразок | Фазовий склад | Вміст, % | Параметри ґратки | | |
|--------|--|-------------|------------------|--------|--------|
| | | | a, Å | b, Å | c, Å |
| Вихід | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 100 | 7,821 | 7,821 | 3,871 |
| 150°C | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 75 | 7,393 | 12,791 | 7,534 |
| | $r\text{-FeF}_3$ | 25 | 5,410 | 5,410 | 12,706 |
| 200°C | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 65 | 7,407 | 12,777 | 7,540 |
| | $r\text{-FeF}_3$ | 35 | 5,357 | 5,357 | 12,883 |
| 250°C | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 62 | 7,362 | 12,770 | 7,517 |
| | $r\text{-FeF}_3$ | 38 | 5,231 | 5,231 | 13,208 |
| 300°C | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 46 | 7,382 | 12,765 | 7,538 |
| | $r\text{-FeF}_3$ | 54 | 5,222 | 5,222 | 13,250 |
| 350°C | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 45 | 7,351 | 12,774 | 7,517 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 55 | 5,021 | 5,021 | 13,760 |
| 400°C | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 30 | 7,376 | 12,802 | 7,560 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 70 | 5,032 | 5,032 | 13,774 |
| 425°C | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 100 | 5,027 | 5,027 | 13,774 |
| 450°C | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 100 | 5,027 | 5,027 | 13,767 |
| 500°C | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 100 | 5,030 | 5,030 | 13,773 |

Застосування 2 стадії відпалу при температурах 200°C, 250°C та 300°C забезпечує формування двофазних систем: $\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ та $r\text{-FeF}_3$. Внаслідок підвищення температури від 200°C до 300°C зменшується від 65% до 46% вміст гідратованої фази та, відповідно, збільшується на 19% кількість фази $r\text{-FeF}_3$. Середні розміри ОКР зафіксованих фаз в усіх трьох зразках залишаються при цьому незмінними і становлять відповідно 26 нм та 10 нм для $\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ та $r\text{-FeF}_3$.

При подальшому підвищенні температури відпалу до 350°C, згідно результатів термогравіметричного аналізу на повітрі, повинен розпочатись процес пірогідролізу трифториду заліза, що й було нами зафіксовано. Частка гематиту в зразку складає 55%, причому більша його частина (33% від загального складу матеріалу) перебуває в суперпарамагнітному стані. Середній розмір ОКР гематиту становить 10 нм. Для месбауерівських складових спектру, що відповідають гематиту, характерні великі значення ширини лінії, що свідчить про наявний значний розподіл надтонких взаємодій на ядрах Fe^{57} внаслідок значного порушення кристалічної структури часток. Порівнюючи дані табл. 3.8 та 3.9 можна зробити висновок, що пірогідролізу піддається саме фаза $\gamma-FeF_3$, розміри ОКР для якої також рівні 10 нм. При даній температурі також відбувається остаточна дегідратація матеріалу в результаті завершення фазового переходу $НТВ-FeF_3 \cdot 0,33H_2O \rightarrow НТВ-FeF_3$. Вміст фази $НТВ-FeF_3$ у зразку 45%, середній розмір ОКР залишається незмінним і становить 26 нм.

Для зразка отриманого при температурі 400°C зберігається тенденція до подальшого зменшення частки фази $НТВ-FeF_3$ внаслідок прямого фазового переходу $НТВ-FeF_3 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$. Одночасно спостерігається зростання середнього розміру ОКР до 34 нм для залишку (30%) фази $НТВ-FeF_3$. Згідно даних РФА фази $\gamma-FeF_3$ в даному зразку не зафіксовано.

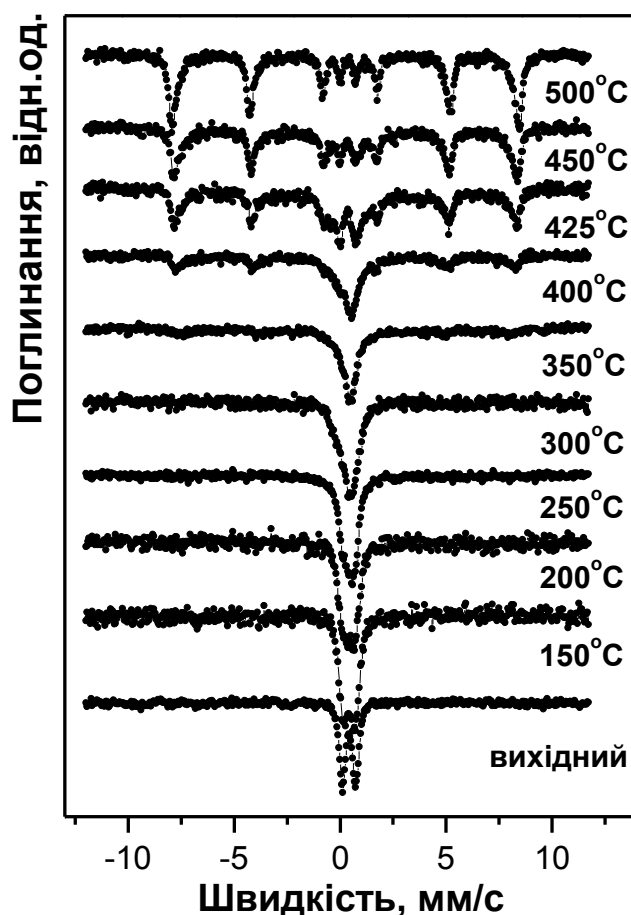


Рис. 3.14. Месбауерівські спектри вихідного матеріалу і продуктів його дегідратації на повітрі.

Таблиця 3.9.

Фазовий склад та параметри месбауерівських спектрів вихідного матеріалу і продуктів його термоіндукованого розкладу на повітрі

| Зразок | Фазовий склад | Вм., % | I_s , мм/с | Q_s , мм/с | H, кЕ | ω , мм/с |
|----------|--|-----------|-----------------|-----------------|----------|--------------------|
| Вихідний | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 100 | 0,42 | 0,62 | – | 0,37 |
| 150°C | $(\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 68 | 0,43 | 0,59 | – | 0,48 |
| | $(\text{HTB-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$ | 32 | 0,48 | 0,12 | – | 0,78 |
| 200°C | $(\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 65 | 0,42 | 0,59 | – | 0,54 |
| | $(\text{HTB-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$ | 35 | 0,47 | 0,13 | – | 0,76 |
| 250°C | $(\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 62 | 0,43 | 0,64 | – | 0,42 |
| | $(\text{HTB-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$ | 38 | 0,47 | 0,19 | – | 0,28 |
| 300°C | $(\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 46 | 0,35 | 0,91 | – | 0,74 |
| | $(\text{HTB-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$ | 54 | 0,47 | 0,22 | – | 0,56 |
| 350°C | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (секстет) | 22 | 0,40 | -0,23 | 477 | 0,77 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 33 | 0,24 | 0,49 | – | 0,77 |
| | $(\text{HTB-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$ | 45 | 0,50 | 0,05 | – | 0,64 |
| 400°C | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (секстет 1) | 24 | 0,38 | -0,22 | 497 | 0,39 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (секстет 2) | 18 | 0,33 | -0,19 | 455 | 0,78 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 28 | 0,29 | 0,68 | – | 0,70 |
| | $(\text{HTB-FeF}_3) + (r\text{-FeF}_3)$ | 30 | 0,51 | 0,09 | – | 0,77 |
| 425°C | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (секстет 1) | 25 | 0,37 | -0,22 | 502 | 0,27 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (секстет 2) | 34 | 0,37 | -0,19 | 478 | 0,78 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 23 | 0,36 | 0,76 | – | 0,40 |
| | $\text{Fe} (+2\dots+3)$ | 18 | 0,34 | 1,81 | – | 0,78 |
| 450°C | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (секстет 1) | 31 | 0,37 | -0,21 | 504 | 0,27 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (секстет 2) | 47 | 0,38 | -0,19 | 485 | 0,78 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 14 | 0,38 | 0,77 | – | 0,41 |
| | $\text{Fe} (+2\dots+3)$ | 8 | 0,42 | 2,18 | – | 0,77 |
| 500°C | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (секстет 1) | 51 | 0,37 | -0,21 | 509 | 0,32 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (секстет 2) | 36 | 0,35 | -0,19 | 492 | 0,64 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 9 | 0,37 | 0,74 | – | 0,29 |
| | $\text{Fe} (+2\dots+3)$ | 4 | 0,47 | 2,54 | – | 0,21 |

В месбауерівському спектрі зразка чітко розділяються два зеєманівських секстета, які відповідають ядрам Fe^{57} в структурі гематиту з двома типами

ближнього оточення – центральна кристалічна частина (24%) та порушений поверхневий шар (18%) часток. Необхідно відмітити зменшення кількості гематиту, що перебуває в суперпарамагнітному стані, про що свідчить зменшення інтенсивності відповідного дублету з 33% до 28%. Іони заліза із ступенем окислення, що приймає проміжні значення між +3 і +2, наявність яких була встановлена при термічному розкладі вихідного тригідрату трифториду заліза в потоці аргону, в даному випадку не зафіксовані.

Зразки отримані при температурах 425°C, 450°C та 500°C являють собою монофазні системи. Єдиною зафіксованою рентгенокристалічною фазою є гематит. Згідно результатів месбауерівської спектроскопії для всіх зразків характерним є наявність двох варіантів ближнього оточення, причому із зростанням температури відпалу від 425°C до 500°C зростає інтенсивність (від 25% до 51%) зеєманівського секстета з параметрами $H \geq 500$ кЕ, $I_S = 0,37$ мм/с та $Q_S = -0,21$ мм/с, який відповідає ядрам Fe^{57} в досконалій кристалічній структурі часток гематиту. На користь зростання ступеня кристалічності структури свідчить також зменшення від 23% до 9% частки гематиту в суперпарамагнітному стані при заданому збільшенні температури відпалу і зростання розмірів ОКР з 16 нм до 23 нм відповідно.

Таким чином, при термічному розкладі тригідрату трифториду заліза на повітрі головну роль відіграє процес пірогідролізу трифторидів заліза, який розпочинається при температурах вищих 300°C, і є визначальним починаючи із температури відпалу 425°C за якої матеріал повністю перетворюється на монофазний гематит. Значна частина матеріалу при цьому перебуває у суперпарамагнітному стані, що зумовлено розмірним ефектом, оскільки середній розмір ОКР є близьким до 100-150 Å, внаслідок чого енергія теплових осциляцій магнітного моменту часток переважає енергію анізотропії порушуючи при цьому магнітне впорядкування матеріалу.

3.6. Кристалічна та магнітна структура трифторидів заліза отриманих стадійним термічним відпалом $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфері продуктів розкладу.

При застосуванні в процесі відпалу атмосфери продуктів розкладу попередня дегідратація при температурі 150°C на протязі 2 годин призводить до утворення монофазної системи єдиною рентгенокристалічною фазою якої є НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.15 та 3.16, табл. 3.10 та 3.11) із середнім розміром ОКР 38 нм. З метою більш детального вивчення фазового переходу $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ нами проведено додаткові відпали тригідрату трифториду заліза в заданій атмосфері при температурах 100°C , 125°C , 140°C та 145°C на протязі 2 годин.

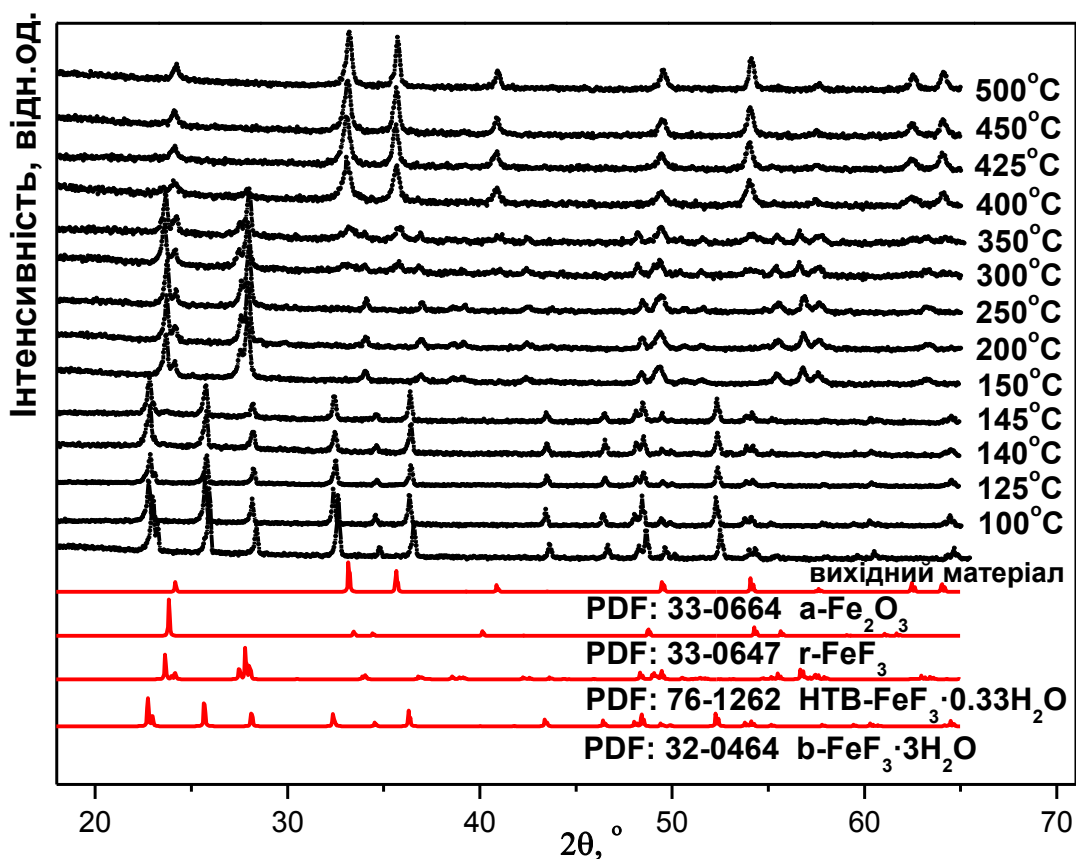


Рис. 3.15. Дифрактограми $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і матеріалів отриманих його стадійним термічним відпалом в атмосфері продуктів розкладу та еталонні дифрактограми гідратованих і безводних форм трифториду заліза, а також гематиту.

Згідно результатів РФА зразки отримані при даних температурах не зазнають жодних фазових перетворень і являють собою монофазні системи β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Однак спостерігається плавне зменшення середніх розмірів ОКР від 53 нм до 38 нм. Це зумовлено початковим етапом дегідратації і видаленням внаслідок цього іонів O^{2-} із позицій (2b), що й призводить до подрібнення часток вихідного матеріалу.

Таблиця 3.10.

Фазовий склад та кристалографічні параметри β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і матеріалів отриманих його стадійним термічним відпалом в атмосфері продуктів розкладу (дані РФА)

| Зразок | Фазовий склад | Вміст, % | Параметри ґратки | | |
|--------|--|-------------|------------------|--------|--------|
| | | | a, Å | b, Å | c, Å |
| Вихід | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 100 | 7,821 | 7,821 | 3,871 |
| 100°C | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 100 | 7,830 | 7,830 | 3,875 |
| 125°C | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 100 | 7,830 | 7,830 | 3,877 |
| 140°C | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 100 | 7,817 | 7,817 | 3,871 |
| 145°C | $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 100 | 7,821 | 7,821 | 3,872 |
| 150°C | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 100 | 7,369 | 12,817 | 7,519 |
| 200°C | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 100 | 7,366 | 12,797 | 7,517 |
| 250°C | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 100 | 7,366 | 12,797 | 7,517 |
| 300°C | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 45 | 7,394 | 12,771 | 7,548 |
| | $r\text{-FeF}_3$ | 10 | 5,330 | 5,330 | 13,172 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 45 | 5,025 | 5,025 | 13,880 |
| 350°C | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 39 | 7,416 | 12,809 | 7,576 |
| | $r\text{-FeF}_3$ | 12 | 5,348 | 5,348 | 13,161 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 49 | 5,037 | 5,037 | 13,862 |
| 400°C | $(\text{HTB-FeF}_3) + (\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O})$ | 10 | 7,396 | 12,731 | 7,549 |
| | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 90 | 5,028 | 5,028 | 13,786 |
| 425°C | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 100 | 5,027 | 5,027 | 13,773 |
| 450°C | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 100 | 5,027 | 5,027 | 13,767 |
| 500°C | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 100 | 5,032 | 5,032 | 13,769 |

Надлишковий парціальний тиск водяних парів, який виникає при цьому в застосованій атмосфері продуктів розкладу, запобігає інтенсивній дегідратації матеріалу і спричиняє скачкоподібний фазовий перехід $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ в діапазоні температур 145-150°C. Очевидно цей же фактор визначає стабільне існування фази НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ при застосуванні 2 стадії відпалу при температурах 200°C та 250°C. Середній розмір ОКР при цьому залишається незмінним і становить 38 нм.

Отримані результати добре корелюють із даними термогравіметричного аналізу в атмосфері продуктів розкладу, які також вказують на те, що основна втрата маси (27,1 %) при сталій швидкості нагріву має місце в температурному інтервалі 105-235°C. В цьому ж температурному інтервалі зафіксовано інтенсивний ендопік з максимумом при 210°C і максимум швидкості зменшення маси при 195°C.

Наявність водяних парів в атмосфері продуктів розкладу зумовлює встановлення динамічної рівноваги між процесами подальшої дегідратації та зворотнього утворення фази НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ за умови відпалу при заданих температурах. Необхідно відмітити, що при цьому залишаються практично сталими параметри сталої ґратки зафіксованої фази із структурою НТВ, а також не змінюються параметри відповідного месбауерівського дублету, що свідчить про однорідне та стабільне локальне оточення ядер Fe^{57} в структурі даної фази.

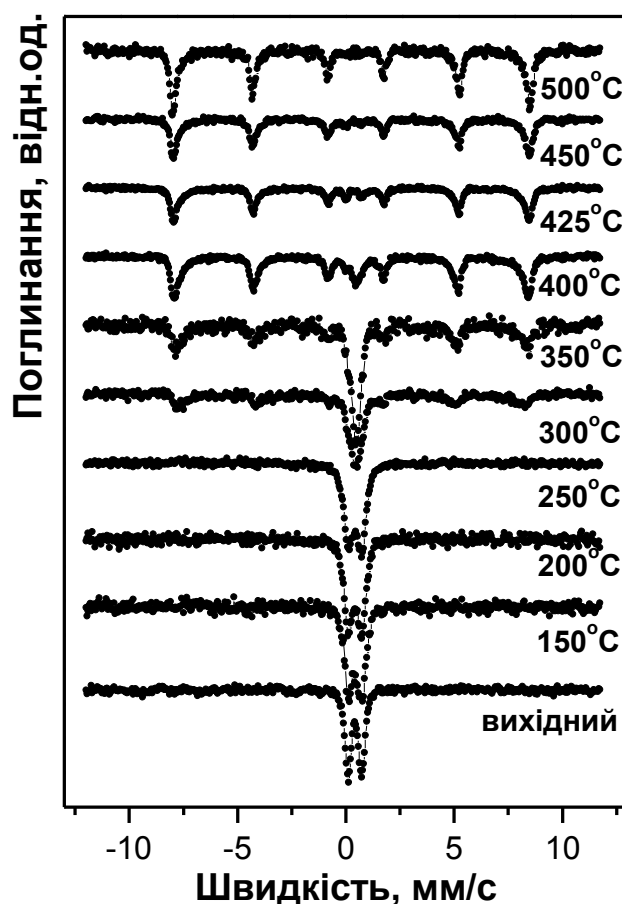


Рис. 3.16. Месбауерівські спектри вихідного матеріалу і продуктів його дегідратації в атмосфері продуктів розкладу.

При піднятті температури 2 стадії відпалу до 300°C в зразку утворюються безводні фази трифториду заліза і одночасно відбувається їх пірогідроліз. Таким чином в зразку формується складна багатофазна система: (18%) НТВ- $FeF_3 \cdot 0,33H_2O$, (27%) НТВ- FeF_3 , (10%) $r-FeF_3$ та (45%) гематиту.

Таблиця 3.11.

Фазовий склад та параметри месбауерівських спектрів вихідного матеріалу і продуктів його термоіндукованого розкладу в атмосфері продуктів розкладу

| Зразок | Фазовий склад | Вм., % | I_s , мм/с | Q_s , мм/с | H, кЕ | ω , мм/с |
|----------|--|-----------|-----------------|-----------------|----------|--------------------|
| вихідний | $\beta-FeF_3 \cdot 3H_2O$ | 100 | 0,42 | 0,62 | – | 0,37 |
| 150°C | $(\beta-FeF_3 \cdot 3H_2O + НТВ-FeF_3 \cdot 0,33H_2O)$ | 100 | 0,43 | 0,59 | – | 0,48 |
| 200°C | $(\beta-FeF_3 \cdot 3H_2O + НТВ-FeF_3 \cdot 0,33H_2O)$ | 100 | 0,43 | 0,61 | – | 0,49 |
| 250°C | $(\beta-FeF_3 \cdot 3H_2O + НТВ-FeF_3 \cdot 0,33H_2O)$ | 100 | 0,42 | 0,60 | – | 0,51 |
| 300°C | $(\beta-FeF_3 \cdot 3H_2O + НТВ-FeF_3 \cdot 0,33H_2O)$ | 18 | 0,45 | 0,69 | – | 0,30 |
| | $(НТВ-FeF_3) + (r-FeF_3)$ | 37 | 0,47 | 0,20 | – | 0,35 |
| | $\alpha-Fe_2O_3$ (секстет 1) | 12 | 0,38 | -0,23 | 501 | 0,42 |
| | $\alpha-Fe_2O_3$ (секстет 2) | 33 | 0,34 | -0,23 | 478 | 0,68 |
| 350°C | $(\beta-FeF_3 \cdot 3H_2O + НТВ-FeF_3 \cdot 0,33H_2O)$ | 13 | 0,43 | 0,69 | – | 0,32 |
| | $(НТВ-FeF_3) + (r-FeF_3)$ | 38 | 0,47 | 0,14 | – | 0,34 |
| | $\alpha-Fe_2O_3$ (секстет 1) | 30 | 0,36 | -0,21 | 506 | 0,68 |
| | $\alpha-Fe_2O_3$ (секстет 2) | 19 | 0,38 | -0,21 | 479 | 0,36 |
| 400°C | $(НТВ-FeF_3) + (r-FeF_3)$ | 10 | 0,47 | 0,15 | – | 0,32 |
| | $\alpha-Fe_2O_3$ (секстет 1) | 49 | 0,36 | -0,20 | 508 | 0,34 |
| | $\alpha-Fe_2O_3$ (секстет 2) | 35 | 0,39 | -0,21 | 485 | 0,68 |
| | $\alpha-Fe_2O_3$ | 6 | 0,37 | 0,78 | – | 0,36 |
| 425°C | $\alpha-Fe_2O_3$ (секстет 1) | 59 | 0,37 | -0,21 | 510 | 0,31 |
| | $\alpha-Fe_2O_3$ (секстет 2) | 33 | 0,37 | -0,20 | 488 | 0,65 |
| | $\alpha-Fe_2O_3$ | 8 | 0,37 | 0,73 | – | 0,28 |
| 450°C | $\alpha-Fe_2O_3$ (секстет 1) | 65 | 0,37 | -0,21 | 510 | 0,32 |
| | $\alpha-Fe_2O_3$ (секстет 2) | 30 | 0,36 | -0,20 | 490 | 0,65 |
| | $\alpha-Fe_2O_3$ | 5 | 0,36 | 0,71 | – | 0,34 |
| 500°C | $\alpha-Fe_2O_3$ (секстет 1) | 73 | 0,37 | -0,21 | 512 | 0,30 |
| | $\alpha-Fe_2O_3$ (секстет 2) | 25 | 0,34 | -0,20 | 491 | 0,59 |
| | $\alpha-Fe_2O_3$ | 2 | 0,36 | 0,65 | – | 0,20 |

Середній розмір ОКР фаз із структурою НТВ залишається рівним 38 нм, розміри ОКР $r\text{-FeF}_3$ та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ становлять відповідно 24 та 14 нм. При цьому частки фази $r\text{-FeF}_3$ перебувають в суперпарамагнітному стані. Як було показано вище, при збільшенні розмірів ОКР даної фази до 25 нм спостерігається фазовий перехід другого роду "суперпарамагнітний стан – магнітовпорядкований стан". Таким чином, нами знайдено критичний розмір часток ($\approx 24\text{-}25$ нм) для фази $r\text{-FeF}_3$, який буде розділяти два стани даного матеріалу з різними типами магнітного впорядкування.

В месбауерівському спектрі зразка, як і при використанні інших атмосфер відпалу, присутні два зееманівських секстета, які відповідають ядрам Fe^{57} в структурі гематиту з двома типами ближнього оточення – центральна кристалічна частина (12%) та порушений поверхневий шар (33%) часток. Уся зафіксована фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ перебуває в магнітовпорядкованому стані.

При подальшому піднятті температури 2 стадії відпалу до 350°C зразок також являє собою багатофазну систему, і при цьому спостерігається прогнозована тенденція до подальшої дегідратації та збільшення інтенсивності процесу пірогідролізу: (13%) НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, (26%) НТВ- FeF_3 , (12%) $r\text{-FeF}_3$ та (49%) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Середній розмір ОКР гематиту зростає до 17 нм. Необхідно відмітити факт зростання ступеня кристалічності фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на що вказує перерозподіл інтегральної інтенсивності складових месбауерівського спектру на користь зееманівського секстету, який відповідає ядрам Fe^{57} в досконалій кристалічній структурі часток гематиту.

В зразку відпаленому при температурі 400°C домінуючою являється фаза гематиту (90%, розмір ОКР – 20 нм), а також присутні залишки фази НТВ- FeF_3 . Зразки отримані при температурах 425°C , 450°C та 500°C є монофазними, що зумовлено завершенням процесу пірогідролізу за температури $\leq 425^\circ\text{C}$ та повним перетворенням вихідного матеріалу в гематит. Зростання температури від 425°C до 500°C викликає подальше збільшення ступеня кристалічності даної фази про що свідчать подальше зростання процентного вмісту відповідного секстету та розмірів ОКР (від 25% до 31%).

3.7. Кристалічна та магнітна структура гідратованих фторидів заліза змішаної валентності отриманих сонохімічним методом.

Матеріал, відпалений при 200°C на повітрі, застосовувався в якості прекурсора при сонохімічному синтезі гідратованих фторидів заліза змішаної валентності. Приготований в оцтовій кислоті колоїд піддавався ультразвуковій обробці протягом 1 год при температурі 80°C з випаровуванням, після чого гель просушувався при температурі 70-80°C (зразок S1). Основною фазою цього матеріалу є $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.17, а). Аналогічний результат отримувався при ультразвуковій обробці суспензії, в склад якої додатково вводилося 10 мас.% ацетиленової сажі та поверхнево активна речовина (рис. 3.17, б) (зразок S2).

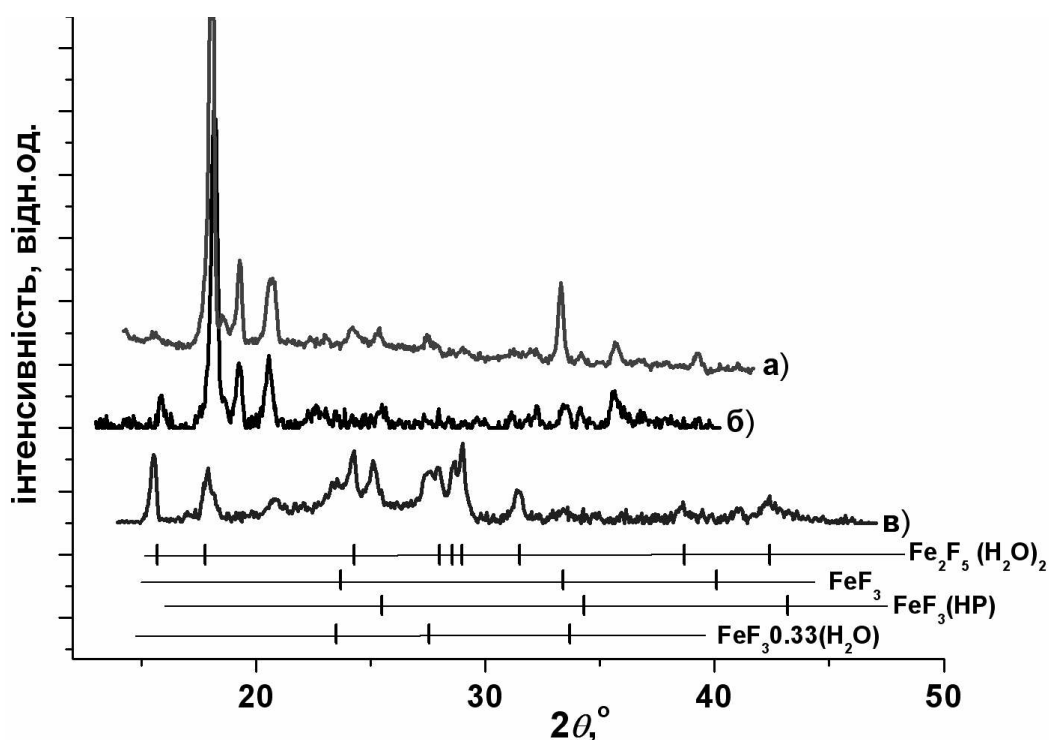
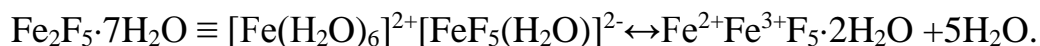


Рис. 3.17. Дифрактограми систем, синтезованих сонохімічним методом : S1 (а), S2 (б), S3(в).

В результаті витримки отриманого матеріалу при 150°C протягом 1 год (зразок S3) його кристалічна структура повністю змінюється (рис. 3.17, в), домінуючою стає фаза $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вміст якої становить 75-80%. Окрім неї зафіксовано наявність фаз $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ та $\gamma\text{-FeF}_3$. Часткова дегідратація

$\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ з формуванням $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ при 100°C фіксувалася авторами [101]. Хід дегідратаційного процесу описується наступним чином:



Висновки про фазовий склад матеріалів, синтезованих сонохімічним методом, ґрунтувалися на результатах месбауерівської спектроскопії.

Кристалічна структура $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ складається з шарів октаедрів, сформованих з іонів кисню, фтору, в центрі яких знаходяться іони заліза, причому спостерігається пошарове розміщення дво- та тривалентного заліза. При температурі нижчій 48 K матеріал характеризується феромагнітним впорядкуванням в результаті спінової компенсації іонів заліза різної валентності. Вище цієї температури месбауерівський спектр являє собою суперпозицію кількох дублетних компонент

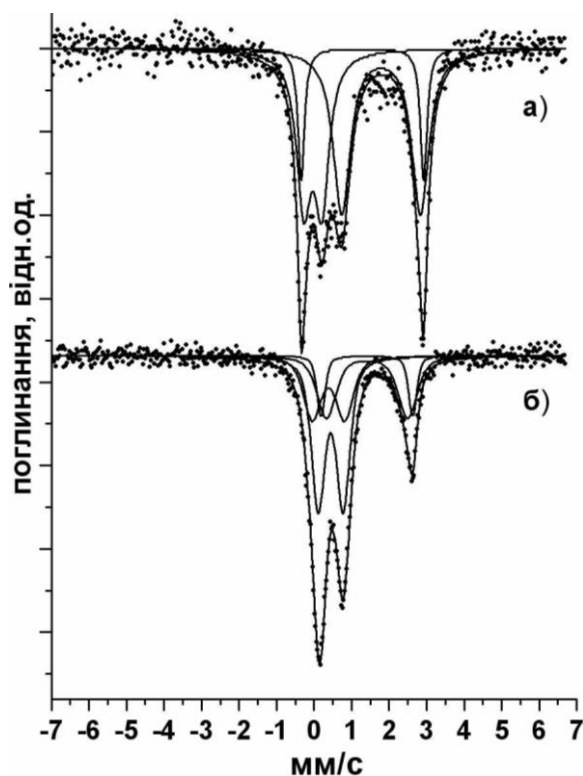


Рис. 3.18. Месбауерівські спектри матеріалів S1 (а) та S3(б).

(рис.3.18, б). В нашому випадку дві компоненти, зі значеннями квадрупольного розщеплення більшим 2 мм/с можна однозначно поставити у відповідність з іонами Fe^{2+} локалізованих у двох кристалічнонееквівалентних позиціях ґратки. Інші дві компоненти відповідають двом типам магнітонееквівалентних іонів Fe^{3+} . Співвідношення відносного вмісту $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ для S3 становить $0,92$, тоді як для матеріалу S1 цей параметр становить $1,83$. Для цієї системи месбауерівський спектр містить тільки одну компоненту, яка відповідає фазі з Fe^{3+} [67].

3.8. Морфологічні характеристики синтезованих систем на основі трифториду заліза.

Для подальших електрохімічних досліджень вибрано наступні матеріали (табл. 3.12), а саме гідратовані форми трифториду заліза (зразки V0 та V1) і фториду заліза змішаної валентності (зразок S3), композит який містить як гідратовану так і безводну форму трифториду заліза (зразок V2), а також композити на основі фази $r\text{-FeF}_3$ із включенням різної кількості гематиту (зразки V3 та V4).

Таблиця 3.12.

| Умови отримання | Фазовий склад | ОКР, нм | S, м ² /Г |
|---|---|----------------|-------------------------|
| вихідний матеріал (зразок V0) | (100%) $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 53 | – |
| дегідратація при 150°C на протязі 2 год в атмосфері продуктів розкладу (зразок V1) | (100%) $\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ | 38 | 40 |
| двостадійний відпал при 150°C та 350°C по 2 год на кожному етапі в потоці аргону (зразок V2) | (60%) $r\text{-FeF}_3$ (СП) (40%) $\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ | 13 27 | 50 |
| двостадійний відпал при 150°C та 425°C по 2 год на кожному етапі в потоці аргону (зразок V3) | (78%) $r\text{-FeF}_3$ (МВ) (8%) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (МВ) (14%) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (СП) | 25 14 | 35 |
| відпал при сталій швидкості зміни температури 5°C/хв до досягнення 450°C без витримки в потоці аргону (зразок V4) | (82%) $r\text{-FeF}_3$ (МВ) (12%) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (МВ) (6%) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (СП) | 25 14 | 30 |
| матеріал отриманий сонохімічним методом з наступним відпалом при 150°C протягом 1 год (зразок S3) | (80%) $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10%) $\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (10%) $r\text{-FeF}_3$ (СП) | 15 25 15 | – |

Примітка: СП – суперпарамагнітний стан;

МВ – стан магнітного впорядкування.

З метою оцінки ступеня розвиненості питомої поверхні відібраних зразків, що має великий вплив на забезпечення вільного доступу інтеркалюючих іонів до якомога більшого об'єму катодного матеріалу, нами отримано мікроскопічні зображення зразків V1-V4 (рис.3.19) та проведено вимірювання значень величин їх питомої площі поверхні (табл. 3.12).

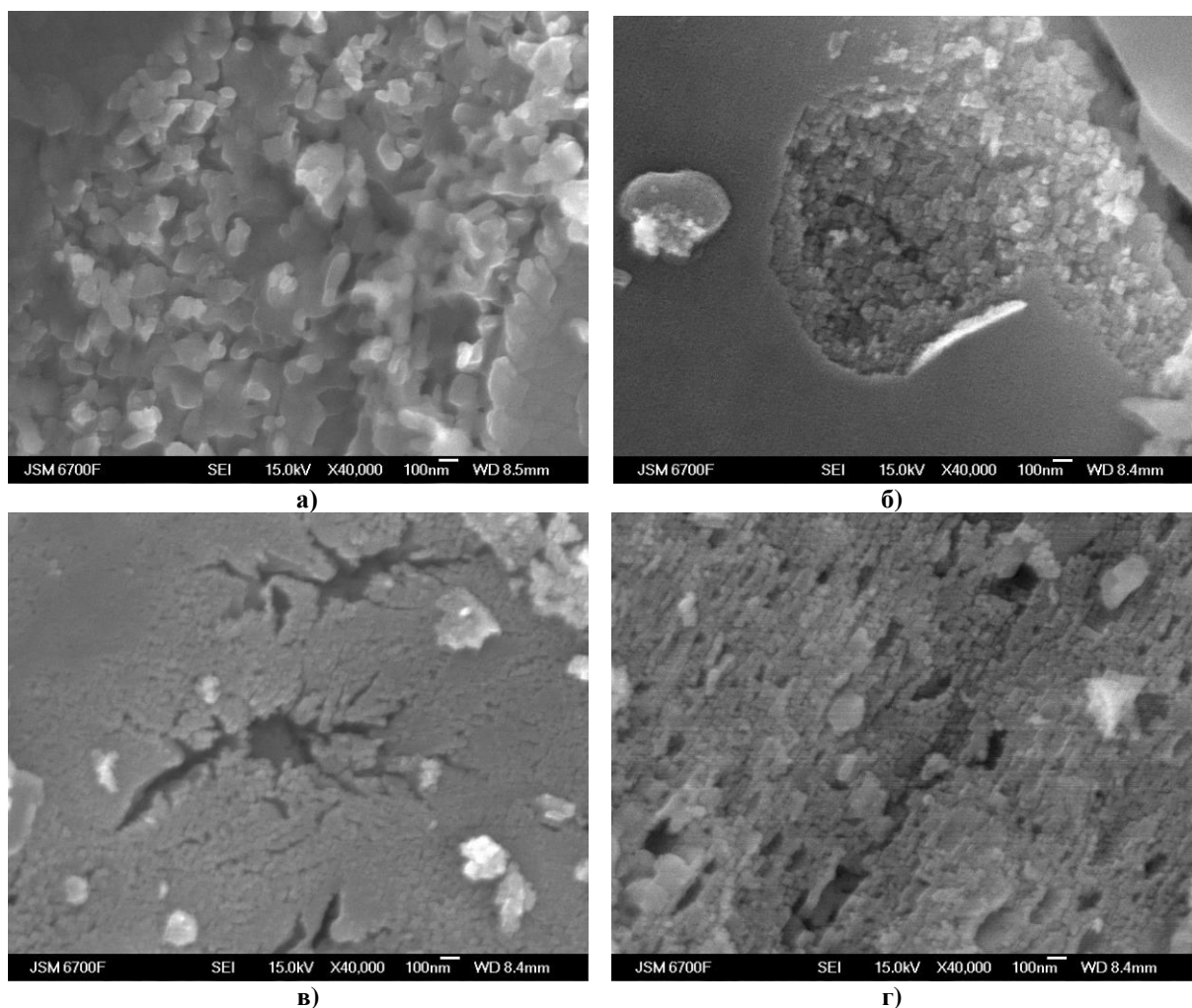


Рис. 3.19. Мікроскопічні зображення зразків V1 (а), V2 (б), V3 (в), V4 (г).

Як видно із рис.3.19 усі зразки містять в своєму складі агломерати мікронних розмірів у формі неправильних кристалітів, які в свою чергу складаються із відповідних нанорозмірних часток. Для зразка V1 спостерігаємо порівняно більші розміри часток, що добре узгоджується із розрахованим середнім значенням розміру ОКР, який рівний 38 нм, і є найбільшим порівняно із зразками V2 - V4. Необхідно відзначити, що для матеріалів V1 - V3, отриманих при використанні двостадійного відпалу із попередньою дегідратацією при 150°C на протязі 2 год, фіксується наявність характерної поверхневої мозаїчної кірки, яка обмежує розміри агломерата. При цьому спостерігаємо її розтріскування, яке для кожної температури відпалу має власний своєрідний малюнок. Так для зразка V3 характерним є утворення своєрідних каналів виходу водяної пари у формі зірки, що дозволяє зробити

висновок про зменшення об'єму матеріалу підчас відпалу та об'ємний характер фазових перетворень при температурі 2 стадії відпалу 425°C. Натомість при пониженні температури відпалу до 350°C спостерігається формування гладенької мозаїчної кірки з її відлущуванням на невеликих ділянках. Під шаром кірки виявлено порожнечі, наявність яких також вказує на зменшення об'єму матеріалу підчас відпалу, та довільним чином агреговані нанорозмірні частки. Це свідчить про різні типи фазових перетворень матеріалу та їх швидкості в поверхневих шарах та в об'ємі кристалітів вихідного матеріалу.

Зовсім відмінним від інших є зразок V4, агрегати якого володіють губчастою структурою, що утворюється в результаті інтенсивної дегідратації при безперервному нагріві з швидкістю 5°C/хв до досягнення 450°C. Стінки даної структури представляють собою мозаїку об'єднаних між собою нанорозмірних часток.

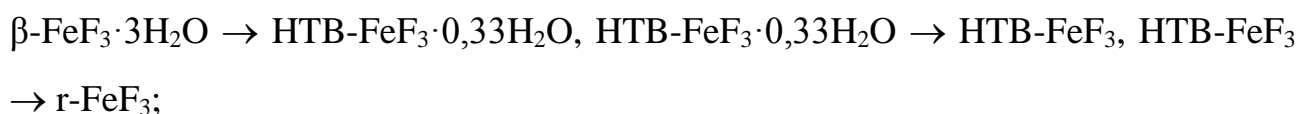
Згідно даних сорбційної порометрії усі зразки характеризуються невеликими значеннями величини питомої площі поверхні $\approx 30-50 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 3.12), що добре узгоджується із результатами мікроскопічних досліджень.

Висновки до розділу III

Підсумовуючи проведені в даному розділі наукові пошуки необхідно виділити декілька основних отриманих здобутків:

– уточнено кристалографічний базис фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та запропоновано нові значення координат іонів F^- та O^{2-} в позиціях (8g), що пов'язано із надструктурним впорядкуванням молекул води в даних позиціях, яке призводить до зміщення екваторіальної площини октаедрів $[\text{FeF}_6]$ вздовж аксіальної осі і тим самим практично усуває наявне в базисі PDF #85-0404 та ICSD #14134 октаедричне спотворення;

– встановлено, що термічний розклад $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при безперервному нагріві з швидкістю зміни температури $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ в усіх використаних атмосферах відпалу (потік аргону, повітря та атмосфера продуктів розкладу) спричиняє інтенсивну дегідратацію вихідної фази в діапазоні температур $\approx 115\text{-}225^\circ\text{C}$ і при цьому має місце одночасний перебіг фазових переходів:



– наявність надлишкового парціального тиску водяних парів над поверхнею матеріалу при застосуванні атмосфери продуктів розкладу зменшує інтенсивність процесу дегідратації порівняно із розкладом в потоці аргону, внаслідок чого розширюються межі існування метастабільної фази із структурою НТВ до температур вище 500°C , однак водночас стимулює зростання швидкості пірогідролізу при подальшому підвищенні температури до 600°C ;

– виявлено, що перекивання ендо- та екзопіків на ДТА кривих в діапазоні температур $\approx 425\text{-}480^\circ\text{C}$ при термічному розкладі в потоці аргону та в атмосфері продуктів розкладу, які відповідно характеризують процеси дегідратації та пірогідролізу, не дозволяє отримати чистий монофазний матеріал r-FeF_3 незалежно від застосованої атмосфери відпалу;

– використання кисневмісної атмосфери спричиняє початок процесу пірогідролізу при нижчих температурах (330°C) і прискорює процес пірогідролізу;

– застосування стадійного термічного відпалу з витримкою при заданих температурах протягом 2 год. дозволяє стабілізувати процес термоіндукованого розкладу $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та відкриває можливість частково розділити фазові переходи $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3$, $\text{НТВ-FeF}_3 \rightarrow \text{r-FeF}_3$ по температурній шкалі;

– встановлено, що при застосуванні підчас стадійного відпалу атмосфери продуктів розкладу надлишковий парціальний тиск водяних парів, який виникає при цьому, запобігає інтенсивній дегідратації фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і спричиняє скачкоподібний фазовий перехід $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ при температурі 145-150°C, а також зумовлює стабільне існування фази $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ при подальшому нагріві до 250°C;

– використання при стадійному термічному відпалі кисневмісної атмосфери призводить до повного перетворення $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в гематит при температурі 425°C і вищих;

– встановлено критичний розмір часток фази r-FeF_3 , що становить $\approx 24\text{-}25$ нм, при якому має місце фазовий перехід другого роду "суперпарамагнітний стан – магнітовпорядкований стан";

– морфологічні дослідження отриманих матеріалів свідчать, що усі зразки містять в своєму складі агломерати мікронних розмірів у формі неправильних кристалітів з характерною поверхневою мозаїчною кіркою, яка обмежує їх розміри, і які в свою чергу складаються із відповідних нанорозмірних часток;

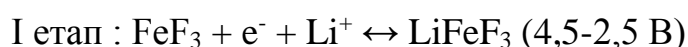
– в агломератах зафіксовано утворення своєрідних каналів виходу водяної пари та порожнечі під поверхнею даних агломератів, що свідчить про значне зменшення об'єму матеріалу в процесі термоіндукованого розкладу.

РОЗДІЛ IV.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛДС З КАТОДАМИ НА ОСНОВІ ТРИФТОРИДУ ЗАЛІЗА.

4.1. Гальваностатичний режим роботи електрохімічних комірок ЛДС з катодами на основі отриманих фторидів заліза.

Класичний двостадійний механізм інтеркаляції для фторидів 3d-металів, запропонований авторами [59], [113], [114] передбачає інтеркаляцію іонів Li^+ та подальший перебіг реакції конверсії:



На рис. 4.1 приведено гальваностатичні розрядні криві ЛДС з катодами на основі матеріалів V0, V1, V2, V3, V4 та S3 при сталій густині струму 0,1C (1C = 237 А/кг) до напруги 0,5 В. Формування ЛДС, а також катодних композицій, здійснювалося по методиці представлений в розділі II.

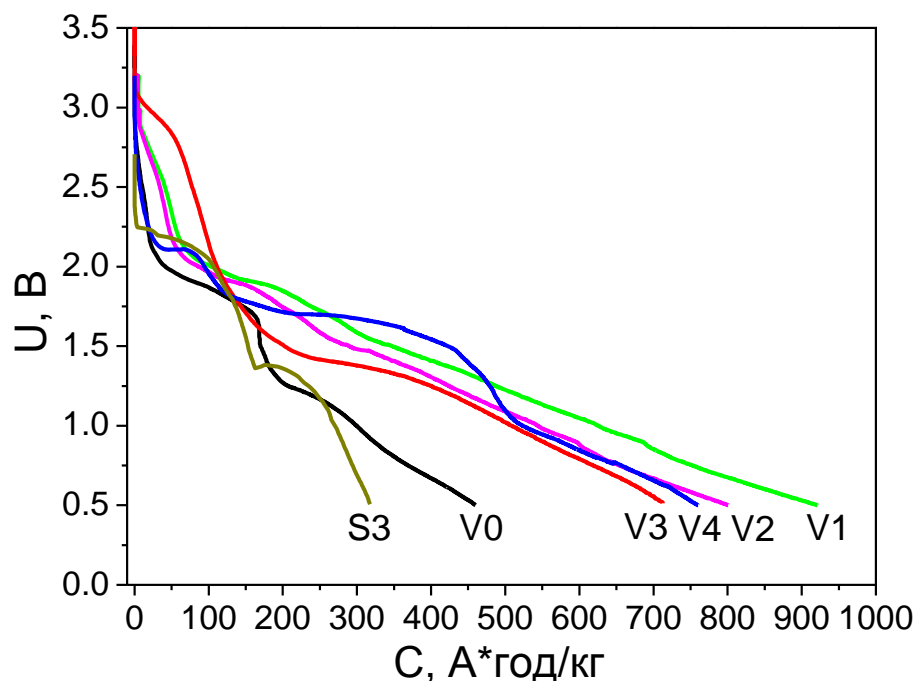


Рис. 4.1. Розрядні криві отримані для ЛДС із катодами на основі матеріалів систем: V0, V1, V2, V3, V4 та S3.

Хід розрядної кривої для зразка V0 ($\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) аналогічний до розрядних кривих даного матеріалу отриманих авторами [103], [87], які

фіксували чітко виражений двостадійний процес інтеркаляції іонів Li^+ . Максимальна початкова питома ємність розряду композиту $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{C}$ в діапазоні 4,5-1 В, згідно [87], становить 341 А·год/кг. В нашому випадку спостерігається різке зменшення напруги відкритого кола до $\approx 2,2$ В зумовлене накопиченням іонів Li^+ на поверхні матеріалу з їх подальшим впровадженням в структуру в діапазоні 2,2-1,7 В [88]. Другий етап в діапазоні напруг 1,4-0,5 В відповідає реакції конверсії з утворенням фази LiF та часток металічного заліза. При цьому для зразка V0 ($\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) досягнуто максимальної питомої ємності 460 А·год/кг.

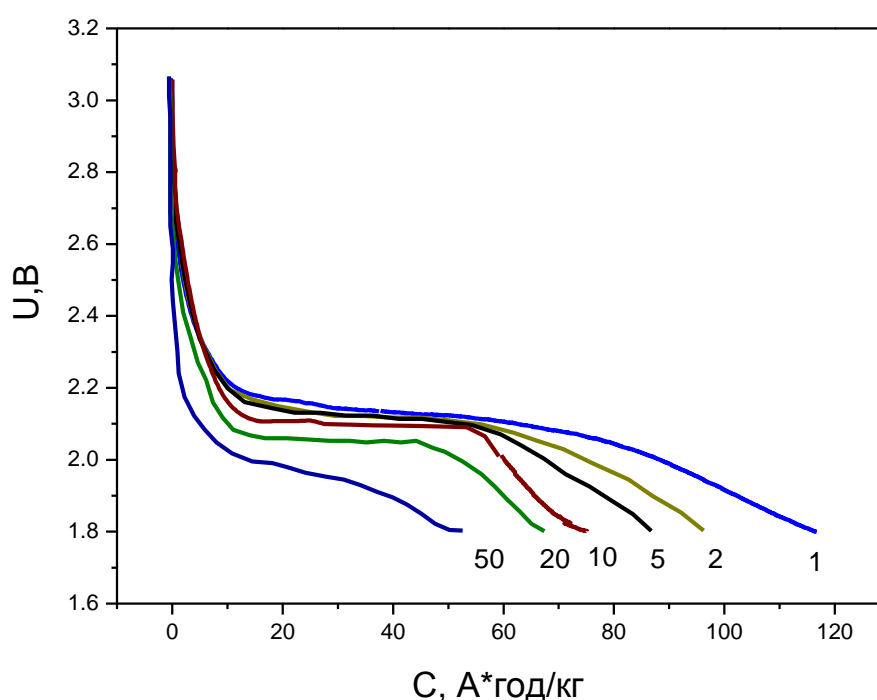


Рис. 4.2. Розрядні криві ЛДС із катодом на основі V0 на 1, 2, 5, 10, 20 та 50 розрядних циклах.

При гальваностатичному циклюванні ЛДС з катодом на основі зразка V0 ($\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) в діапазоні напруг 4,5-1,8 В (рис. 4.2) максимальна початкова питома ємність розряду становить 117 А·год/кг. Впродовж десяти циклів заряд / розряд спостерігається зміна кута нахилу розрядної кривої в діапазоні напруг 2,1-1,8 В при збереженні довжини основного плато на рівні $\approx 2,1$ В, що призводить до поступового падіння величини питомої ємності розряду до значення 75 А·год/кг на 10 циклі, яке очевидно зумовлено зменшенням

кінетики реакції оборотної конверсії, перебіг якої розпочинається у вказаному діапазоні. Аналогічну ситуацію спостерігали автори [87] при проведенні 35 циклів заряд / розряд композиту $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} / \text{C}$ в діапазоні 4,5-1 В і зафіксували збереження питомої ємності на рівні 32,6 %. При подальшому циклюванні на 20 та 50 циклах спостерігається також зниження напруги основного розрядного плато, яке відповідає впровадженню іонів Li^+ в структуру матеріалу, відповідно до значень $\approx 2,0$ В та $\approx 1,9$ В і значне зменшення його довжини на 50 циклі, що, очевидно може бути пов'язано із незворотною аморфізацією катодного матеріалу та блокуванням в результаті цього транспортних каналів для інтеркаляційних іонів.

Гальваностатичні розрядні криві ЛДС з катодами на основі зразків V1 (НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$) та V2 (60% r- FeF_3 і 40% НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$) в діапазоні напруг 4,5-0,5 В (рис. 4.1) є дуже схожими між собою і загалом повторюють хід відповідної розрядної кривої для зразка V0 (β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), однак для них характерним є менш стрімке падіння напруги відкритого кола на початковому етапі інтеркаляції, більш високе плато напруги вище 2,0 В та порівняно менш виражений двостадійний характер інтеркаляційних процесів. Відповідні значення максимальної питомої ємності для зразків V1 та V2 при розряді до напруги 0,5 В становлять 920 та 800 А·год/кг, що добре узгоджується із результатами отриманими авторами [87, 104, 105], які свідчать про кращі електрохімічні характеристики НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ порівняно із r- FeF_3 .

При гальваностатичному циклюванні ЛДС з катодами на основі зразків V1 (НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$) та V2 (60% r- FeF_3 та 40% НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$) в діапазоні напруг 4,5-1,8 В (рис. 4.3) максимальна початкова питома ємність розряду становить відповідно 180 та 162 А·год/кг. Для даних зразків характерним є зменшення кінетики реакції впровадження іонів Li^+ в структуру матеріалу при циклюванні, про що свідчить поступове падіння напруги при ступенях впровадження $x = 0-0,2$ ат./форм.од., з формуванням плато напруги в околі 2 В. Аналогічно, як і для зразка V0, також спостерігається падіння величини питомої ємності розряду до значень 95 та 80 А·год/кг на 50 циклі відповідно для зразків V1 та V2 зумовлене зменшенням кінетики реакції

оборотньої конверсії, перебіг якої має місце при напругах нижчих 2 В, що відповідає збереженню питомої ємності на рівні 53 і 49 %.

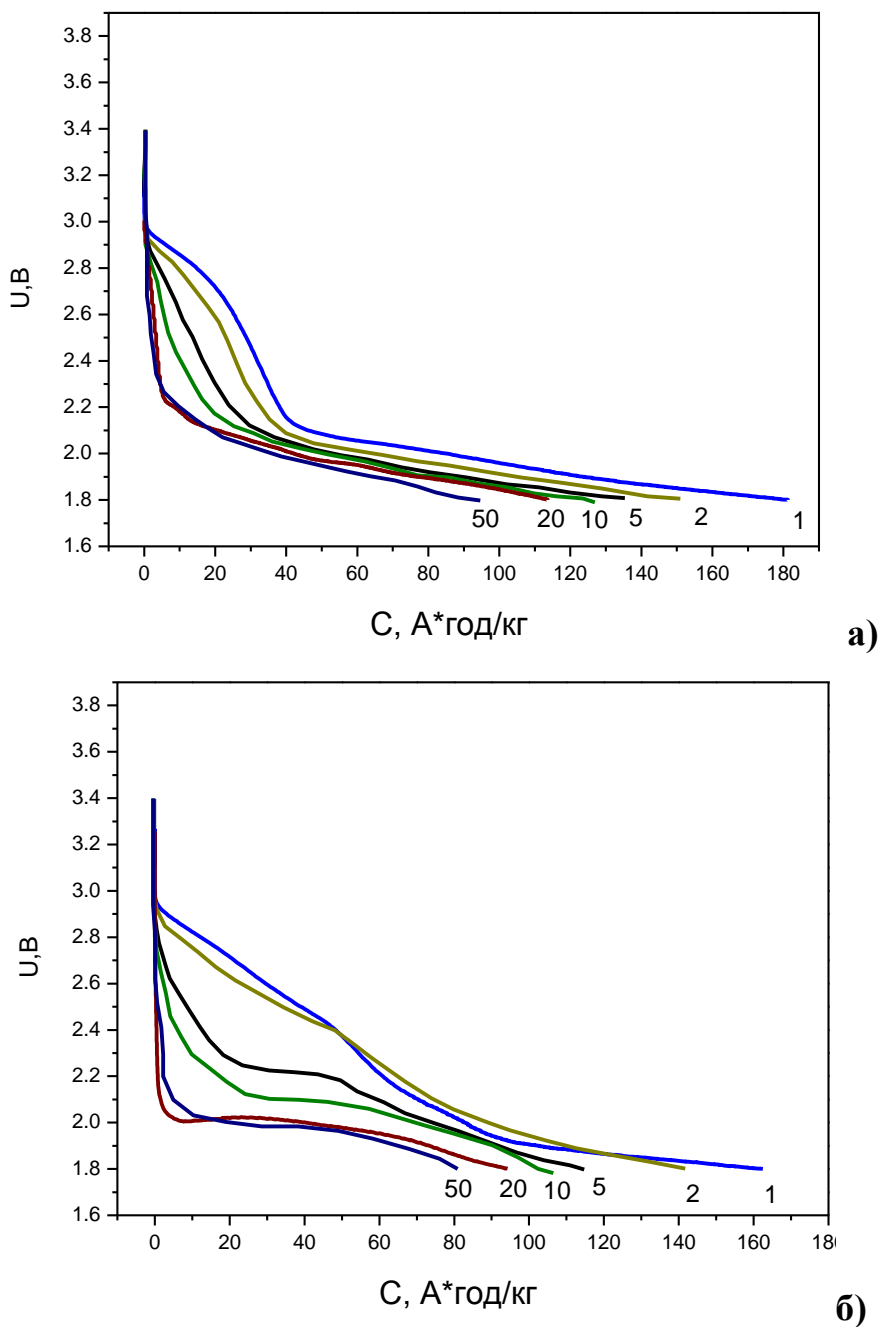


Рис. 4.3. Розрядні криві ЛДС із катодами на основі матеріалів V1 а) та V2 б) на 1, 2, 5, 10, 20 та 50 розрядних циклах.

Відмінний хід гальваностатичних розрядних кривих в діапазоні 4,5-0,5 В зафіксовано для зразків V3 (78% r-FeF₃ та 22% α-Fe₂O₃) та V4 (82% r-FeF₃ та 18% α-Fe₂O₃) (рис. 4.1).

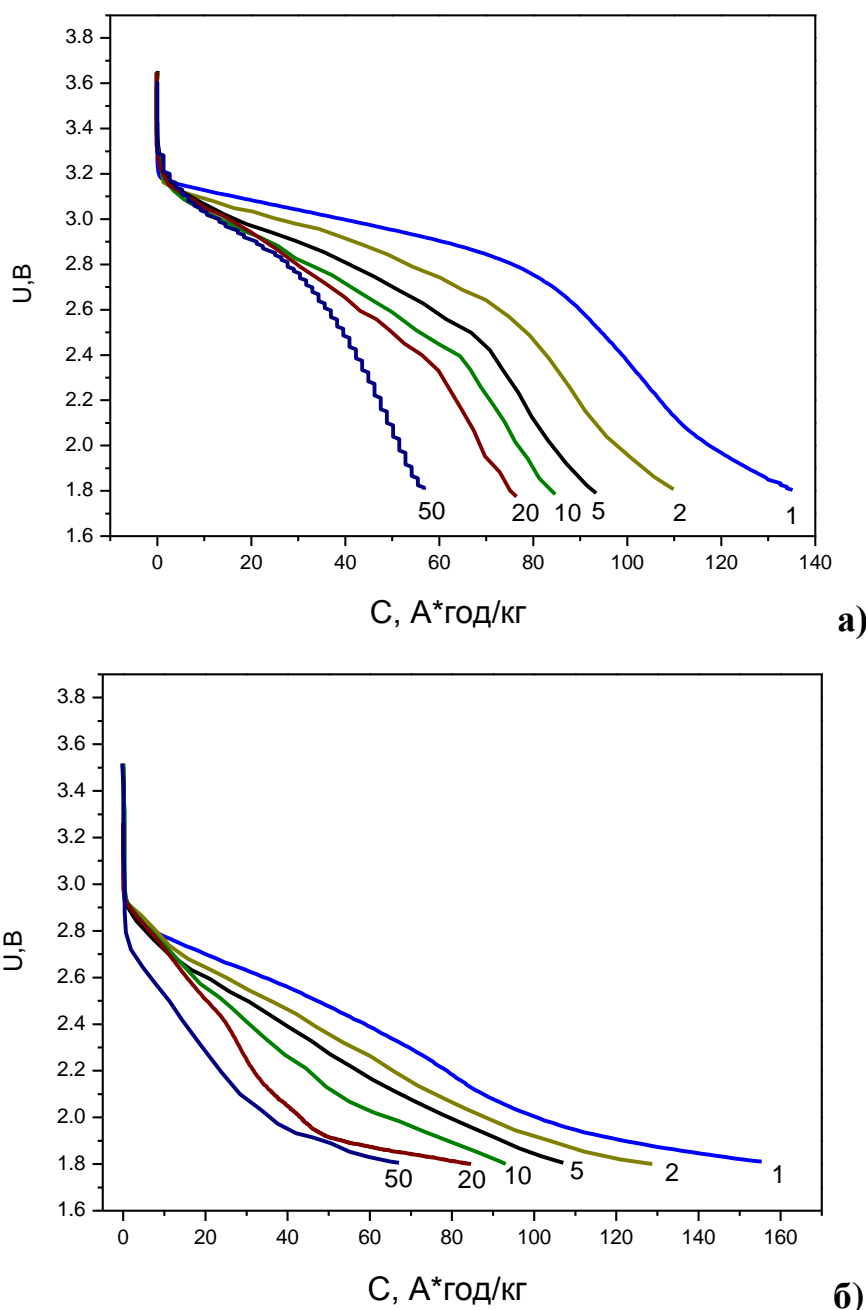


Рис. 4.4. Розрядні криві ЛДС із катодами на основі матеріалів V3 а) та V4 б) на 1, 2, 5, 10, 20 та 50 розрядних циклах.

Крива, що відповідає зразку V3, демонструє класичний двостадійний механізм електрохімічної інтеркаляції для фторидів металів з перебігом реакції впровадження іонів Li^+ в структуру матеріалу при напрузі $> 2\text{В}$ та реакції конверсії для напруг $< 2\text{В}$. Для розрядної кривої отриманої від зразка V4 характерним є наявність 3 плато напруг в околі 2,1, 1,7 та 1 В, перші два з яких, очевидно, відповідають реакції впровадження іонів Li^+ [106]. Значення максимальної питомої ємності для зразків V3 та V4 при розряді до напруги

0,5 В становлять відповідно 710 та 750 А·год/кг. Більш низьке плато напруги (1,4 В) для зразка V3 ймовірно формується в результаті перебігу паралельних реакцій конверсії трифториду заліза та впровадження іонів Li^+ в структуру гематиту, вміст якого в даному матеріалі становить 18 %, і для якого характерна напруга розрядного плато становить 1,5 В.

Процес циклювання ЛДС з катодом на основі матеріалу V3 в діапазоні 4,5-1,8 В (рис. 4.4, а) також характеризується відмінностями порівняно із гальваностатичним циклюванням попередніх матеріалів. На протязі 50 циклів спостерігається тільки скорочення довжини розрядного плато з незначним падінням характерної напруги при збереженні загального ходу розрядних кривих, що повністю узгоджується із результатами роботи [87]. При циклюванні в заданому діапазоні напруг суттєвого впливу на хід розрядних кривих в результаті наявності в зразку 18 % фази гематиту не виявлено.

Динаміка зміни вигляду розрядних кривих зразка V4 при циклюванні в діапазоні 4,5-1,8 В (рис. 4.4, б) є схожою до ситуації, яка мала місце при циклюванні зразків V1 та V2. Відбувається поступове зниження напруги розрядного плато, однак в даному випадку характерна напруга залишається більш високою. Максимальна початкова питома ємність розряду зразків V3 та V4 відповідно становить 135 та 155 А·год/кг.

Перспективність застосування $\text{F}_2\text{F}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (зразок S3) в якості катодного матеріалу ЛДС обумовлюється кристалохімічними особливостями його структури та наявністю перколяційної складової електропровідності. На розрядній кривій спостерігаються два окремих етапи процесу розряду, перехід між якими очевидно відповідає структурно-фазовим змінам катодного матеріалу, ініційованим впровадженням іонів Li^+ . Однак в результаті ініційованої електрохімічним впровадженням іонів літію трансформації структури матеріал стає непридатним для подальшого циклювання. Максимальна питома ємність повного розряду до напруги 0,5 В при цьому рівна 340 А·год/кг

На рис. 4.5 представлено криві циклічної стабільності досліджуваних зразків. Динаміка їх зміни для всіх зразків є аналогічною, при цьому

характерним є ємнісне згасання порядку 45-55 % на протязі 50 циклів заряд/розряд, яке очевидно пов'язано із використанням нанорозмірних катодних матеріалів, в результаті чого спостерігається деградація матеріалу зумовлена підвищеною реакційністю до електроліту та збільшенням площі контакту між активним матеріалом і електролітом.

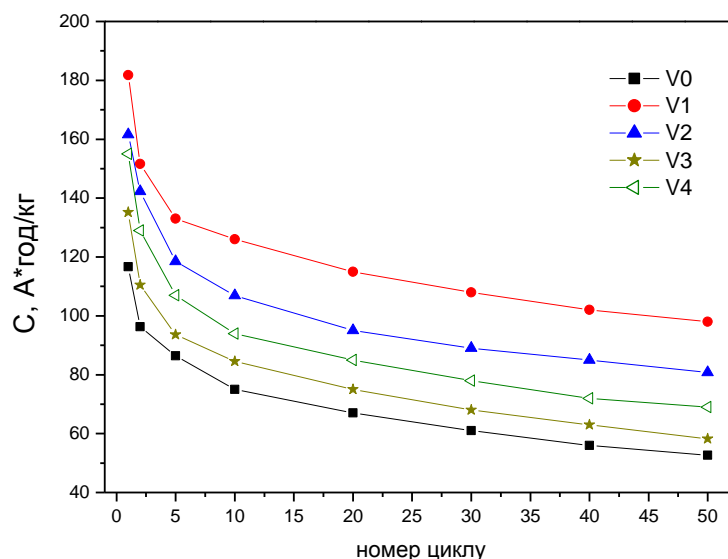


Рис. 4.5. Залежність величини питомої ємності ЛДС із катодами на основі матеріалів V0, V1, V2, V3 та V4 від номеру циклу.

Найвищу початкову питому ємність та найкраще її збереження (54 %) при циклюванні в діапазоні 4,5-1,8 В демонструє зразок V1 (НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$), що також відмічено в роботі [87]. Найбільше ємнісне згасання 57 % зафіксовано для зразка V3, до складу якого входить 78% $\gamma\text{-FeF}_3$ та 22% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На рис. 4.6 наведено порівняльні характеристики питомих енергетичних показників протестованих макетів ЛДС на основі досліджуваних нами матеріалів. Спостерігаються залежності схожі до ємнісного згасання представленого на рис. 4.5, при цьому найвищі питомі енергетичні показники також демонструє зразок V1 як в діапазоні циклювання 1,8 – 4,5 В ($E_{\text{пит}} \approx 380 \text{ Вт} \cdot \text{год/кг}$, $P_{\text{пит}} \approx 62 \text{ Вт/кг}$) так і при першому розряді в межах 4,5 – 0,5 В ($E_{\text{пит}} \approx 1240 \text{ Вт} \cdot \text{год/кг}$, $P_{\text{пит}} \approx 32 \text{ Вт/кг}$). Однак, в той час як енергетичне згасання при циклюванні становить близько 50 % (рис. 4.6, а) питома потужність зменшується лише на $\approx 15\%$ (рис. 4.6, б).

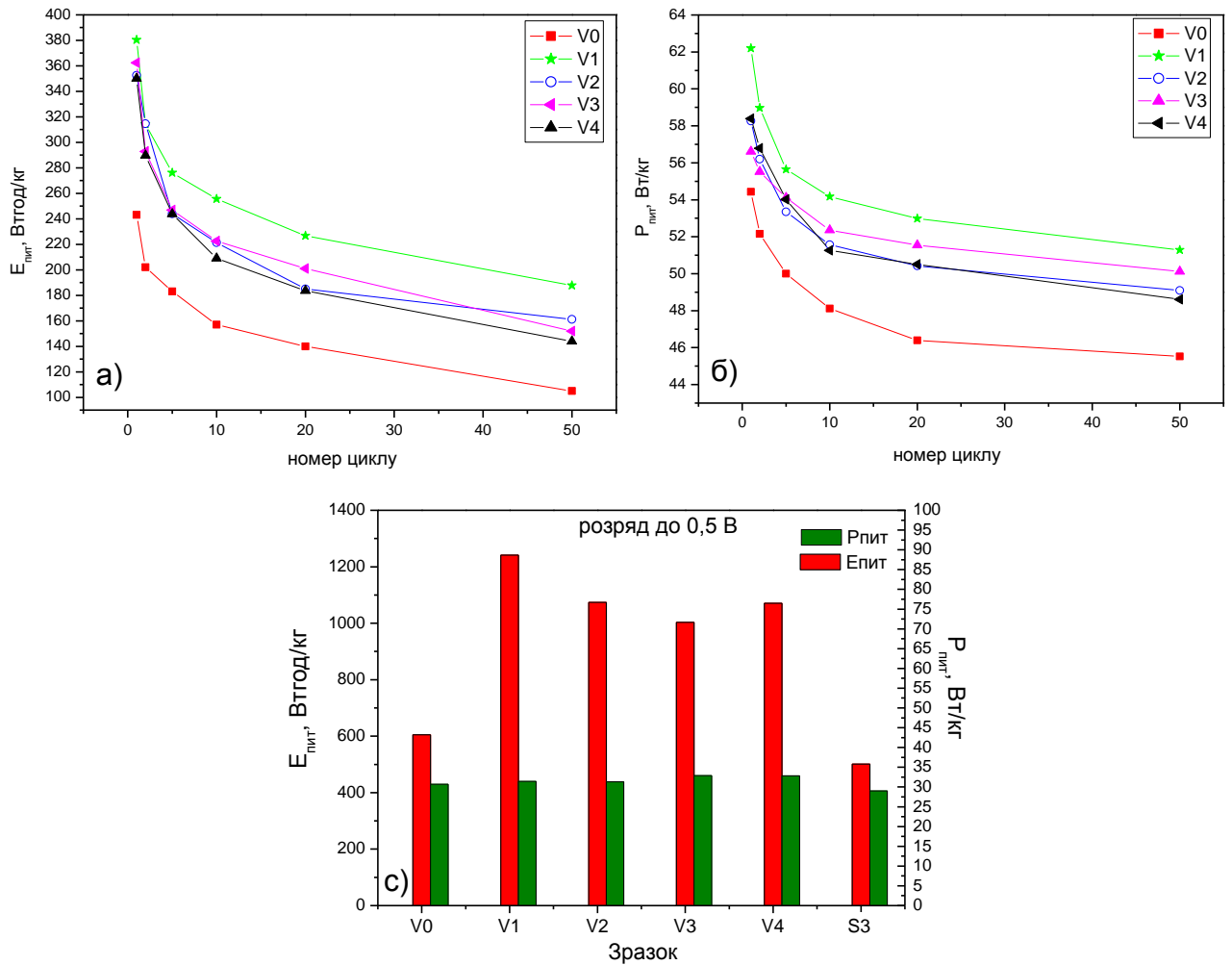


Рис. 4.6. Залежність величин питомої енергії (а) та питомої потужності (б) ЛДС з катодами на основі V0, V1, V2, V3 та V4 в діапазоні циклювання 1,8 – 4,5 В від номеру циклу, а також при першому розряді в межах 4,5 – 0,5 В (с) ЛДС з катодами на основі V0, V1, V2, V3, V4 та S3.

Необхідно також відмітити той факт, що при першому повному розряді в межах 4,5 – 0,5 В величина питомої потужності для всіх тестованих матеріалів є приблизно однаковою (порядку $P_{\text{пит}} \approx 30$ Вт/кг) і характеризується порівняно меншими значеннями як у випадку циклювання матеріалів (окрім зразка S3, який є непридатним до циклювання) в діапазоні 1,8 – 4,5 В.

Для зразка S3 досягнуто значень питомої енергії та потужності 500 Дж/кг і 36 Вт/кг відповідно при розряді ЛДС в діапазоні 4,5-0,5 В

4.2. Рентгенофазовий аналіз та месбауерівські дослідження сполук впровадження при інтеркаляції іонів Li^+ в катодні композиції на основі фторидів заліза.

4.2.1. Катод на основі матеріалу V1.

При першому розряді електрохімічної комірки сформованої на основі матеріалу V1, який являє собою монофазну систему $\text{HTB-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, до напруги 1,8 В на рентгенограмах отриманих для двох сторін катоду (рис. 4.7) спостерігаємо перехід частини матеріалу в рентгеноаморфний стан аналогічно як і у роботі [87].

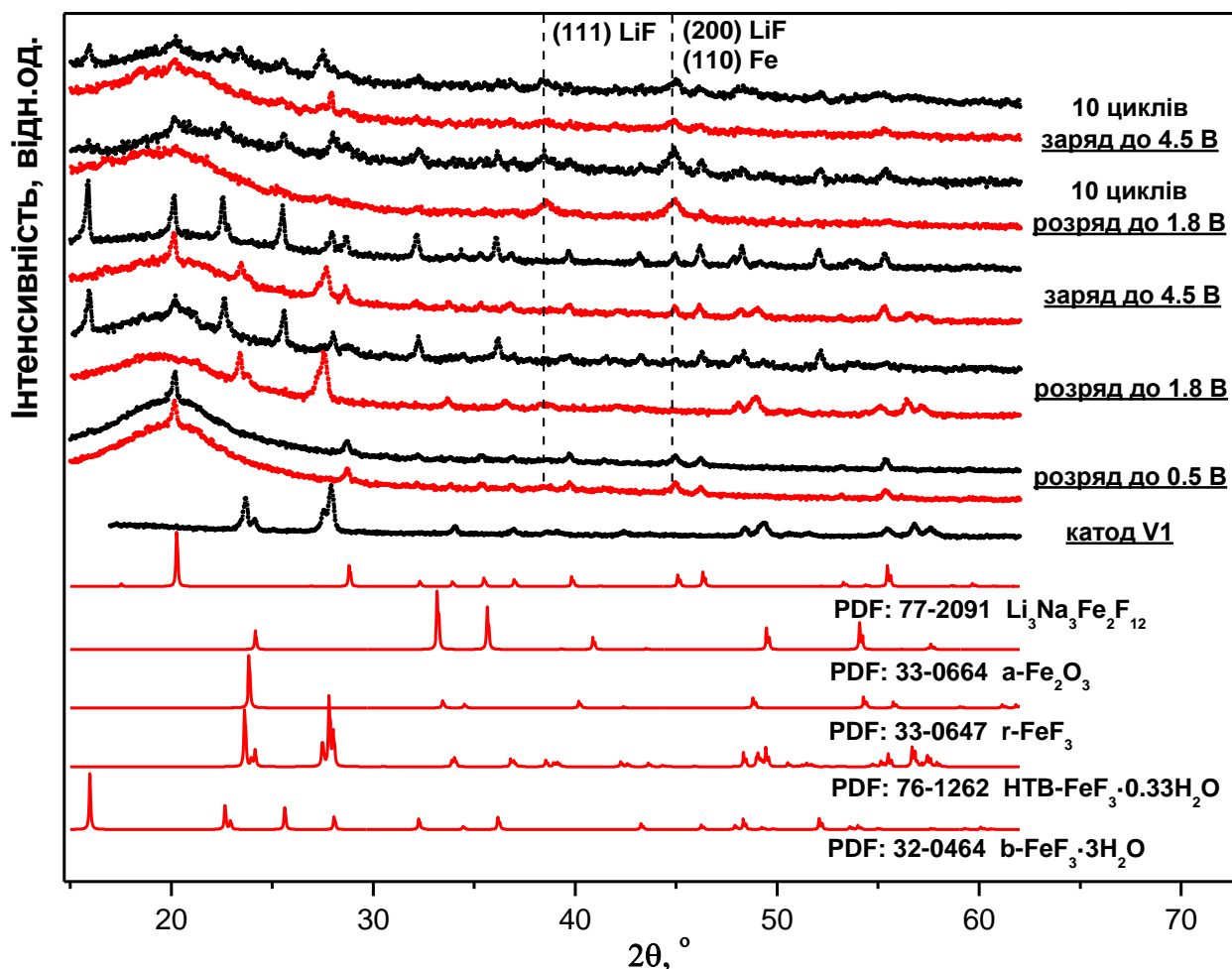
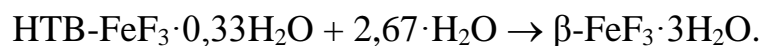


Рис. 4.7. Дифрактограми катоду на основі зразка V1 (червона – інтеркальована сторона, чорна – сторона контакту) та еталонні дифрактограми гідратованих і безводних форм трифториду заліза, а також гематиту.

На рентгенограмі інтеркальованої сторони катоду також спостерігаємо чіткі рефлекси вихідної фази НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (002) та (220), а також ряд менш інтенсивних піків даної фази. Згідно даних РФА сторони контакту катоду із струмомознімачем зафіксовано утворення фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, що не спостерігалось жодним із авторів [87, 56, 95], внаслідок перебігу наступної реакції:



Необхідна кількість молекул H_2O для можливого перебігу даної реакції може бути забезпечена двома шляхами: наявністю адсорбованої води у сформованих катодах та вивільнення $0,33\text{H}_2\text{O}$ в результаті аморфізації фази НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ підчас інтеркаляції іонів Li^+ і її подальша дифузія внаслідок наявного градієнту концентрації до контактної сторони катоду. При цьому для утворення однієї формульної одиниці $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ необхідне вивільнення $0,33\text{H}_2\text{O}$ із 8 формульних одиниць НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, тобто співвідношення гідратованих та безводних фаз трифториду заліза повинно становити 1:8. Однак, згідно даних месбауерівської спектроскопії (рис. 4.8) катоду на основі матеріалу V1 після першого розряду до напруги 1,8 В, слідів безводних фаз трифториду заліза в інтеркальованому матеріалі не виявлено.

Наявність сорбованої води в матеріалі може бути зумовлена застосованою при термічному відпалі за температури 150°C атмосферою продуктів розкладу, яка містила насичену водяну пару, і яку в подальшому видаляли із сформованих катодів шляхом їх просушування при температурі 150°C на протязі 1 год. Однак утворення фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ свідчить про присутність залишків сорбованої води у катодах після такого додаткового просушування і вказує на можливу необхідність підвищення температури просушування для її повного видалення, підвищуючи при цьому ризик руйнування фази НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ внаслідок фазових переходів



На рентгенограмі контактної сторони катоду також зафіксовано сліди фази із гранатовою структурою, про що не згадується в жодних відомих нам

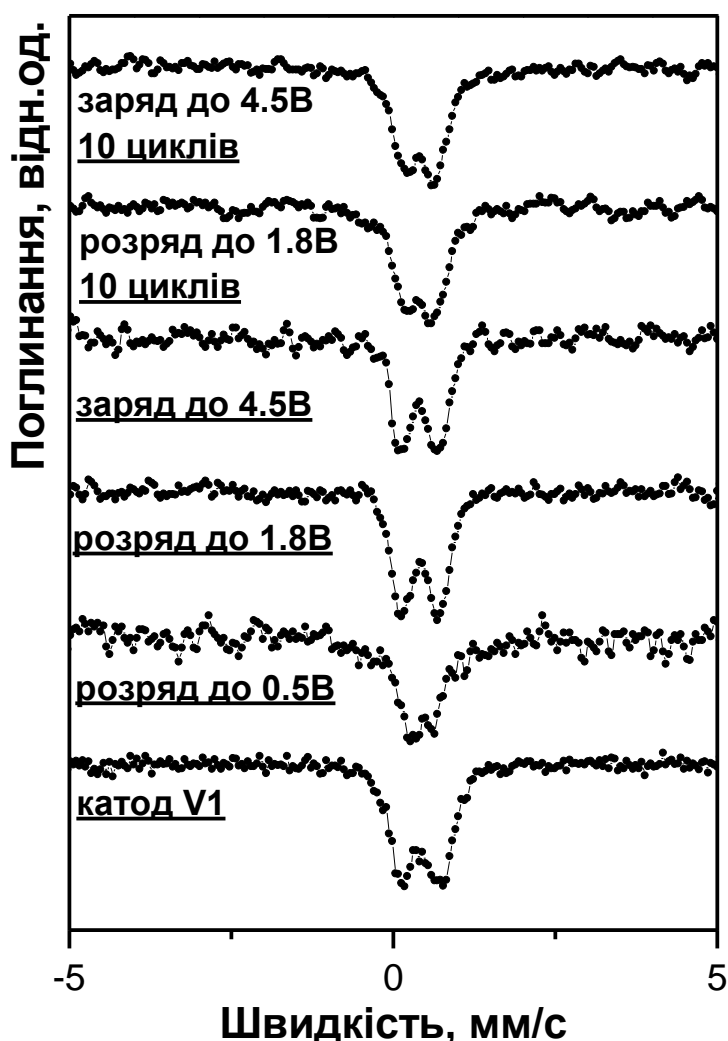


Рис. 4.8. Месбауерівські спектри катоду на основі зразка V1 до та після інтеркаляції при повному розряді в межах 4,5 – 0,5 В, а також при циклюванні в діапазоні 1,8 – 4,5 В на 1 та 10 циклах.

літературних даних. Згідно [56], [95] при інтеркаляції трифториду заліза іонами Li^+ для ступеня впровадження в діапазоні $x = 0-2,18$, що відповідає розряду ЛДС до 1,5 В, на рентгенограмах спостерігаються зміни пов'язані із перерозподілом інтенсивностей рефлексів та зміщення їх кутових позиції, які зумовлені входженням іонів Li^+ в структуру матеріалу. Автори [87], [63], [60], [59], [113] при рентгенофазових дослідженнях інтеркальованих катодів на

основі FeF_3 та його гідратованих форм спостерігали часткову аморфізацію матеріалів при розряді ЛДС до 2,0 В і утворення фаз LiF та Fe^0 , а при подальшому розряді до 1,0 В зафіксовано повну аморфізацію вихідних фаз та наростання вмісту LiF і Fe^0 .

Виявлена нами гранатова структура є ізоструктурною до фази $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ (PDF: 77-2091, ICSD #17056), яка була отримана авторами [107] рідкофазним методом з використанням вихідних прекурсорів NaOH , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, NaFeO_2 і HF (45% водний розчин) при кімнатній температурі. В нашому випадку факт наявності іонів Na^+ є виключений, тому ми припускаємо, що склад формульної одиниці зафіксованої гранатової фази буде наступним – $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$.

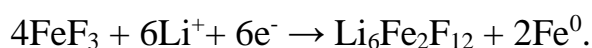
Згідно даних месбауерівської спектроскопії іони Fe^{3+} займають виключно октаедричні позиції, що очевидно пов'язано із високою стабільністю октаедрів $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ($K_f = 10^{15,04}$) [108], тому відповідно тетра- і додекаедричні позиції будуть містити іони літію. Згадки про існування фази $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ та її структурну стабільність в літературі відсутні. Той факт, що фаза $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та фаза із гранатовою структурою зафіксовані на рентгенограмі від контактної сторони катоду, свідчить про дифузію молекул води, вивільнених в результаті аморфізації матеріалу під час інтеркаляції літію, в напрямку струмознімача. Очевидно, що вивільнені молекули води та залишки сорбованої води власне і зумовлюють утворення фази $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а також створюють необхідні умови для рідкофазного синтезу гранатової структури під час процесу інтеркаляції іонів Li^+ в структуру матеріалу. Очікуваних фаз LiF і Fe^0 в даному випадку не виявлено.

При подальшому розряді ЛДС з катодом на основі матеріалу V1 до 0,5 В на рентгенограмах від обидвох сторін катоду (рис. 4.7) зафіксовано повну аморфізацію вихідної фази і утвореної фази $\beta\text{-FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, і відповідно наростання вмісту гранатової структури. Також виявлено незначні сліди фаз LiF і Fe^0 . Рентгенограми обидвох сторін катоду практично ідентичні, що свідчить про повне перетворення вихідного матеріалу катоду. На месбауерівському спектрі (рис. 4.8) присутній один дублет, який формують

ядра Fe^{57} в октаедричному оточенні, що відповідає октаедрам $[\text{FeF}_6]^{3-}$ в гранатовій структурі. Параметри дублету є дуже близькими до значень зафіксованих авторами [32] при месбауерівських дослідженнях аморфної фази трифториду заліза для якої є характерним формування топологічно випадкової сітки з октаедрів FeF_6 , які формують 3, 4, 5 та 6 ланкові кільця.

При заряді ЛДС з катодом на основі матеріалу V1 від 1,8 В до 4,5 В на рентгенограмах (рис. 4.7) спостерігаємо картину схожу до отриманої при розряді до 1,8 В, тобто з інтеркальованої сторони присутня фаза вихідного матеріалу, а із контактної сторони катоду залишається наявною утворена під час інтеркаляції фаза $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Даний факт також підтверджується результатами месбауерівської спектроскопії (рис. 4.8), де зафіксовано практично ідентичні спектри катоду відповідно при розряді до 1,8 В та при заряді до 4,5 В. Відмінності полягають у наростанні вмісту фази із гранатовою структурою, причому в даному випадку її наявність фіксується по всьому об'єму катодної композиції.

Очевидно, що в нашому випадку поряд із класичним двостадійним механізмом інтеркаляції для даних структур запропонованим авторами [57], [102] наявний також альтернативний варіант з утворенням гранатової фази $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$:



Після проведення 10 циклів розряд/заряд на рентгенограмах спостерігається практично повна аморфізація матеріалу інтеркальованої сторони катоду як при розряді до 1,8 В так і при заряді до 4,5 В. Чітко фіксуються лише рефлекси (111) і (200) фази LiF та рефлекс (110) для Fe^0 , причому при заряді до 4,5 В наявні тільки сліди згаданих фаз, що свідчить про оборотність реакції конверсії. На рентгенограмах контактних сторін катоду як при розряді так і при заряді залишаються наявними сліди фаз $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$, а також чіткі рефлекси фаз LiF та Fe^0 .

4.2.2. Катод на основі матеріалу V2.

Дещо відмінну картину спостерігаємо при рентгенофазовому аналізі інтеркальованих катодів на основі матеріалу V2, який являє собою 60% r-FeF₃ в суперпарамагнітному стані та 40% НТВ-FeF₃·0,33H₂O.

На жодній із рентгенограм (рис. 4.9) не зафіксовано утворення фази β-FeF₃·3H₂O і поряд із цим матеріали усіх катодів зазнають значної аморфізації. При розряді ЛДС з катодом на основі матеріалу V2 до 0,5 В на рентгенограмі від інтеркальованої сторони катоду присутні чіткі рефлекси фаз LiF і Fe⁰ та незначні сліди фази із гранатовою структурою, в той час як матеріал контактної сторони містить в своєму складі фази Li₆Fe₂F₁₂ та Fe⁰, а рефлекси (111) і (200) фази LiF практично не фіксуються.

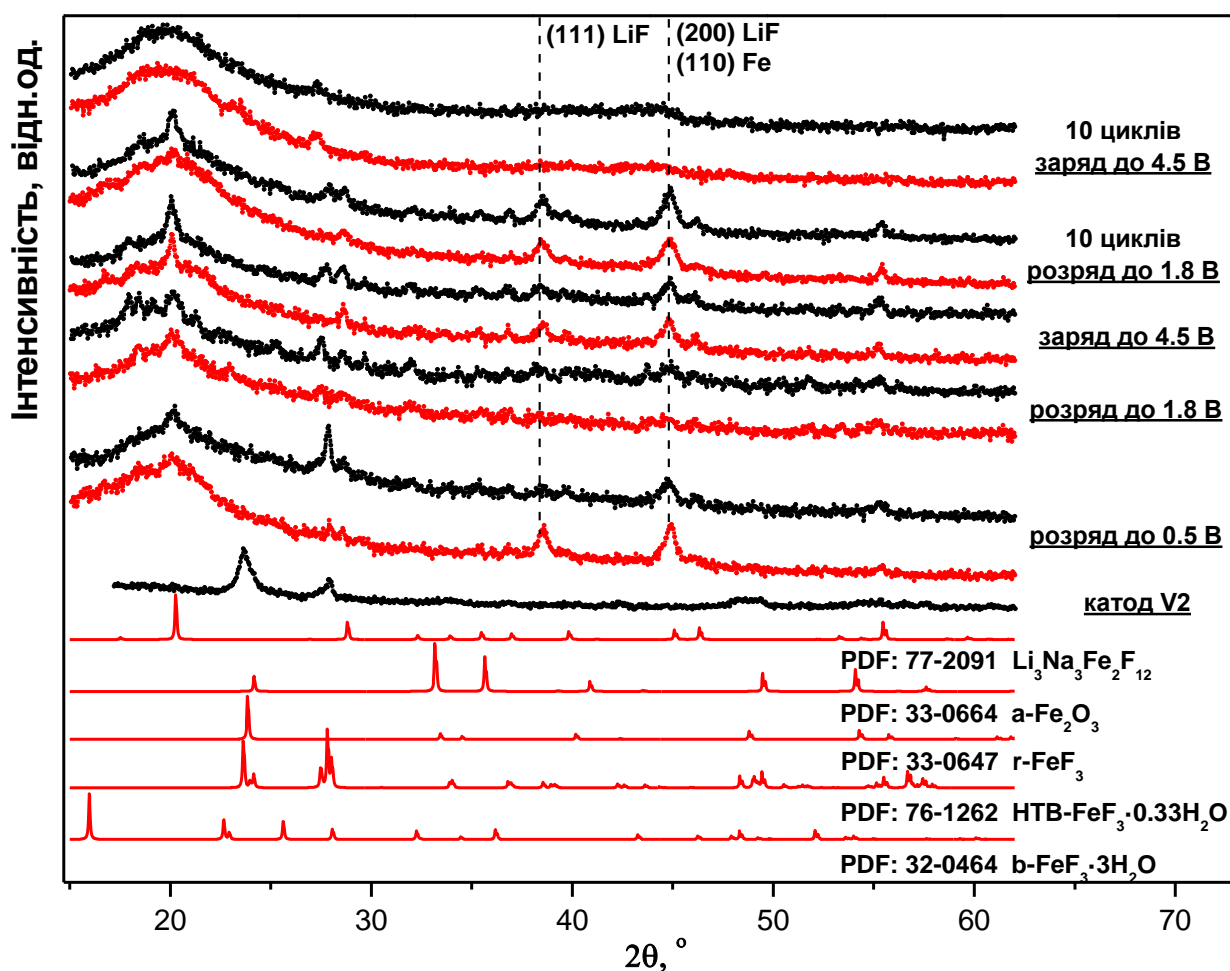


Рис. 4.9. Дифрактограми катоду на основі матеріалу V2 (червона – інтеркальована сторона, чорна – сторона контакту) та еталонні дифрактограми гідратованих і безводних форм трифториду заліза, а також гематиту.

Дані месбауерівської спектроскопії (рис. 4.10) також вказують на повне руйнування фази $\gamma\text{-FeF}_3$ про що свідчить відсутність відповідного дублету у спектрі катоду при розряді ЛДС 0,5 В, а зафіксовані дублети відповідають ядрам Fe^{57} в октаедрах $[\text{FeF}_6]^{3-}$ гранатової структури та гідратованій фазі трифториду заліза НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ наявність якої фіксується при РФА контактної сторони інтеркальованого катоду. Отримані результати підтверджують наше припущення про перебіг альтернативного механізму електрохімічної реакції з утворенням гранатової фази та наночасток металічного заліза.

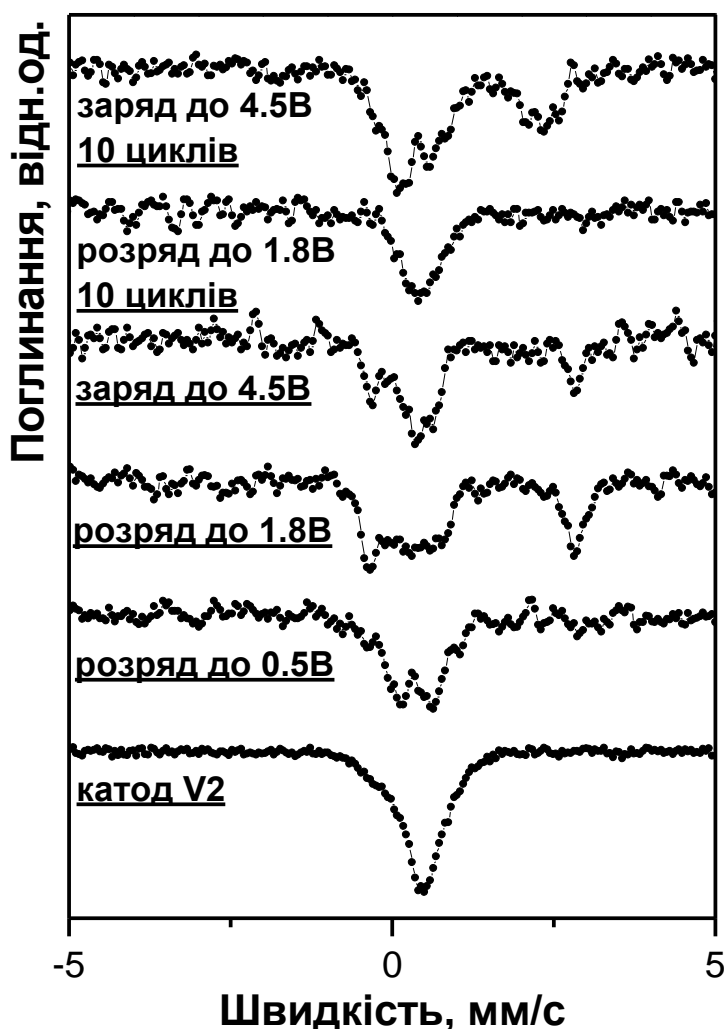


Рис. 4.10. Месбауерівські спектри катоду на основі зразка V2 до та після інтеркаляції при повному розряді в межах 4,5 – 0,5 В, а також при циклюванні в діапазоні 1,8 – 4,5 В на 1 та 10 циклах.

Одночасно також має місце і класичний механізм інтеркаляційного процесу для даної структури, про що свідчать результати месбауерівської спектроскопії катодів на основі матеріалу V2 при розряді до 1,8 В та подальшому заряді до 4,5 В (рис. 4.10), згідно яких в матеріалі присутні іони Fe^{2+} в складі інтеркаляційної фази $\text{Li}^+\text{Fe}^{2+}\text{F}_3$. Відповідно до результатів РФА даних катодів в матеріалах також присутні невеликі кількості вихідної фази та фази із гранатовою структурою, а також зафіксовані рефлекси фаз LiF і Fe^0 . Після 10 циклів розряд/заряд в діапазоні 1,8-4,5 В матеріал катоду після розряду є рентгеноаморфним із включенням фаз $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$, LiF та Fe^0 , а після подальшого заряду практично повністю аморфізується, що може свідчити про оборотність запропонованого нами альтернативного механізму електрохімічної реакції. Даний факт також підтверджується результатами месбауерівських досліджень, відповідно до яких фіксується поява іонів Fe^{2+} в матеріалі катоду після заряду до 4,5 В на 10 циклі, чого не спостерігалось при розряді до 1,8 В.

4.2.3. Катод на основі матеріалу V3.

При рентгенофазовому аналізі інтеркальованих катодів на основі матеріалу V3, що являє собою 78% $\gamma\text{-FeF}_3$ в магнітновпорядкованому стані та 22% рентгеноаморфного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, спостерігаємо ситуацію аналогічну як і при інтеркаляції катодів на основі матеріалів V2 (рис. 4.11): повна відсутність фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, значна аморфізація при процесах інтеркаляції / деінтеркаляції, а також фіксація незначних слідів фази із гранатовою структурою.

Факт аморфізації матеріалу однозначно підтверджується в даному випадку результатами месбауерівських досліджень (рис. 4.12), згідно яких при розряді ЛДС до 1,8 В та подальшому розряді до 0,5 В спостерігається повне розвпорядкування магнітної структури, про що свідчить відсутність зееманівської складової на спектрах інтеркальованих катодів.

Причиною зміни магнітної структури є зменшення розмірів часток матеріалу в процесі інтеркаляції внаслідок руйнування його структури. На рентгенограмах від обидвох сторін інтеркальованого катоду в результаті

розряду ЛДС до 0,5 В фіксуються сліди вихідної фази $r\text{-FeF}_3$, фази із гранатовою структурою, а також зафіксовані рефлекси фаз LiF і Fe^0 .

На месбауерівському спектрі також зафіксовано дублети із квадрупольним розщепленням 1,47 та 2,11 мм/с, які вказують на наявність іонів Fe^{2+} . При заряді ЛДС до 4,5 В дані РФА та месбауерівської спектроскопії вказують на процес структурного відновлення вихідної фази $r\text{-FeF}_3$, що однозначно підтверджується появою на спектрі зееманівського секстетету із ефективним магнітним полем на ядрах Fe^{57} 390 кЕ, вміст якого становить 40%.

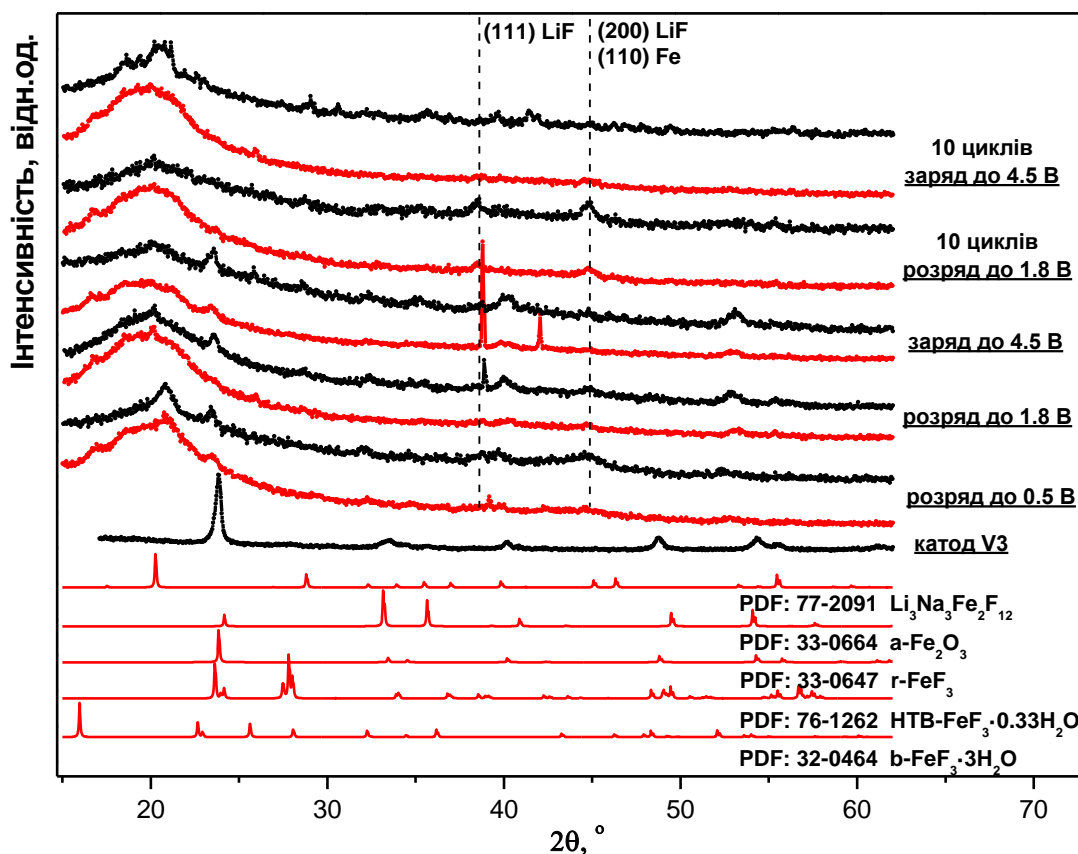


Рис. 4.11. Дифрактограми катода на основі матеріалу V3 (червона – інтеркальована сторона, чорна – сторона контакту) та еталонні дифрактограми гідратованих і безводних форм трифториду заліза, а також гематиту.

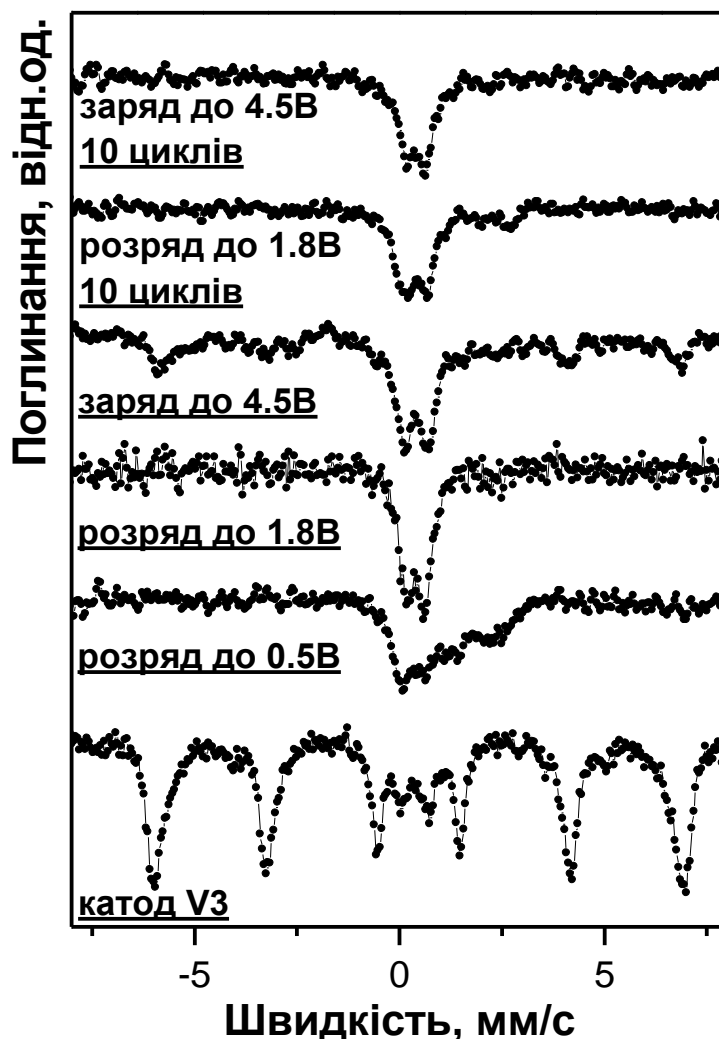


Рис. 4.12. Месбауерівські спектри катоду на основі зразка V3 до та після інтеркаляції при повному розряді в межах 4,5 – 0,5 В, а також при циклюванні в діапазоні 1,8 – 4,5 В на 1 та 10 циклах.

Після здійснення 10 циклів розряд / заряд катод є практично повністю рентгеноаморфний як при розряді так і при заряді, фіксуються лише рефлекси фаз LiF і Fe⁰ та невелика кількість іонів Fe²⁺ при розряді ЛДС до 1,8 В.

4.2.4. Катод на основі матеріалу V4.

При рентгенофазовому аналізі інтеркальованих катодів на основі матеріалу V4 (рис. 4.13), що являє собою 82% r-FeF₃ в магнітно впорядкованому стані та 18% рентгеноаморфного α-Fe₂O₃ нами, як і при дослідженнях катодів на основі матеріалів V1, зафіксовано утворення фази β-

$\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, що, як було пояснено вище, свідчить про наявність в катодах залишків сорбованої води, в результаті чого в процесі інтеркаляції стає можливим фазовий перехід $r\text{-FeF}_3 \rightarrow \beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

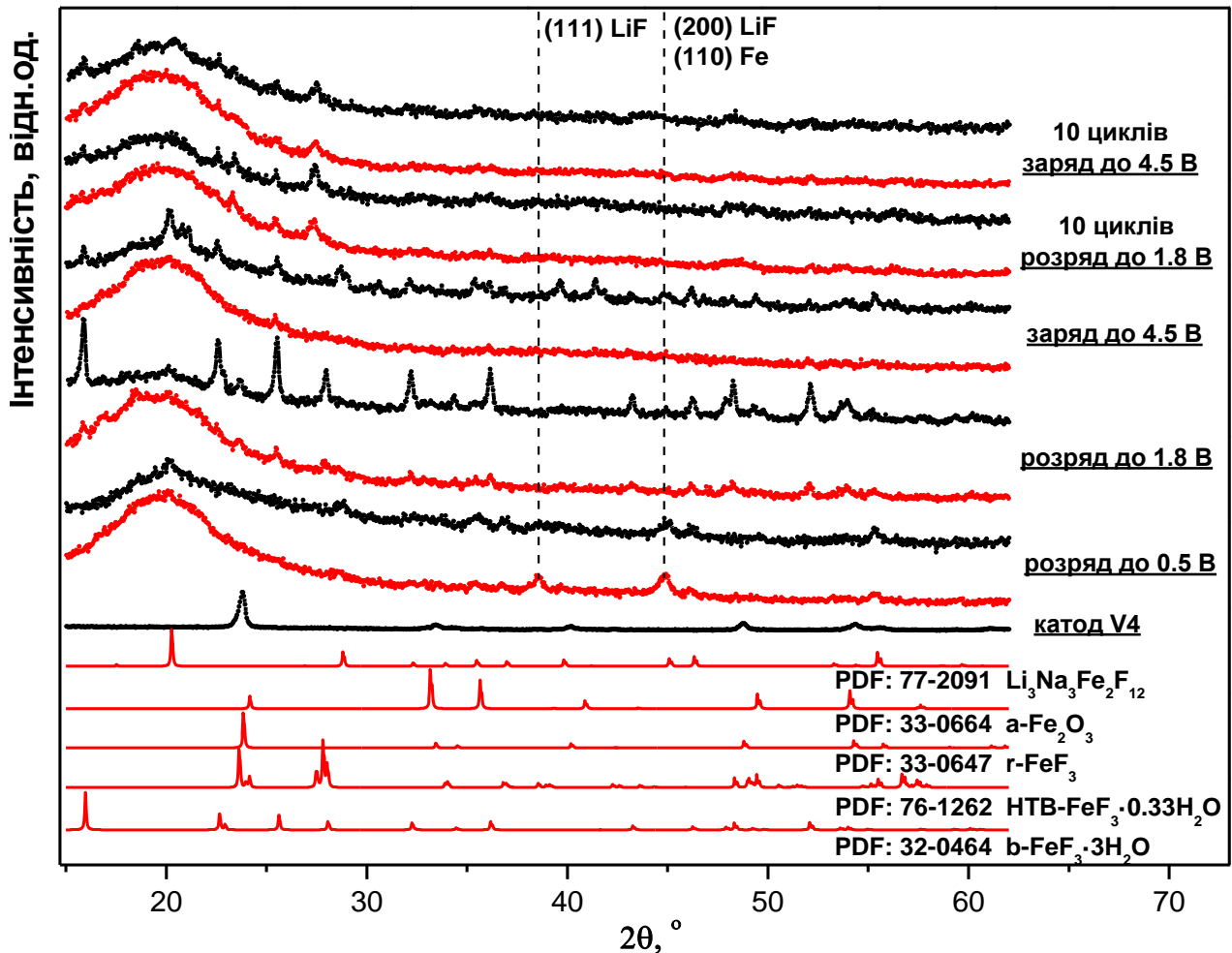


Рис. 4.13. Дифрактограми катодів на основі матеріалу V4 (червона – інтеркальована сторона, чорна – сторона контакту) та еталонні дифрактограми гідратованих і безводних форм трифториду заліза, а також гематиту.

Присутність сорбованої води в катодах на основі матеріалу V4 очевидно також зумовлена способом його отримання, який передбачав відсутність витримки при досягненні заданої температури, та відмінною від інших матеріалів морфологією (рис. 3.19, г), яка вказує на губчасту структуру матеріалу, що підвищує його сорбційні властивості [109].

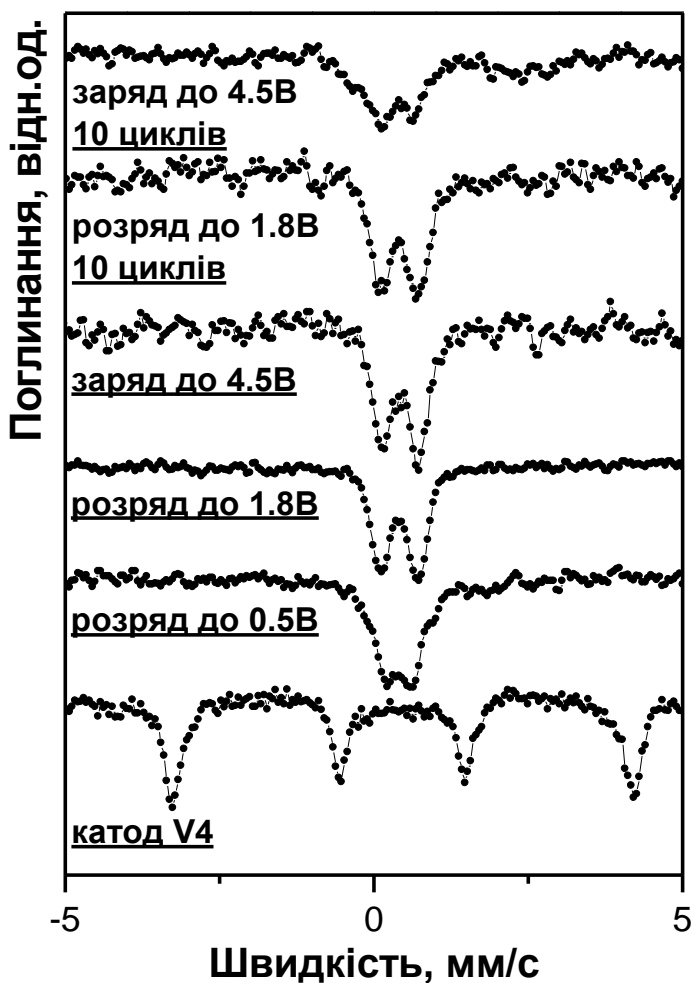


Рис. 4.14. Месбауерівські спектри катоду на основі зразка V4 до та після інтеркаляції при повному розряді в межах 4,5 – 0,5 В, а також при циклюванні в діапазоні 1,8 – 4,5 В на 1 та 10 циклах.

Як і при рентгенофазових дослідженнях усіх попередніх інтеркальованих катодів, спостерігається значна аморфізація вихідного матеріалу, на що також вказують результати месбауерівської спектроскопії (рис. 4.14), а саме розвпорядкування магнітної структури, та фіксуються сліди фази із гранатовою структурою. Однак, для даного випадку характерним є відсутність рефлексів фаз LiF і Fe^0 при циклюванні в діапазоні 1,8-4,5 В, що вказує на одностадійний характер електрохімічної реакції. Їх наявність фіксується лише при розряді ЛДС до 0,5 В.

4.2.5. Катод на основі матеріалу S3.

Висновки про перебіг розряду можна зробити на основі аналізу змін магнітної мікроструктури катодного матеріалу при різному вмісті інтеркальованих іонів Li^+ . Значення ступенів впровадження x при яких було отримано месбауерівські спектри катоду рівні, відповідно, 0, 0,3; 0,6; 0,8 та 1,35 (рис. 4.15).

Для катодного матеріалу після контакту з електролітом відносний вміст Fe^{2+} зменшується до 9 %, що можна інтерпретувати наступним чином. Сіль LiBF_4 сольватує в розчині γ -бутирилактону (ГБЛ) з утворенням комплексів $[\text{Li}(\text{ГБЛ})_2]^+$ чи $[\text{Li}(\text{ГБЛ})_3]^+$, де ГБЛ- молекула $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$. При формуванні границі розділу катод / електроліт стає можливим як перехід електрона в електроліт з нейтралізацією таких комплексів, так і зворотній процес з встановлення динамічної рівноваги. Виявлено, що вміст Fe^{2+} лінійно зростає з ростом ступеня впровадження x до його значення 0,8, після чого характер залежності змінюється (рис. 4.16).

Ріст ступеня впровадження не впливає на компоновку месбауерівських спектрів – для всіх випадків характерними є наявність двох нееквівалентних позицій Fe^{3+} та однієї Fe^{2+} .

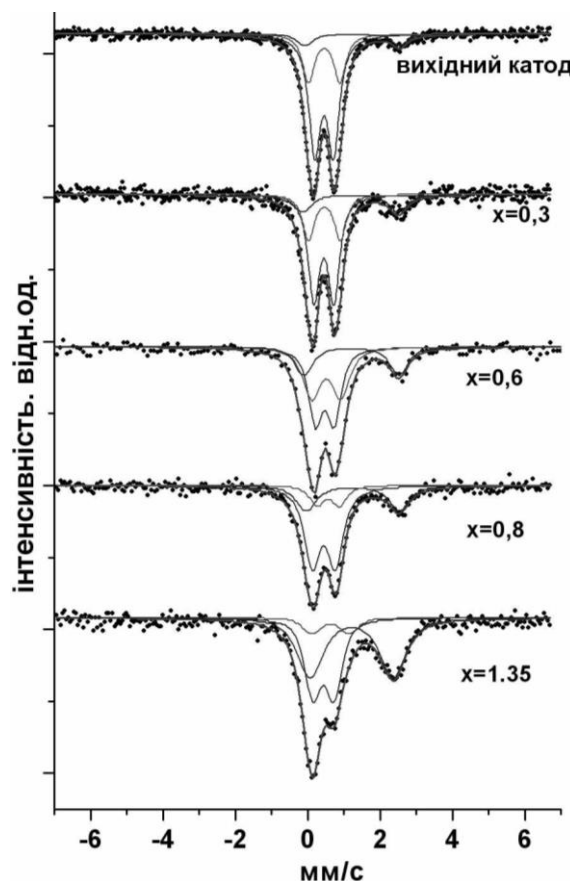


Рис. 4.15. Месбауерівські спектри катоду на основі зразка S3, отримані при різних значеннях ступеня впровадження іонів Li^+ .

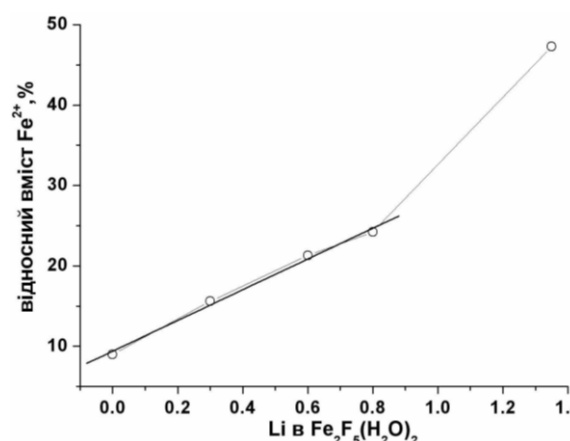


Рис. 4.16. Зміни відносного вмісту Fe^{2+} в катодному матеріалі на основі S3 при інтеркаляції.

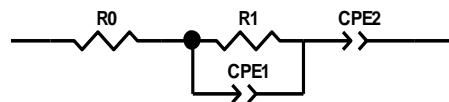
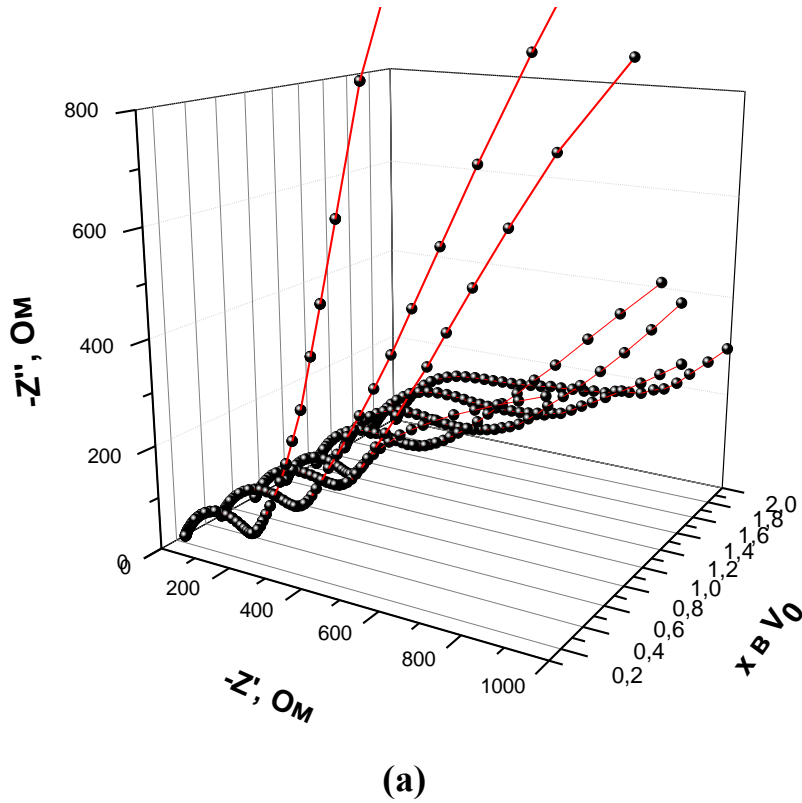
4.3. Імпедансні дослідження ЛДС з катодами на основі фторидів заліза.

Стадійний характер впровадження йонів літію Li^+ в катодний матеріал чітко простежується і під час аналізу результатів імпедансно-спектроскопічних досліджень. Етапність відображається характерним виглядом залежностей Z' - Z'' для різних діапазонів значень ступеня впровадження та компонентним складом еквівалентної електричної схеми (ЕЕС). Числові параметри елементів ЕЕС та характер їх композиції відображають наявність та властивості реальних компонент в електрохімічній системі. На діаграмах Найквіста, отриманих (з покрововим ступенем інтеркаляції 0,25 x) для ЛДС з катодною композицією на основі (100%) $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (зразок V0) (рис. 4.17, а), простежується ряд етапів, кожен з яких відповідає домінуванню в системі процесу певного типу.

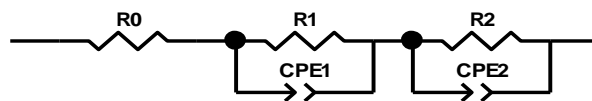
За виглядом виміряні годографи в усьому розрядному діапазоні подібні і складаються з високочастотної дуги, що пов'язана із передачею заряду іонами Li^+ в процесі інтеркаляції, та низькочастотної прямої, яка проходить під близьким до 45° кутом, що відображає існування напівнескінченної дифузії (рис. 4.17, а) в матрицю катоду. При досягненні значення накопиченого заряду 0,75 x починається невелика трансформація спектрів з наростанням півкола у високочастотній області, а низькочастотна пряма стає частиною чітко вираженої дуги, що свідчить про збільшення реактивної складової опору матеріалу катоду спричиненого частковим блокуванням структурних вакансій проінтеркальованих іонами Li^+ . Розміри годографа на комплексній площині дещо збільшуються при зростанні ступеня впровадження, що пов'язується із збільшення вмісту літію у структурі матеріалу $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Основний критерій при виборі ЕЕС – завершений фізичний зміст усіх складових елементів за умови оптимальної апроксимації експериментальних годографів імпедансу на всіх стадіях процесу розряду ЛДС. ЕЕС яка використовувалася в роботі [81] для моделювання отриманих годограм, не виявила себе ефективною при фітінгу експериментально отриманих кривих Найквіста для ЛДС з катодом на основі $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Причиною дещо утрудненого механізму ЕЕС при наближенні імпедансних спектрів (рис 4.17, б)

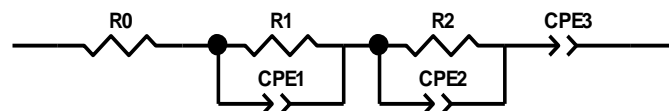
є наявність в структурі, як кристалічно зв'язаної так і фізично адсорбованої H_2O , що зменшує якість питомої ємності $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, оскільки гідратаційна вода не залучена в електрохімічну реакцію між FeF_3 і Li^+ .



(1)



(2)



(3)

(б)

Рис. 4.17. Діаграми Найквіста отримані для ЛДС з катодом на основі матеріалу V0 (а) та відповідні ЕЕС, що моделюють процес електрохімічного впровадження йонів літію Li^+ (б) (для $0,25 \leq x \leq 0,75$ (1), $x=1$ (2) та $1,25 \leq x \leq 2$ (3)).

Перша стадія впровадження ($0,25 \leq x \leq 0,75$) включала в себе послідовно з'єднані елементи: R_0 (опір електроліту та підвідних контактів), який змінюється мало впродовж всіх етапів процесу розряду ЛДС і лежить в межах 4,8-6,1 Ом, що пов'язано з поступовим зменшенням концентрації Li^+ і свідчить про рівноважний стан системи катод/електроліт/анод; ланку R1-CPE1, яка відноситься до опору перенесення заряду та ємності ПЕШ відповідно; елемент CPE2 значення показника якого CPE2-P поступово спадають від 0,7 до 0,5 із ростом ступеня впровадження іонів Li^+ , що свідчить про поступову зміну фізичного змісту даного елемента з частотно-розподіленої ємності ПЕШ до чистого елемента Варбурга (при CPE2-P=0,5), який відповідає за дифузію іонів літію в катодному матеріалі V0 (рис. 4.17, б, 1). Використання елемента постійної фази CPE2 спричинено потребою реалізації максимальної гнучкості теоретичного розрахунку імпедансного відгуку системи, для якої, згідно даних РФА, характерною є аморфізація матеріалу катоду в процесі інтеркаляції, що викликає фазову і, відповідно, електричну негомогенність у просторі частот. Значення опору стадії перенесення заряду R1 в даному діапазоні x зростає від 207 до 246 Ом при збільшенні ступеня інтеркаляції, а величина показника CPE1-P залишається рівною $\approx 0,7$, що свідчить про псевдоємнісний характер елемента CPE1 і є характерним для систем із складною морфологією (прояв фрактальних властивостей).

При зростанні ступеня впровадження до $x=1$ збільшується півколо у високочастотній області, що викликало потребу введення в ЕЕС додаткової ланки R2-CPE2 (рис. 4.17, б, 2) і передбачає формування у системі негомогенних локальних об'ємів, яким притаманна власна провідність і характерна часова стала $\tau_2=R_2 \cdot C_2$. Подальший ріст параметра $1,25 \leq x \leq 2$ спричиняє збільшення радіуса півкола з одночасним розмиттям зони переходу між високо- та низькочастотною областями, дещо відмінний вигляд ЕЕС декларовано в роботі [114]. Моделювання спектрів імпедансу для даного діапазону проводилось відповідно до ЕЕС представленої на рис. 4.17, б, 3. При цьому спостерігається зростання значень опорів стадії переносу заряду обидвох ланок R-CPE відповідно для R1 до 425 Ом та для R2 від 260 до 330 Ом, що пов'язано

із формуванням шарів фази LiF на поверхні часток основної фази в результаті перебігу 2 етапу електрохімічної реакції

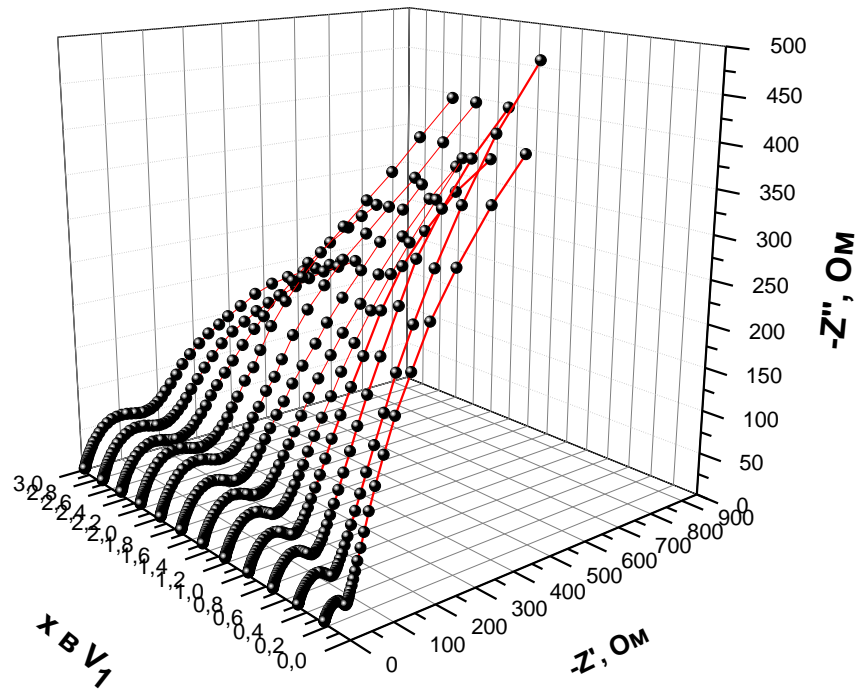


Для даного діапазону показники використаних елементів СРЕ залишаються відповідно рівними $\text{СРЕ1-}P \approx 0,6$ та $\text{СРЕ2-}P \approx 0,7$ і характеризують два типи просторово послідовних компонентів електрохімічної системи з частотно-розподіленими ємностями ПЕШ. Параметр $\text{СРЕ3-}P$, який рівний $\approx 0,5$, відповідає імпедансу Варбурга і моделює дифузію іонів літію на кінцевих стадіях інтеркаляційного впровадження.

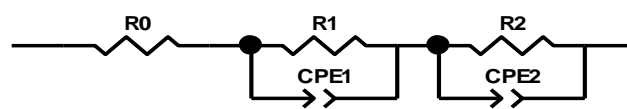
Фізичний зміст додаткової ланки R2-СРЕ2 найбільш ймовірно слід трактувати наступним чином: при інтеркаляції відбувається поступова аморфізація основної фази катоду – тригідрату трифториду заліза – з поступовим вивільненням гідратованої води та утворенням літійованих фторидів заліза та аморфної фази FeF_3 , яка являє собою тримірну просторову сітку об'єднаних вершинами координаційних октаедрів $[\text{FeF}_6]$ і відповідає даній R-СРЕ ланці з характерними значеннями провідності та часової сталої. Підключення даної ланки на більш пізніх етапах інтеркаляції ($1 \leq x \leq 2$) є свідченням структурної стабільності фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Вивільнена гідратована вода в даному випадку може зумовлювати утворення фаз типу LiOH та Li_2O , які спричинятимуть зростання опору стадії переносу заряду електрохімічної системи, однак, згідно результатів РФА інших гідратованих форм фториду заліза, літійованих оксидних фаз у відпрацьованих катодах виявлено не було.

Дещо відмінну ситуацію спостерігаємо на діаграмах Найквіста отриманих для електрохімічних систем з катодами на основі (100%) НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (зразок V1) (рис 4.18, а). На всьому досліджуваному діапазоні простежується ріст півкола у високочастотній області, що відповідає збільшенню опору приповерхневого шару матеріалу і пов'язується з накопиченням іонів Li^+ на поверхні часток матеріалу. Вклад у зростання опору чинитиме також і формування на електродах в процесі розряду ЛДС подвійного електричного шару з йонним типом провідності. В даному випадку для опису імпедансного відгуку електрохімічної системи на всьому діапазоні ступенів впровадження

іонів літію використано наступну модель (рис 4.18, б), а саме послідовно підключені: електролітичний опір R_0 , який, як і у попередньому випадку, має тенденцію до незначного росту в межах 4,2-6,3 Ом, та дві ланки R-CPE, які відповідають за електрохімічну поведінку основної фази НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ та супутніх фаз впровадження, відповідні профілі імпедансних спектрів



(a)



(б)

Рис. 4.18. Діаграми Найквіста отримані для ЛДС з катодом на основі матеріалу V1 (а) та відповідна ЕЕС, що моделює процес електрохімічного впровадження йонів літію Li^+ (б) (для $0,25 \leq x \leq 3,0$).

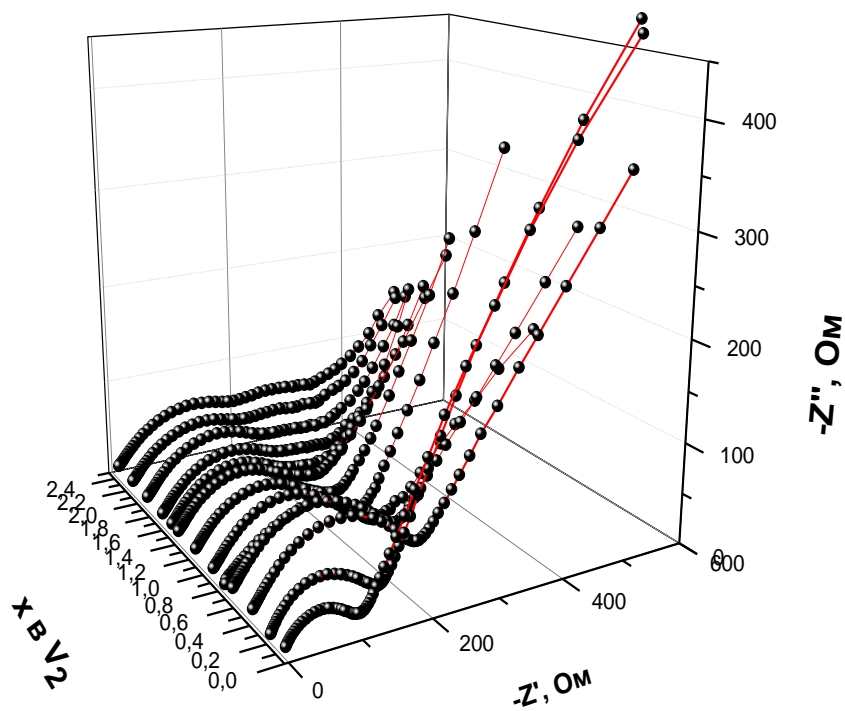
фіксувалися рядом авторів [115], [116].

Необхідність введення другої R-CPE ланки вже на початкових етапах інтеркаляції зумовлена внаслідок аморфізації основної фази утворенням, згідно даних РФА (рис. 4.7) та месбауерівської спектроскопії (рис. 4.8), додаткових

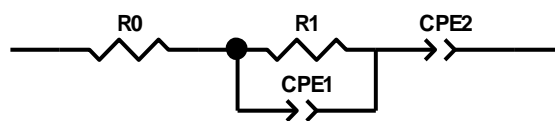
фаз – $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$. При цьому елемент CPE2 , значення показника якого CPE2-P поступово спадають від 0,7 до 0,5 із ростом ступеня впровадження іонів Li^+ , поступово змінює фізичний зміст з частотно-розподіленої ємності ПЕШ до чистого елемента Варбурга (при $\text{CPE2-P}=0,5$), який відповідає за дифузію йонів літію в матрицю основної фази катодного матеріалу. Елемент CPE1 являє собою частотно-розподілену ємність ($\text{CPE1-P} \approx 0,7$), що в нашому випадку характеризує неомогенні локальні області аморфізованого матеріалу із зародками вищезгаданих додаткових фаз. Опір стадії переносу заряду для основної фази на початковій стадії інтеркаляції становить 51 Ом.

Для пояснення зафіксованих результатів нами запропоновано наступну модель: на початкових етапах впровадження іонів літію відбувається швидка аморфізація інтеркальованої сторони катоду і, як наслідок, міграція вивільнених молекул гідратованої води до контактної сторони катоду, що зумовлює, згідно даних РФА (рис. 4.7), зворотнє фазове перетворення $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O} \rightarrow \beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а також створює передумови для рідкофазного синтезу сполуки з гранатовою структурою $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ на більш пізніх етапах інтеркаляції. Для реалізації даної моделі необхідна наявність в матеріалі додаткової кількості сорбованої води, що забезпечується, як вже згадувалось у розділі 4.2.1, низькою температурою відпалу досліджуваного зразка та малою тривалістю витримки при заданій температурі.

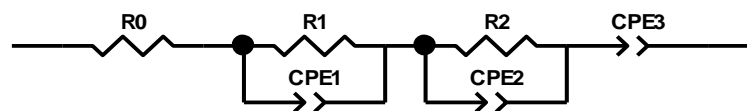
Під час аналізу результатів імпедансно-спектроскопічних досліджень ЛДС з катодом на основі нанокомпозитного матеріалу V2 ($\gamma\text{-FeF}_3$ (СП) та $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$) (рис. 4.19, а) було використано ЕЕС представлені на рис. 4.19, б. Залежність $Z'(-Z'')$ в даному випадку складається з високочастотного півкола та низькочастотної лінійної ділянки, яка проходить під кутом близьким до 45° , що відображає існування напівнескінченної дифузії в матрицю катоду. З ростом параметра x радіус півкола спочатку збільшується з одночасним розмиттям зони переходу між високо- та низькочастотною областями, а при $x \geq 2$ на діаграмі Найквіста чітко фіксуються два окремі півкола з відповідними радіусами (рис. 4.19, а).



(a)



(1)



(2)

(б)

Рис. 4.19. Діаграми Найквіста отримані для ЛДС з катодом на основі матеріалу V2 (а) та відповідні ЕЕС, що моделюють процес електрохімічного впровадження іонів літію Li^+ (б) (для $0,25 \leq x \leq 2$ (1) та $2 \leq x \leq 2,5$ (2)).

Для опису роботи ЛДС на основі композитного матеріалу V2 нами висунуто наступне припущення: на початкових етапах інтеркаляції внаслідок присутності в матеріалі фізично сорбованої води відбувається стимульоване процесом електрохімічного впровадження іонів літію фазове перетворення наявної кількості (60%) безводного фториду заліза у його гідратовану форму

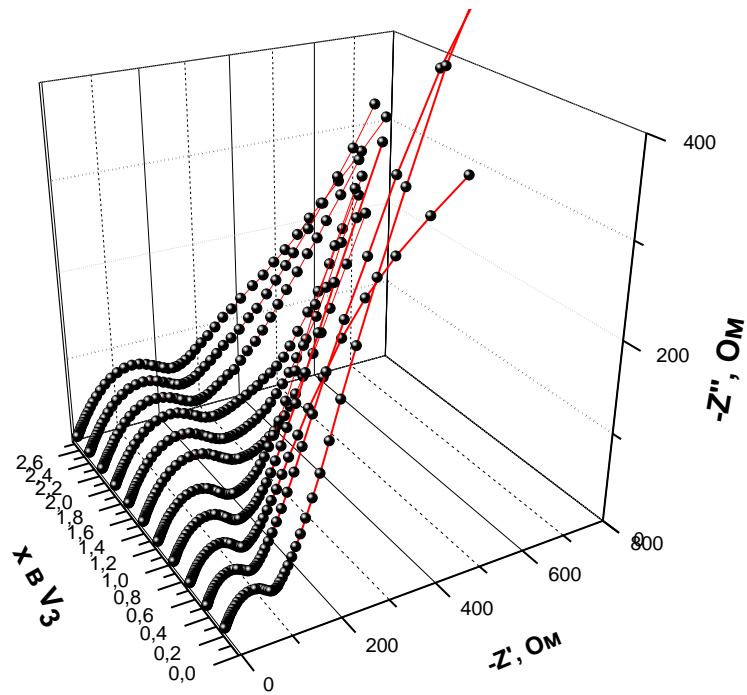
НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$), в результаті чого формується практично монофазний матеріал. Дане припущення підтверджують результати месбауерівської спектроскопії відпрацьованих катодів сформованих на основі зразка V2 (рис. 4.10), згідно яких зафіксовано значення месбауерівських параметрів характерні для гідратованих форм трифторидів заліза ($I_s=0,42$ мм/с, $Q_s=0,60$ мм/с). На користь даного припущення свідчить також схожий характерний вигляд розрядних кривих зразків V1 (монофазний 100% НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$) та V2 при повному розряді до 0,5 В (рис. 4.1) та відповідна динаміка їх зміни при циклюванні в діапазоні 1,8 – 4,5 В (рис. 4.2), однак для зразка V2 значення основних електрохімічних характеристик (величина питомої ємності та питомі енергетичні параметри) є порівняно нижчими (рис. 4.5-6).

В результаті чого електрохімічна поведінка ЛДС з катодом на основі композитного матеріалу V2 на наступних етапах інтеркаляції є аналогічною як і для зразка V1. В даному випадку, згідно даних РФА (рис. 4.9), також має місце утворення незначної кількості додаткової фази із гранатовою структурою $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$.

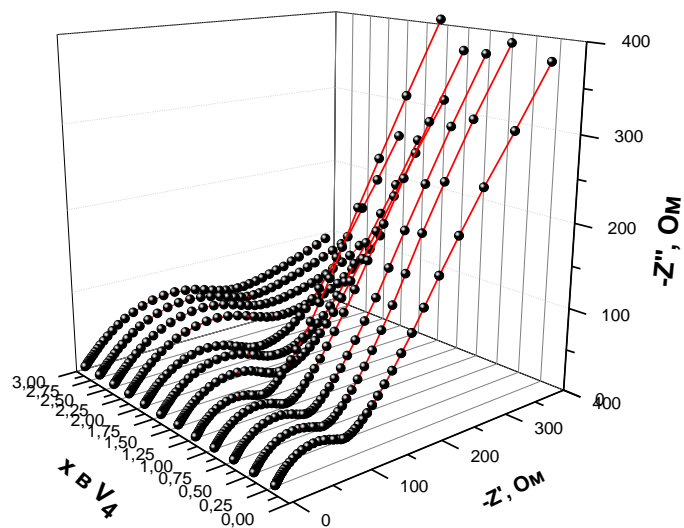
На рис. 4.20. а, б представлено діаграми Найквіста електрохімічних систем з катодами на основі матеріалів V3 та V4, які є близькими за своїм складом. Основною фазою даних матеріалів є ультрадисперсний безводний фторид заліза ромбоєдричної модифікації, а вміст домішкової фази гематиту становить 22% та 18% відповідно для зразків V3 та V4.

Однак, як уже згадувалось в розділі 3.8, морфологія зразка V4 є нетиповою для решту зразків досліджуваної системи V0-V3 і в даному випадку характерним є наявність губчастої структури, що утворюється в результаті інтенсивної дегідратації при безперервному нагріві з швидкістю $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ до досягнення 450°C .

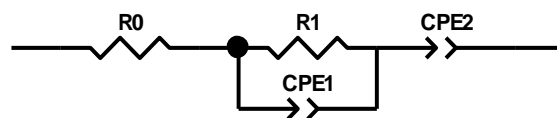
Для аналізу імпедансних спектрів ЛДС з катодами на основі нанокомпозитів V3 та V4 було використано ЕЕС, яка представлена на рис. 4.20, в. складається із послідовно з'єднаних електролітичного опору R_0 , ланки R1-CPE1 та елементу CPE2.



(a)



(б)



(в)

Рис. 4.20. Діаграми Найквіста отримані для ЛДС з катодами на основі матеріалів V3 (а) та V4 (б) і відповідна ЕЕС, що моделює процес електрохімічного впровадження йонів літію Li^+ (в).

Для обидвох електрохімічних систем зафіксовано ріст опору стадії перенесення заряду R_1 від 93 до 175 та 187 Ом відповідно для зразків V3 та V4 при збільшенні ступеня впровадження, що пов'язано із частковим блокуванням

транспортних каналів в результаті утворення на поверхні часток фази LiF. Значення показника CPE1-P двох тестованих систем в усьому досліджуваному діапазоні параметра x залишається рівним $\approx 0,65$ і вказує на те, що елемент CPE1 має зміст частотно-розподіленої ємності ПЕШ. При цьому фізичний зміст елемента CPE2 при рості ступеня впровадження для обидвох зразків поступово змінюється з частотно-розподіленої ємності (CPE2-P $\approx 0,59$) до резистивного елемента (CPE2-P $\approx 0,30$). Тобто параметри імпедансних спектрів катодів на основі нанокомпозитів V3 та V4 є в принципі дуже близькими незважаючи на відмінності морфології зразків та незначну різницю процентного вмісту домішкової фази гематиту, але практично однаковими при цьому значеннями питомої площі поверхні даних матеріалів. Однак, згідно проведених вище рентгеноструктурних та месбауерівських досліджень, в катоді на основі матеріалу V4 під час інтеркаляції має місце утворення фази тригідрату трифториду заліза, що вказує на наявність в зразку фізично сорбованої води і зумовлено, очевидно, застосованим методом отримання даного матеріалу, який не передбачав тривалу витримку при досягненні заданої температури терморозкладу. Таким чином, основні спостережувані нами відмінності в електрохімічній поведінці катодів на основі нанокомпозитів V3 та V4 полягають у швидшому наростанні опору стадії перенесення заряду для зразка V4, його порівняно нижчі питомі ємнісні та енергетичні показники та, відповідно, відмінний хід розрядних кривих.

Розраховані в результаті аналізу низькочастотних прямолінійних ділянок залежності $Z'(\omega^{-1/2})$ коефіцієнти дифузії літію для всієї системи зразків V0-V4 свідчать про перебіг в усіх випадках двох кінетичних процесів, що вказує на інтенсифікацію фарадеївських процесів на межі електрод/електроліт (рис. 4.21). Спостерігається різкий спад коефіцієнтів дифузії іонів літію D_1 і D_2 на початковому етапі інтеркаляції внаслідок їх накопичення на поверхні часток матеріалу для усіх досліджуваних зразків, що підтверджується зростанням для кожної із систем величини опору стадії перенесення заряду відповідних R-CPE ланок.

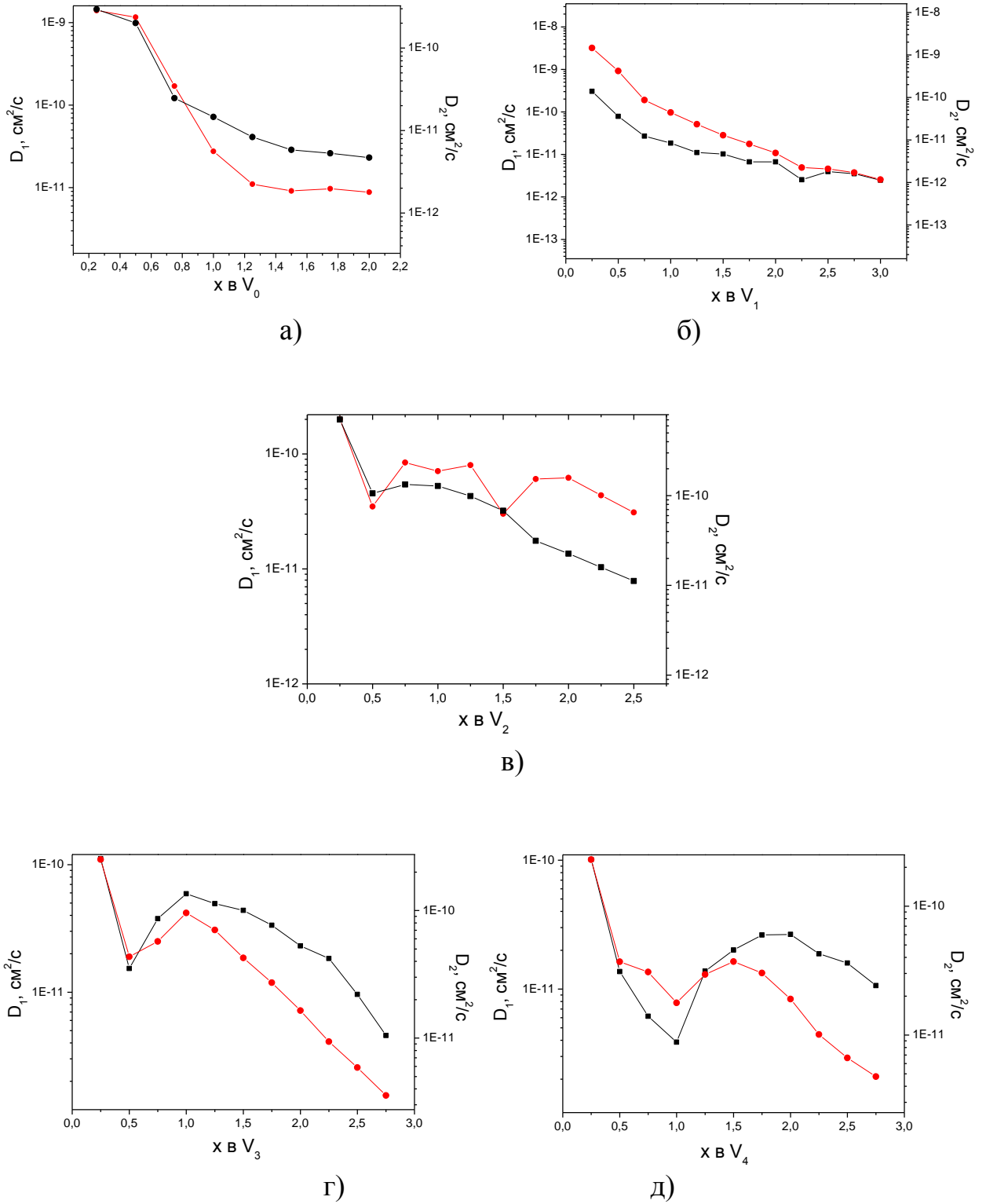


Рис. 4.21. Залежності коефіцієнтів дифузії для ЛДС на основі матеріалів V_0 а), V_1 б), V_2 в), V_3 г), V_4 д) від ступеня впровадження x .

При цьому для зразків V_2 - V_4 характерним є наявність локального мінімуму в околі $x=0,5-1$, що пояснюється наступним чином: після накопичення іонів літію на поверхні часток матеріалу відбувається руйнування “поверхневої

кірки” агломератів матеріалу і відкривається доступ до інтеркаляції окремих наночасток матеріалу.

Спостерігається локальне зростання коефіцієнтів дифузії D_1 і D_2 та їх наступне спадання з поступовим збільшенням різниці між їх абсолютними значеннями, що відповідає двом кінетичним процесам – дифузія в об’єм наночасток та дифузія в аморфізовану частину матеріалу. Зсув локального мінімуму від $x=0,5$ для зразка V2 до $x=1$ для зразка V4 логічно пояснюється вищими температурами отримання зразка V4, що й зумовлює спікання окремих часток матеріалу, і внаслідок цього більшу стійкість “поверхневої кірки” агломератів.

Хід дифузійних кривих для зразка V0 характеризується поступовим збільшенням різниці між абсолютними значеннями D_1 і D_2 , що відповідає дифузії в об’єм часток матеріалу та дифузії по міжзеренним границям. Відмінним є хід дифузійних кривих для зразка V1 для якого вже на початковому етапі спостерігається наявність двох паралельних кінетичних процесів з різними коефіцієнтами дифузії, що свідчить про добротні транспортні властивості даного матеріалу для іонів літію не зважаючи на існування і в даному випадку “поверхневої кірки” агломератів та його швидку аморфізацію на початку процесу інтеркаляції. Із збільшенням ступеня впровадження спостерігається поступове зменшення різниці між абсолютними значеннями коефіцієнтів дифузії D_1 і D_2 для даного зразка пов’язане із його повною аморфізацією в процесі інтеркаляції.

4.4. Потенціодинамічне циклювання ЛДС з катодами на основі фторидів заліза.

Для більш детального дослідження електрохімічної поведінки тестованих матеріалів та виявлення їх циклювальної здатності нами проведено потенціодинамічне циклювання ЛДС з катодами на їх основі в діапазоні 1,8 – 4,5 В з швидкістю сканування $4 \cdot 10^{-3}$ В та отримано відповідні циклічні вольтамперограми (ЦВА) (рис. 4.22-23).

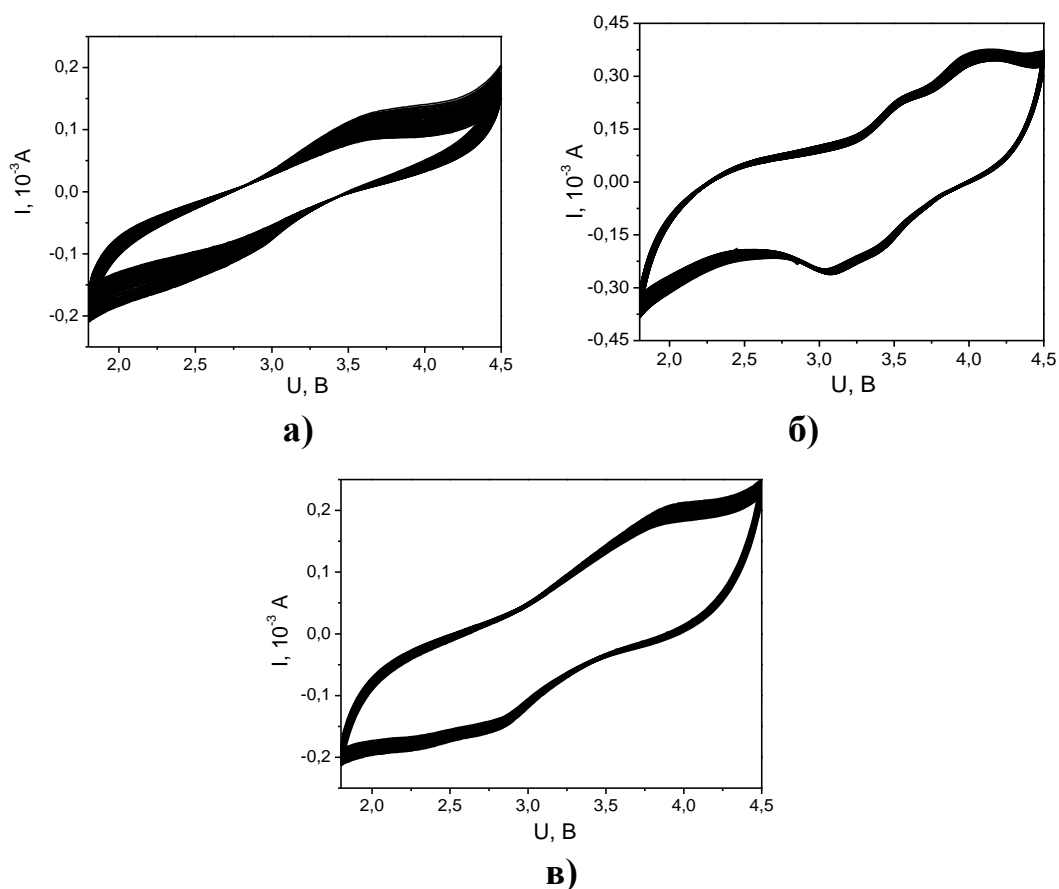


Рис.4.22. ЦВА криві отримані для ЛДС на основі матеріалів V0 (а), V1 (б), V2 (в)

(приведено 50 заряд/розрядних циклів, швидкість сканування $4 \cdot 10^{-3}$ В).

Для зразків V0 та V2 окисно/відновні піки не є чітко виражені, що не дозволяє однозначно трактувати результати експерименту, однак необхідно відмітити значну трансформацію ЦВА кривої зразка V0 під час циклювання із загальною тенденцією до зменшення інтенсивності піків, що вказує на деградацію та виснаження катодного матеріалу внаслідок перебігу електрохімічних процесів.

Значно кращою відтворюваністю характеризуються ЦВА отримані для зразків V1, V3 та V4. При цьому для даних зразків зафіксовано окисно/відновні піки відповідно при 3,1 і 4,0 В, 2,7 і 3,7 В та 2,9 і 3,8 В, що вказує на значний вплив поляризаційних ефектів при роботі ЛДС оскільки потенціальний інтервал в усіх трьох випадках складає $\Delta E \approx 0,9-1,0$ В [117], [118]. Очевидно зафіксований результат є основною причиною спостережуваного в розділі 4.1 емнісного згасання порядку $\approx 50\%$ для всієї досліджуваної системи зразків.

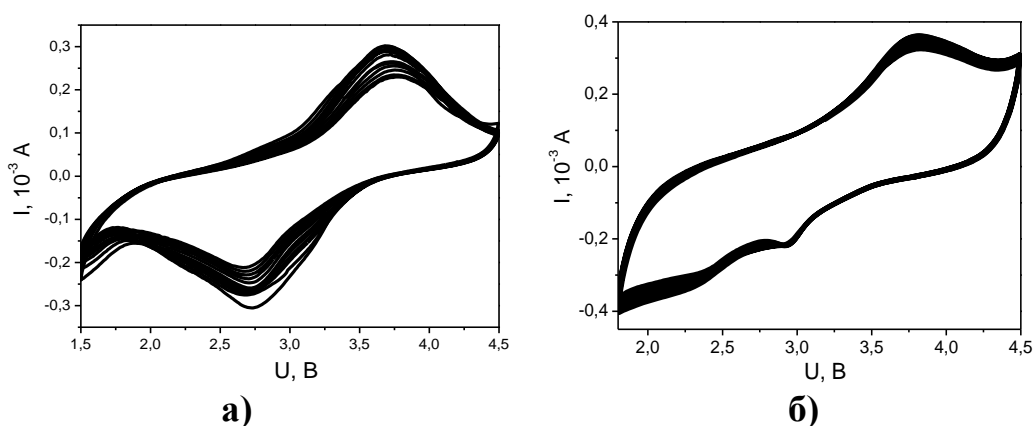


Рис.4.23. ЦВА криві отримані для ЛДС на основі матеріалів V0 (а), V1 (б), V2 (в)

(приведено 50 заряд/розрядних циклів, швидкість сканування $4 \cdot 10^{-3}$ В).

Додаткові осциляції, які є присутні на ЦВА кривих поряд із основними окисно/відновними піками, очевидно слід пов'язувати із зафіксованим нами утворенням додаткових фаз $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ підчас інтеркаляційного впровадження іонів літію в присутності фізично сорбованих молекул H_2O . Загалом вигляд ЦВА кривої зразка V3 (рис. 4.23) є типовим для ЛДС на основі трифторидів заліза, схожі ЦВА криві отримані рядом авторів [119], [120]. Порівнюючи ЦВА криві зразків V3 та V4 (рис. 4.23) можна стверджувати, що якогось значного впливу домішки фази гематиту на електрохімічні властивості даних систем не виявлено, оскільки не зафіксовано жодних схожих характерних окисно/відновних піків, які можна було б пов'язати із даною фазою, що вказує на близькі значення часових сталих інтеркаляційного процесу для основної та домішкової фаз.

Висновки IV розділу

В розділі розглянуто закономірності електрохімічної інтеркаляції іонів Li^+ в ультрадисперсні трифториди заліза з різним ступенем гідратації, наноккомпозити $\text{FeF}_3 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і системи змішаної валентності $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, досліджено енергетику і кінетику струмотворчих реакцій в ЛДС з катодами на їх основі та з'ясовано вплив інтеркаляційного впровадження на кристалічну та магнітну мікроструктури відповідних матеріалів. Зокрема встановлено:

1. При апробації досліджуваних зразків системи V0-V4 максимальну питому ємність при циклюванні в діапазоні 4,5-1,8 В при густині струму 0,1С демонструє зразок V1 (НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$). При цьому для всієї системи зразків спостерігається спад величини питомої ємності на 45-55 % впродовж 50 циклів заряду / розряду, пов'язаний з застосуванням нанорозмірних матеріалів, аморфізацією катодних композицій в процесі інтеркаляції та впливом поляризаційних ефектів.
2. Максимальні питомі енергетичні параметри демонструє зразок V1 як в діапазоні циклювання 1,8 – 4,5 В ($E_{\text{пит}} \approx 380 \text{ Вт} \cdot \text{год}/\text{кг}$, $P_{\text{пит}} \approx 62 \text{ Вт}/\text{кг}$) так і при першому розряді в межах 4,5 – 0,5 В ($E_{\text{пит}} \approx 1240 \text{ Вт} \cdot \text{год}/\text{кг}$, $P_{\text{пит}} \approx 32 \text{ Вт}/\text{кг}$). Однак, в той час як енергетичне згасання при циклюванні становить близько 50 % (рис. 4.6, а) питома потужність зменшується лише на $\approx 15\%$ (рис. 4.6, б).
3. При апробації сполуки $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (S3) в якості основи катодної композиції досягнуто значень питомої енергії та потужності 500 Дж/кг і 36 Вт/кг відповідно при розряді ЛДС в діапазоні 4,5-0,5 В та встановлено непридатність даного матеріалу до циклювання.
4. Підчас інтеркаляції в катодах на основі фторидів заліза за наявності в зразках фізично сорбованої води зафіксовано стимульоване процесом електрохімічного впровадження іонів літію утворення на початкових етапах гідратованих фаз фториду заліза з наступним формуванням вперше зафіксованої нами сполуки прогнозованого складу $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ з структурою типу гранату.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Уточнено кристалографічний базис структури $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, зокрема запропоновано нові значення координат іонів F^- та O^{2-} в позиціях (8g), що приводить до усунення спотворення координаційних октаедрів $[\text{FeF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, врахування впливу орієнтації молекул структурно-зв'язаної води, які належать екваторіальній площині, та забезпечення адекватної інтерпретації даних рентгеноструктурного аналізу.
2. Виявлено, що визначальними факторами впливу при термічному розкладі тригідрату трифториду заліза є склад атмосфери реакційного середовища, тривалість, стадійність, швидкість нагріву. Встановлено умови (температурний інтервал $145\text{-}150^\circ\text{C}$, атмосфера продуктів розкладу, час витримки – 2 год) фазового переходу між гідратованими формами трифторидів заліза $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$.
3. Встановлено, що повна дегідратація тригідрату трифториду заліза, незалежно від складу атмосфери відпалу, супроводжується формуванням зв'язків типу $\text{Fe} - \text{O}$ внаслідок перебігу пірогідролізу, що призводить до наявності в кінцевому продукті домішки фази гематиту.
4. Визначено діапазон розмірів частинок фази $\gamma\text{-FeF}_3$ в межах якого спостерігається фазовий перехід другого роду суперпарамагнітний стан – магніто-впорядкований стан.
5. Запропоновано спосіб отримання фторидів заліза змішаної валентності $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ методом сонохімічного синтезу.
6. При апробації нанокомпозитів гідратована форма / безводна форма FeF_3 та $\gamma\text{-FeF}_3$ / гематит в якості основи катодних композицій ЛДС досягнуто значень питомої енергії та потужності відповідно 350 Дж/кг та 58 Вт/кг при густині струму $0,1\text{С}$ за умови зменшення характеристик після 50 циклу заряду/розряду на близько 50% з наступною стабілізацією; показано придатність таких систем до застосування в якості електродного матеріалу вторинних джерел струму.

7. Зафіксовано утворення в інтеркальованих катодах на основі фторидів заліза не описаної в літературі фази із структурним впорядкуванням типу гранату прогнозованого складу $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$, ізоморфної до $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}$.
8. Вперше застосовано $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в якості основи катодної композиції, досягнуто значень питомої енергії та потужності 500 Дж/кг і 36 Вт/кг відповідно при розряді ЛДС в діапазоні 4,5-0,5 В та простежено зміни магнітної мікроструктури матеріалу в процесі розряду.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Surasani R. FeF_3 as a novel catalyst for the synthesis of polyhydroquinoline derivatives via unsymmetrical Hantzsch reaction / R. Surasani, D. Kalita, A.V. Dhanunjaya Rao. // *J fluorine Chem* – 2012. – V. 135. – P. 91-96.
2. Old Reagents, New Results: Aromatization of Hantzsch 1,4-Dihydropyridines with Manganese Dioxide and 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone / JJV Eynde, F. Delfosse, A. Mayence, [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1995. – V. 51, № 23. - P. 6511-6516.
3. Aluminium Fluoride as a Storage Matrix for Atomic Hydrogen / G. Schulz, R. Stober, J.A. Momand [et al.] // *Chem. Int. Ed.* – 2000. – V. 39, № 14. – P. 2516-2519.
4. Doris E. UV light induced photoreduction in phosphate and fluoride-phosphate glasses doped with Ni, Ta, Pb, and Ag^+ compounds / E. Doris // *Glass. Sei. Technol.* – 2004. – V. 77, № 5. – P. 239-248.
5. Schileo G. Recent developments in ceramic multiferroic composites based on core/shell and other heterostructures obtained by sol-gel routes / G. Schileo // *Prog. Solid State Chem.* – 2013. – V. 41. – P. 87-98.
6. Nanoparticles in photodynamic therapy: An emerging paradigm / D. K. Chatterjee, L. S. Fong, Y. Zhang [et al.] // *Adv Drug Deliver Rev* – 2008. – V. 60. – P. 1627-1637.
7. Conversion Reaction Mechanisms in Lithium Ion Batteries: Study of the Binary Metal Fluoride Electrodes / F. Wang, R. Robert, N. A. Chernova, [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. - P. 18828–18836.
8. Makimura Y. Pulsed laser deposited iron fluoride thin films for lithium-ion batteries / Y. Makimura, A. Rougier, J.M. Tarascon // *Appl Surf Sci.* – 2006. – V. 252. - P. 4587–4592.
9. Fabrication of FeF_3 Nanoflowers on CNT Branches and Their Application to High Power Lithium Rechargeable Batteries / S.W. Kim, D.H. Seo, H. Gwon, [et al.] // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 5260–5264.

10. FeF₃ microspheres anchored on reduced graphene oxide as a high performance cathode material for lithium ion batteries / H. Jung, H. Song, T. Kim, [et al.] // *Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 647. – P. 750-755.
11. First principles study on the structural, magnetic and electronic properties of Co-doped FeF₃ / Z. Yang, Y. Pei, X. Wang, [et al.] // *J. Comput. Theor. Nanosci.* – 2012 – V. 980. - P. 44-48.
12. Kim Y. Investigation of the change in the electronic properties of FeF₃ by the introduction of oxygen using a molecular orbital method / Y Kim, S Choi, S Kim. // *Int. J. Quantum Chem.* – 2014. – V. 114. – P. 340–344.
13. Greneche J. Electric field gradients in continuous random networks simulating amorphous fluoride FeF₃. / J. Greneche, F. Varret, J. Teille. // *J Phys-Paris* – 1988. – V. 49, № 2. - P. 243-248.
14. Dezsi I. Mossbauer and Thermoanalytical Studies of Ferric Fluoride Hydrates / I. Dezsi, P. J. Ouseph, P. M. Thomas // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1974. – V. 36. – P. 833-836.
15. Forsberg K. M. Crystallization of metal fluoride hydrates from mixed hydrofluoric and nitric acid solutions, Part I, Iron (III) and Chromium (III) / K. M. Forsberg, A. C. Rasmuson // *J Cryst Growth*. – 2010. - V. 312. – P. 2351–2357.
16. Leblanc M. Ordered magnetic frustration—V. Antiferromagnetic structure of the hexagonal bronzoid HTB- FeF₃; Comparison with the non frustrated rhombohedral form / M. Leblanc, R. De Pape, G. Ferey // *Solid State Commun.* – 1986. – V. 53, № 3. – P. 171-176.
17. One-shot versus stepwise gas–solid synthesis of iron trifluoride: investigation of pure molecular F₂ fluorination of chloride precursors / N. Louvain, A. Fakhry, P. Bonnet, [et al.] // *CristEndComm*. – 2013. - V. 15. – P. 3664-3671.
18. Leblanc M. Single crystal refinement of the structure of rhombohedral FeF₃ / M. Leblanc, J. Pannetier, G. Ferey // *Rev Chim Miner.* – 1985. – V. 22, №1. – P. 107-114.

19. Hexagonal tungsten bronze-type Fe III fluoride:(H₂O) 0.33 FeF₃; crystal structure, magnetic properties, dehydration to a new form of iron trifluoride / M. Leblanc, G. Ferey, P. Chevallier, [et al.] // J Solid State Chem – 1983. – V. 47. – P. 53-58.
20. Ferey G. Crystal structure of the ordered pyrochlore NH₄Fe^{II}Fe^{III}F₆ structural correlations with Fe₂F₅·2H₂O and its dehydration product Fe₂F₅H₂O. / G. Ferey, M. Leblanc, R. De Pape // J Solid State Chem – 1981. – V. 40. – P. 1-7.
21. Li L. Facile Solution Synthesis of α-FeF₃·3H₂O Nanowires and Their Conversion to α-Fe₂O₃ Nanowires for Photoelectrochemical Application / L. Li, Y. Yu, F. Meng // Nano Lett. – 2012. – V. 12. – P. 724 – 731.
22. Karraker D. G. Alpha - and beta - ferric fluoride trihydrate revisited: crystal structure and iron-57 Moessbauer spectra. / D. G. Karraker, P. K. Smith // Inorg Chem. – 1992. – V. 31, № 6. - P. 1118-1120.
23. Penfold B. R. The crystal structure of a disordered form of iron (II) fluoride tetrahydrate / B.R. Penfold, M.R. Taylor. // Acta Crystallogr. - 1960. – V. 13, № 11 – P. 953-956.
24. Teufer G. The crystal structure of-iron (III) trifluoride trihydrate, α-FeF₃·3H₂O. / G. Teufer // Acta Crystallogr. – 1964. - V. 17, №. 11. - P. 1480-1480.
25. Osterdahl K. M. Solubility of β-FeF₃·3H₂O in Mixtures of Nitric and Hydrofluoric Acid / K. M. Osterdahl, A. C. Rasmuson // J Chem Eng Data. – 2006. – V. 51, № 1. – P. 223 – 229.
26. Forsberg K. M. Crystallization of metal fluoride hydrates from mixed hydrofluoric and nitric acid solutions, Part I, Iron (III) and Chromium (III). / K. M. Forsberg, A. C. Rasmuson. - J Cryst Growth. – 2010. - V. 312, № 16. – P. 2351-2357.
27. Crouse P. L. A conversion electron Mössbauer spectroscopic study of iron fluoride hydrate surface layers at low glancing angles. / P. L. Crouse, C. M. Stander // J Phys Chem Solids – 1988. -V. 49, № 10. - P. 1145-1151.
28. Takuhiko S., T. Tominaga An NMR and Moessbauer spectroscopic study of mixed-valence iron fluoride heptahydrate and related compounds. / S. Takuhiko, T. Tominaga // B Chem Soc Jpn – 1975. - V. 48, № 11. - P. 3168-3170.

29. Gallagher K. J. Mixed-metal fluoride hydrates and their thermal-decomposition products: an investigation by X-ray, Mössbauer, and thermal analysis. / K. J. Gallagher, M. R. Ottaway // *J Chem Soc // Dalton Transactions* – 1977. - V. 22. - P. 2212-2219.
30. Crouse P. L. A conversion electron Mössbauer spectroscopic study of iron fluoride hydrate surface layers at low glancing angles. / P. L. Crouse, C. M. Stander. // *J Phys Chem Solids* – 1988. - V. 49, № 10. - P. 1145-1151.
31. Levinson L. M. Magnetic behaviour of FeF₃ close to the Curie temperature. / L. M. Levinson // *J Phys Chem Solids*. – 1968. - V. 29, № 8. – P. 1331-1336.
32. Resolving and Quantifying Nanoscaled Phases in Amorphous FeF₃ by Pair Distribution Function and Mössbauer Spectroscopy / D. Dambournet, M. Duttine, K. W. Chapman, [et al.] // *J Phys Chem-U.S.* – 2014. - V. 118, № 25. - P. 14039-14043.
33. Greneche J. M. Mössbauer effect studies of iron fluorides. / J. M. Greneche, F. Varret. // *Mössbauer spectroscopy applied to magnetism and materials science*. – New York, 1993. – 42 p.
34. Greneche J.M. Local structural order in disordered systems investigated by Mossbauer spectrometry / J.M. Greneche // *Jornal of Non – Crystalline Solids* – 2001. – V. 287. - P. 37-44.
35. Bertelsen U. Mössbauer Effect in FeF₃ / U. Bertelsen, J. M. Knudsen, H. Krogh // *Phys Status Solidi*. – 1967. - V. 22, № 1. – P. 59-64.
36. Wertheim G. K. Sublattice Magnetization in FeF₃ near the Critical Point / G. K. Wertheim, H. J. Guggenheim, D. N. Buchanan // *Phys Rev* – 1968. – V. 169. – №. 2. – P. 466-470.
37. Mossbauer investigation of hexagonal tungsten bronze type Fe^{III} fluorides: (H₂O)_{0.33}FeF₃ and anhydrous FeF₃ / Y. Calage, M. Leblanc, G. Ferey, [et al.] // *J. Phys. Magn. Matr.* – 1984. – V. 43. – P. 195-203.
38. Mossbauer Study of the New Pyrochlore Form of FeF₃ / Y. Calage, M. Zemirli, J. M. Greneche, [et al.] // *Journal of solid state chemistry* – 1987. - V. 69, № 2. – P. 197-201.

39. Tamine M. Magnetic frustration in infinite Heisenberg cubic ferrimagnets. / M. Tamine, J. M. Greneche // *Solid State Commun.* – 1996. - V. 98, № 1. - P. 69-72.
40. Greneche J. M. Mossbauer study of an amorphous iron III fluoride: $\text{FeF}_3 \cdot x\text{HF}$ ($0 \leq x \leq 1$). / J.M. Greneche, F. Varret // *Solid State Commun* – 1987. – V. 63, № 5. – P. 435-438.
41. Structural aspects of amorphous iron (III) fluorides / J. M. Grenechet, A Le Bail, M. Leblanc, [et al.] // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1988. - V. 21. – P. 1351-1361.
42. Ferey G. Amorphous FeF_3 : a non-crystalline magnet with antiferromagnetic interactions / G. Ferey, F. Varret, J. M. D Coey // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1979. – V. 12. – P. 531-537.
43. Guerault H. Mossbauer study of nanostructured iron fluoride powders / H. Guerault, M. Tamine, J. M. Greneche // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2000. – V. 12. - P. 9497-9505.
44. Guerault H. Microstructural modelling of nanostructured fluoride powders prepared by mechanical milling. / H. Guerault, J. M. Greneche. // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2000. – V. 12. – P. 4791-4798.
45. Structure of a mixed-valence iron fluoride, $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. / Hall, W., Kim, S., Zubieta, J., [et al] // *Inorganic Chemistry.* – 1977. – V. 16, № 8. – P. 1884-1887.
46. Jones Jr E. R. Ferrimagnetism in $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / E. R. Jones Jr, R. Dawson // *The Journal of Chemical Physics.* – 1978. – V. 69, № 7. – P. 3289-3291.
47. Walton E. G. Moessbauer and magnetic studies of a mixed-valence ferrimagnet, pentafluorodiiron (II, III) dihydrate. / E. G. Walton, D. B. Brown, H. Wong, W. M. Reiff // *Inorg Chem* – 1977. - V. 16, № 10.- P. 2425-2431.
48. Walton E. G. Spectroscopic and magnetic studies of a mixed-valence iron fluoride, $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. / Walton, E. G., Corvan, P. J., Brown, D. B., & Day, P. / *Inorg Chem* – 1976. – V. 15, № 7. - P. 1737-1739.
49. Dezsi I. Magnetic ordering in dimorphic phases of $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Magnetic and Mossbauer studies. / I. Dezsi, T. Pannaparayil, L. N. Mulay. // *Jpn J Appl Phys.* – V. 61, №8. – P. 4346-4348.

50. Imbert P. Etude par effet mossbauer des fluorures hydrates β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ET $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / P. Imbert, Y. Macheteau, F. Varret // 49 LE Journal de physique. – 1973. - Т. 34 - P. 49-55.
51. Коцюбинський В.О. Оксидні електродні матеріали літєвих джерел струму / В.О. Коцюбинський, В.Л. Челядин, В.В. Мокляк, К.Б. Остафійчук, Н.І. Нагірна, П.І. Колковський, А.Б. Груб'як // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 484–492.
52. Коцюбинський В.О. Отримання та структура нанокompозитного матеріалу $(1-x)\text{TiO}_2/x\text{Fe}_2\text{O}_3$ / В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, В.Л. Челядин, К.Б. Остафійчук, Н.І. Нагірна, П.І. Колковський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 3. – С. 618–624.
53. Poizot P. Nano-sized transition metal oxides as negative electrode / P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. // J.-Marie Tarascon. - 2000 - V. 407 - P. 496-499.
54. Structure and electrochemical performance of $\text{FeF}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ composite cathode material for lithium ion battery / W. Wua, Y. Wang, X. Wanga, [et al] // J Alloy Compd – 2009. – V. 486. - P. 93-96.
55. Forsberg K. M. Crystallization of metal fluoride hydrates from mixed hydrofluoric and nitric acid solutions, Part I, Iron (III) and Chromium (III) / K. M. Forsberg, A. C. Rasmuson. // J Cryst Growth – 2010. – V. 312. – P. 2351–2357.
56. Zhoua M. Mechanism on exothermic heat of FeF_3 cathode in Li-ion batteries / M. Zhoua, L. Zhao, A. Kitajou / J Power Sources – 2012. - V. 203. – P. 103-108.
57. Doe R. E. First-Principles Investigation of the Li-Fe-F Phase Diagram and Equilibrium and Nonequilibrium Conversion Reactions of Iron Fluorides with Lithium / R. E. Doe, K. A. Persson, Y. S. Meng, G. Ceder // Chem. Mater. – 2008. – V. 20, № 16. - P. 5274-5283.
58. Arai H. Cathode performance and voltage estimation of metal trihalides / H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J.-ichi Yamaki // J Power Sources – 1997. - V. 68 – P. 716-719.

59. Badway F. Carbon-Metal Fluoride Nanocomposites Structure and Electrochemistry of $\text{FeF}_3 : \text{C} / \text{F}$. Badway, N. Pereira, F. Cosandey, G. G. Amatucci // *J Electrochem So.* – 2003. - V. 150, № 9. – P. 1209-1218.
60. Yamakawa N. Identifying the Local Structures Formed during Lithiation of the Conversion Material, Iron Fluoride, in a Li Ion Battery: A Solid-State NMR, X-ray Diffraction, and Pair Distribution Function Analysis Study / N. Yamakawa, M. Jiang, B. Key, and C. P. Grey // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. - V. 131. - P. 10525–10536.
61. Makimura Y. Pulsed laser deposited iron fluoride thin films for lithium-ion batteries / Y. Makimura, Aline Rougier, J.-Marie Tarascon // *Applied Surface Science* – 2006. - V. 252. – P. 4587-4592.
62. Nishijima M. Cathode properties of metal trifluorides in Li and Na secondary batteries / M. Nishijima, I. D. Gocheva, S. Okada // *J Power Sources* – 2009. - V. 190. - P. 558-562.
63. Reversible Three-Electron Redox Behaviors of FeF_3 Nanocrystals as High-Capacity Cathode-Active Materials for Li-Ion Batteries / T. Li, L. Li, Yu L. Cao, [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 2010. - V. 114. - P. 3190-3195.
64. Коцюбинский В.О. Кинетика электрохимической интеркаляции Li^+ в синтезированный золь-гель методом анатаз / В.О. Коцюбинский, В.Л. Челядин, Р.В. Ильницький, И.Ф. Миронюк, В.В. Мокляк, П.И. Колковский // *Электрохимическая энергетика.* – 2011. – Т. 11, № 4. – С. 179-183.
65. Особливості інтеркаляції літієм вихідного та лазерно опроміненого нанодисперсного TiO_2 / Б.К. Остафійчук, Р.В. Ильницький, І.М. Будзуляк та ін. // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2004. – Т. 5, № 4. – С. 776-782.
66. Нанодисперсний діоксид титану допований іонами перехідних металів: синтез та властивості / В.О. Коцюбинський, І.Ф. Миронюк, В.В. Мокляк, В.Л. Челядин, В.М. Гунько, П.І. Колковський // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2012. – Т. 13, № 4. – С. 1001 – 1007.
67. Коцюбинский В.О. Гідратовані форми фториду заліза: синтез, магнітна мікроструктура та її зміни при інтеркаляції іонів літію Li^+ / В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, П.І. Колковський, В.Л. Челядин, А.Б. Груб'як, М.В. Ви-

- шиванюк, С.О. Юрі'єв, Аль-Саєді Абдул Халек Заміл // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011.– Т. 12, № 4. – С. 888-893.
68. Наноккомпозити α -Fe₂O₃ / γ -Fe₂O₃: синтез, кристалічна та магнітна мікроструктури, морфологія / В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, А.Б. Груб'як, П.І. Колковський, Аль-Саєді Абдул Халек Заміл // Журнал нано- та електронної фізики. – 2013 – Т. 5, № 1. – С. 1-8.
69. Low temperature mossbauer studies of supermagnetic nanocomposite γ -Fe₂O₃/ α -Fe₂O₃ / V.O. Kotsyubynsky, V.V. Moklyak, P.I. Kolkovsky, A.O. Kotsyubynsky, I.M. Fodchuk, V.L. Chelyadyn, A.B. Grubyak // NanoEuroMed Multifunctional Nanomaterials: Mediterranean - East Europe meeting. – Uzhgorod. – 2011. – P. 163-164.
70. Moklyak V.V. Preparation of nanoporous FeF₃·3H₂O as Cathode Materials for Rechargeable Lithium-ion Batteries / V.V. Moklyak, P.I.Kolkovskiy L.Z. Zbihley // XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. – Ivano-Frankivsk. – 2015. – № 15. – С. 193.
71. Kochervinskii V. V. Structure and properties of commercial fluoroplast films / V. V. Kochervinskii, V. A. Glukhov and B. V. Lokshin // Vysokomol. soyed. – 1987. - V. 29, № 9 - P. 1825-1831.
72. Метод мессбауэровского диамагнитного зонда в исследованиях границы раздела твердое тело-газ и протекающих на ней каталитических процессов / Н. И. Морозова, М. И. Афанасов, Р. А. Асташкин, [и др.] // вестн. моск, ун-та, сер.2, химия. – 2009. – Т. 50, № 5. – С. 317-327.
73. Белозерский Г.Н. Мессбауэровская спектроскопия как метод исследования поверхности. / Г.Н. Белозерский – М.: Энергоиздат, 1990. – 352 с.
74. Гольданский В.И. Химические применения мессбауэровской спектроскопии. / В. И. Гольданский – М. Мир, 1970. – 502 с.
75. Николаев В.И. Мессбауэровские исследования ферритов. / В.И. Николаев, В.С. Русаков. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 224 с.
76. Дженкок М. Химия поверхностей раздела фаз / М. Дженкок, Дж Парфнт. – М.: Мир, 1984. – 269 с.

77. Дубинин М. М. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции / М. М. Дубинин // Сборник трудов конференции по адсорбции, Москва, 19-22 апр. 1955 г. – М.: Изд-во МГУ, 1957. – С. 9-33.
78. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
79. Thomas Klassona K. Feasibility of dibromochloropropane (DBCP) and trichloroethylene (TCE) adsorption onto activated carbons made from nut shells of different almond varieties / K. Thomas Klassona, Craig. A. Ledbetter, Lynda H. Wartellea, Sarah E. Linglea // Industrial crops and products. – 2010. - № 31. - P. 261–265.
80. Джейкобс П. Поверхность твердых тел / П. Джейкобс, Ф. Томпкинс // Химия твердого состояния. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. – 125–166 с.
81. Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the FeF₃/C cathode for lithium-ion batteries / YL Shi, MF Shen, SD Xu, [et al] // Solid State Ionics – 2012. - V. 222–223. - P. 23–30.
82. Петров В. С. Принципы подбора катодных материалов для циркулируемых литиевых батарей / В. С. Петров, И. В. Кедринский, Е. В. Махонин // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33, № 9. – С. 1031–1040.
83. Стойнов З. Б. Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкин. – М.: Наука, 1991. – 336 с.
84. Naraayanan S. R. Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-titanium disulfide rechargeable cells / S. R. Naraayanan, D. H. Shen, S. Surampudi, A. J. Affid and G. Halpert // J. Electrochem. Soc. – 1993. – V. 140, № 7. – P. 1813-1842.
85. Егер Э. Методы измерения в электрохимии / Э. Егер, А. Залкынд – М. : Мир, 1977. – Т. 1. – 585 с.
86. Коровин Н. В. Электрохимическая интеркаляция в катодные материалы. Электродные потенциалы / Н. В. Коровин // Электрохимия. – 1988. – Т. 34, № 7. – С. 748 – 754.

87. A comparison among $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ and FeF_3 cathode materials for lithium ion batteries: Structural, electrochemical, and mechanism studies. / L. Liu, H. Guo, M. Zhou, [et al] // *J Power Sources* – 2013. - V. 238 –P. 501-515.
88. Колковський П.І. Електрохімічні властивості літій-іонних джерел струму на основі фториду заліза / П.І. Колковський, Б.К. Остафійчук, В.В. Мокляк // *Східно-європейський журнал передових технологій*. – 2012. – № 60. – С. 4-7.
89. Сташко Н.В. Дослідження процесу розряду літійового джерела струму з катодом на основі залізо-ітрієвого гранату / Н.В. Сташко, В.Д. Федорів, І.П. Яремій, В.В. Угорчук, П.І. Колковський // *Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка*. – 2014. – Т. 3, № 2. – С. 64-68.
90. Rudiger S. Non-aqueous sol–gel synthesis of nano-structured metal fluorides / S. Rudiger, Groß U., Kemnitz E. // *J fluorine chem.* – 2007. – Т. 128, № 4. – P. 353-368.
91. Раков Э. Г. Пирогидролиз неорганических фторидов. / Э. Г. Раков, В. В. Тесленко // *Энергоатомиздат* – 1987. – 146 с.
92. X-ray diffraction powder patterns / MC Morris, HF McMurdie, EH Evans, [et al] // *National bureau of standards*. – Washington, 1981. - 25 [18]. - (Digital Library).
93. Термоіндукований розклад гідратованого трифториду заліза в потоці аргону / В. В. Мокляк, В. О. Коцюбинський, П. І. Колковський, А. Б. Груб'як, Л. З. Збіглей // *Металлофізика и новейшие технологии*. – 2015. – Т. 37, № 3. – С. 355-365.
94. Dezsi I. Mossbauer and thermoanalytical studies of ferric fluoride hydrates. / I. Dezsi, P. J. Ouseph, P. M. Thomas // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1974. - V. 36. - P. 833-836.
95. Myung S. T. Iron trifluoride synthesized via evaporation method and its application to rechargeable lithium batteries. / Myung, S. T., Sakurada, S., Yashiro, H., Sun, Y. K. // *J power sources*. – 2013. - V. 223. – P. 1-8.

96. Study of local environment in a series of amorphous ferric fluorides. / M. Eibschutz, M. E. Lines, L. G. Van Uitert, [et al] // *Physical Review B*. - 1981 - V. 24, № 5. – P. 2343-2348.
97. Іваницький В. П. Мессбауэровская спектроскопия искусственных магнитоупорядоченных наночастиц / Іваницький В. П., Брик О. Б., Дудченко Н. О., Калініченко О. А. // *Мінералогічний журнал*. – 2012. – Т. 34, № 1. – С. 35-47.
98. Колковський П.І. Нанодисперсний фторид заліза: месбауерівська спектроскопія / П.І. Колковський, В.О. Коцюбинський, Б.К. Остафійчук, В.В. Мокляк, Л.М. Гуменюк / *Фізична інженерія поверхні*. – 2012. – Т. 13, № 4. – С. 94-97.
99. Thermal stability of FeF₃ cathode for Li-ion batteries / M. Zhoua, L. Zhao, T. Doi, [et al.] // *J power sources*. – 2010. – Т. 195, № 15. – P. 4952-4956.
100. Получение ультрадисперсных форм фторида железа и его гидратированных форм / П.И. Колковский, Б.К. Остафійчук, В.О. Коцюбинский, В.В. Мокляк, А.Б. Грубьяк, Л.М. Гуменюк // III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – 2012. – № 3. – С. 330-331.
101. Gallie D. ⁵⁷Fe Mossbauer investigation of local structures in mixed-valence Fe₂F₅ · 7(H₂O) and its aqueous oxidation products α and β-FeF₃ · 3H₂O / D. Gallie, R.H. Vogel B.J. Evans // *Journal De Physique* – 1980. – Т. 41. – P. 289-290.
102. Oudenhoven J. F. M. All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts / J.F.M. Oudenhoven, L. Baggetto, P.H.L. Notten. // *Adv. Energy Mater.* – 2011. - V. 1. – P. 10-33.
103. Composite FeF₃ · 3H₂O/C Cathode Material for Lithium Ion Battery. / C. Wu, , X. X. Li, F. Wu, [et al] / *Adv. Energy Mater.* – 2012. - V. 391. - P. 1090-1094.

104. Li B. Self-supported, binder-free 3D hierarchical iron fluoride flower-like array as high power cathode material for lithium batteries. / B. Li, Z. Cheng, N. Zhang, K. Sun // *Nano Energy* - 2014. –V. 4. - P. 7-13.
105. Iron fluoride with excellent cycle performance synthesized by solvothermal method as cathodes for lithium ion batteries. / J. Tan, L. Liu, H. Hu, [et al] // *J power sources*. - 2014. – V. 251. - P. 75-84.
106. Катодний матеріал на основі безводного фториду заліза / В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, П.І. Колковський, А.Б. Груб'як // *Матеріали XV відкритої науково-технічної конференції інститут телекомунікації, радіоелектроніки та електронної техніки з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем*. – 2012. – № 15. – С. 75.
107. Naka S. Synthesis of the fluoride garnets $\{Na_3\}(M_2^{3+})(Li_3)F_{12}$ (M= Al, Cr, Fe). / S. Naka, Y. Takeda, M. Sone, Y. Suwa // *Chemistry Letters*. – 1975. - V. 7. – P. 653-654.
108. Fe L-edge X-ray absorption spectroscopy determination of differential orbital covalency of siderophore model compounds: electronic structure contributions to high stability constants. / R. K. Hocking, S. DeBeer George, K. N. Raymond, [et al] // *J am chem soc*. - 2010. – V. 132, № 11. – P. 4006-4015.
109. Катодні матеріали літєвих джерел струму на основі дегідратованого фториду заліза / В.О. Коцюбинський, В.В. Мокляк, П.І. Колковський, А.Б. Груб'як, Р.В. Ільницький // *III-th International conference*. – 2012. – № 3. – С. 40.
110. Potential dependent EIS investigation of $FeF_3 \cdot 0.33H_2O/C$ nano-composite synthesized by one-step solid-state method / C. Chen, S. Chen, X. Xu, [et al] // *Springer Tr Mod Phys* – 2015 – V. 121. – P. 310–316.
111. Thermodynamics and Kinetics of the Li/ FeF_3 Reaction by Electrochemical Analysis / Ping Liu, John J. Vajo, John S. Wang, [et al] // *J. Phys. Chem. C* – 2012. – V. 116. – P. 6467-6473.
112. Excellent cycle performance of Co-doped FeF_3/C nanocomposite cathode material for lithium-ion batteries / L. Liu, M. Zhou, L. Yi, H. Guo, [et al] // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22 – P. 17539-17550.

113. Badway F. High-capacity reversible metal fluoride conversion materials as rechargeable positive electrodes for Li batteries. / F. Badway, F. Cosandey, N. Pereira, G. G. Amatucci J. Electrochem. soc. – 2003. – V. 150. – P. 13-18.
114. The preparation and characterization of iron fluorides polymorphs $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ and $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as cathode materials for lithium-ion batteries / C. Chen, X. Xu, S. Chen, [et al] // Mater res bull. – 2015. – V. 64. – P. 187-193.
115. One step solid state synthesis of $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ nano-composite as cathode material for lithium-ion batteries / X. Xu, S. Chen, M. Shui, [et al] // Ceram. Int. – 2014. – V. 40. – P. 3145-3148.
116. Li L. High-Capacity Lithium-Ion Battery Conversion Cathodes Based on Iron Fluoride Nanowires and Insights into the Conversion Mechanism / L. Li, F. Meng, S. Jin / Nano Lett. – 2012. – V. 12. – P. 6030-6037.
117. Iron Fluoride Hollow Porous Microspheres: Facile Solution-Phase Synthesis and Their Application for Li-Ion Battery Cathodes / J. Liu, W. Liu, S. Ji, [et al] // Chem. Eur. J. – 2014. – V. 20, № 19. P. 5815 – 5820.
118. In situ generated FeF_3 in homogeneous iron matrix toward high-performance cathode material for sodium-ion batteries / D. Ma, H. Wang, Y. Li, [et al] // Nano Energy – 2014. – V. 10. – P. 295-304.
119. A graphene loading heterogeneous hydrated forms iron based fluoride nanocomposite as novel and high-capacity cathode material for lithium/sodium ion batteries / Y. Shen, X. Wang, H. Hu, [et al] // J power sources – 2015. – V. 283. – P. 204-210.
120. Li C. Carbon Nanotube Wiring of Electrodes for High-Rate Lithium Batteries Using an Imidazolium-Based Ionic Liquid Precursor as Dispersant and Binder: A Case Study on Iron Fluoride Nanoparticles / C. Li, L. Gu, J. Tong, J. Maier // Am chem s. – 2011. – V. 5, № 4. – P. 2930-2938.