Інститут металофізики ім.Г.В.Курдюмова Національна академія наук України

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

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

МОКЛЯК ВОЛОДИМИР ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 538.9+544.6:[54-31+661.8...36]

ДИСЕРТАЦІЯ

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАСАДИ ФУНКЦІОНУВАННЯ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ НА ОСНОВІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ СПОЛУК ЗАЛІЗА

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело ______ В.В. Мокляк

Науковий консультант член-кореспондент НАН України, заслужений діяч науки і техніки України, доктор фізико-математичних наук, професор Остафійчук Богдан Костянтинович

Івано-Франківськ - 2019

АНОТАЦІЯ

Мокляк В.В. Фізико-хімічні засади функціонування літієвих джерел струму на основі наноструктурованих сполук заліза. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 «Фізика і хімія поверхні». – Інститут металофізики ім.Г.В.Курдюмова НАН України, ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 2019.

У дисертації досліджено закономірності формування наноструктурованих станів оксидів і фторидів заліза та розкрито механізми перебігу електрохімічних струмотворчих реакцій у літієвих джерелах струму (ЛДС) з катодами на їх основі. Було встановлено взаємозв'язки між умовами синтезу, структурно-фазовим станом і морфологічними характеристиками синтезованих матеріалів та експлуатаційними параметрами відповідних макетів літієвих джерел струму.

В роботі вперше запропоновано ефективний та низьковартісний спосіб формування мезопористої структури для метастабільної фази магеміту, який дозволяє отримати матеріал із значенням питомої площі поверхні до 164 м²/г та розподілом пор в діапазоні 2-7 нм, а розмір його наночастинок при цьому становить близько 7 нм. З'ясовано, що формування мезопористої структури реалізується шляхом паралельного перебігу процесів диспергування і спікання утворених при терморозкладі металорганічного ксерогелю наночастинок цієї фази за умови активного газовиділення. Ключовими факторами впливу на структурно-фазовий стан та морфологічні властивості кінцевого продукту є тип домінуючих гідрокомплексів цитрату заліза на етапі формування золю металорганіки, атмосфера і температурний режим висушування ксерогелю, його щільність та режим терморозкладу.

Встановлено механізми дегідратації кристалогідрату β-FeF₃·3H₂O в трьох атмосферах: на повітрі, в атмосфері продуктів розкладу та в потоці аргону. З'ясовано, що визначальний вплив на ступінь перекриття харак-

терних температурних діапазонів перебігу оборотних дегідратаційних фазових трансформацій β -FeF₃·3H₂O \leftrightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O \leftrightarrow *HTB*-FeF₃ \leftrightarrow *r*-FeF₃ чинять тип атмосфери дегідратації, температурний режим та морфологічні характеристики кристалогідрату. Контроль морфології матеріалів дозволяє ефективно впливати на транспорт молекул структурнозв'язаної води із зони перебігу дегідратаційних процесів. При цьому, вперше з'ясовано, що надлишковий парціальний тиск водяної пари при дегідратації β-FeF₃·3H₂O забезпечує стрибкоподібну фазову трансформацію β -FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O у вузькому діапазоні температур (145-150°C) внаслідок зменшення швидкості перебігу дегідратаційних процесів порівняно з іншими атмосферами відпалу. Також в роботі вперше представлено розроблену модель термоіндукованих структурних трансформацій кристалогідрату β-FeF₃·3H₂O з ламелярною морфологією, яка передбачає диспергування матеріалу при видаленні молекул структурнозв'язаної води із позицій (2b) та (8g), що призводить до формування макроблоків фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O з характерною зеренною морфологією типу "качана кукурудзи". Фінальна стадія дегідратації супроводжується подальшим розшаруванням цих кристалітів вздовж осі [001] та формуванням в результаті цього наноструктурованого стану дегідратованих фаз фторидів заліза, які є макропористими агломератами наночастинок із розмірами близько 20-30 нм.

Вирішено проблему однозначної ідентифікації кристалічної структури фази β -FeF₃·3H₂O методом Х-променевого структурно-фазового аналізу шляхом модифікації її кристалографічного базису для іонів F⁻ та O²⁻ в позиціях (8g) за умови надструктурного впорядкування молекул структурнозв'язаної води, які належать екваторіальній площині октаедрів [FeF₄(H₂O)₂]. При цьому встановлено, що при застосуванні запропонованого модифікованого кристалографічного базису усувається спотворення координаційних октаедрів [FeF₄(H₂O)₂] в результаті зміщення їх екваторіальної площини вздовж аксіальної осі і забезпечується адекватна інтерпретація експериментальних дифрактограм цього матеріалу. Здійснено аналіз впливу температурних та розмірних ефектів на перебіг фазового переходу "магнітовпорядкований стан – суперпарамагнітний стан" для матеріалу *r*-FeF₃. При цьому, вперше встановлено значення критичних розмірів наночастинок фази *r*-FeF₃ (D = 23-24 нм), які розділяють два стани цього матеріалу з різними типами магнітного впорядкування – суперпарамагнетизм, зумовлений монодоменною будовою цих наночастинок (за умови D < 23-24 нм) і, як результат, наявними тепловими осциляціями магнітного моменту, та магнітовпорядкований стан за умови відносно великих кристалітів.

В ході досліджень з'ясовано, що при застосуванні мезопористого магеміту в якості фарадеївського електроду гібридних електрохімічних систем за умови використання протонного електроліту домінуючими є процеси електростимульованої адсорбції / десорбції іонів калію та формування подвійного електричного шару на границі розділу електрод / електроліт при малій ймовірності перебігу окисно-відновних реакцій. Для цього матеріалу досягнуто максимальне значення питомої ємності 140 Ф/г в потенціальному вікні [-0,8 В; -0,1 В] з кулонівською ефективністю близько 90 % (30 циклів).

При тестуванні макетів ЛДС на основі наноструктурованих оксидів заліза найвищі значення питомої ємності 890 А·год/кг (розряд до 0,5 В) та ≈ 250 А·год/кг (діапазон циклювання 3,2-1,6 В) було отримано для матеріалу, який володіє оптимальними структурно-морфологічними характеристиками для ефективного перебігу оборотних струмотворчих процесів – максимально розвиненою мезопористою структурою та високим значенням дисперсності синтезованої системи. В роботі також встановлено, що зменшення розміру пор та підвищення ступеня дисперсності систем є основними факторами, які збільшують ймовірність блокування об'ємних шарів катоду продуктами електрохімічних процесів, що й призводить до швидкого падіння кулонівської ефективності ЛДС при циклюванні.

При апробації наноструктурованих фторидів заліза в якості катодів ЛДС максимальні значення питомої ємності 920 А·год/кг (розряд до 0,5 В) та ≈ 180 А·год/кг (діапазон циклювання 4,5-1,8 В) досягнуто для фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O з наявними гексагональними структурними каналами, що забезпечує ефективний транспорт іонів літію при інтеркаляційному впровадженні. Цей матеріал також демонструє максимальну величину кулонівської ефективності (54 % на 50-му циклі) при циклюванні, що забезпечується домінуванням інтеркаляційного процесу в об'ємних областях катоду за умови незначного вкладу від реакції конверсії.

В роботі встановлено, що для ЛДС на основі наноструктурованих оксидів та фторидів заліза паралельно із двостадійним струмотворчим механізмом має місце перебіг альтернативних процесів. Зокрема, вперше з'ясовано, що для мезопористого магеміту в діапазоні ступенів впровадження $x \le 0.4-0.5$ ат./форм.од. процес інтеркаляції має характер підпотенціального осадження іонів літію на межі розділу катод / електроліт з подальшою їх дифузією в приповерхневому шарі наночастинок товщиною близько 0,5 нм. У випадку трифторидів заліза вперше запропоновано альтернативний механізм перебігу струмотворчих процесів в ЛДС, який передбачає формування впровадження ймовірного інтеркаляційної фази складу $Li_6Fe_2F_{12}$ i3 структурою *Ia3d* ізоморфною до Li₃Na₃Fe₂F₁₂. Отримані результати також вказують на високу ймовірність оборотності цієї реакції, а також на придатність фази впровадження Li₆Fe₂F₁₂ для подальшої інтеркаляції іонів літію.

В ході досліджень з'ясовано, що для усіх синтезованих систем наноструктурованих зразків впродовж розряду ЛДС має місце перебіг двох паралельних кінетичних процесів, які відповідають перколяційній міжзеренній дифузії іонів Li⁺ з іммобілізацією на поверхні розділу катод / електроліт та їх подальшій дифузії вглиб кристалічної гратки. При цьому зафіксовано поступове плавне зменшення відповідних значень коефіцієнтів дифузії на 1-2 порядки на всьому досліджуваному діапазоні ступенів впровадження іонів літію. З ростом ступеня впровадження також зменшується різниця між значеннями коефіцієнтів дифузії цих кінетичних процесів, що вказує на руйнування макроблоків відповідних базових фаз катодів з подальшою аморфізацією їх структури.

В дисертації встановлено, що основною причиною деградації експлуатаційних характеристик ЛДС на основі досліджуваних наноструктурованих сполук заліза є інтеркаляційно-індукована аморфізація катодних матеріалів з блокуванням активних в плані інтеркаляційного струмоутворення об'ємних областей базових фаз. Для оксидів заліза цьому процесу також сприяють необоротні трансформації структури приповерхневих шарів наночастинок при відновленні іонів заліза в ході струмотворчих реакцій, а у випадку трифторидів заліза свій вклад також вносить накопичення залишкового вмісту фаз впровадження LiF та Fe⁰. При цьому початковий ступінь дисперсності матеріалів та їх морфологія є визначальними факторами впливу на швидкість перебігу процесу аморфізації катодних матеріалів.

В роботі вперше встановлено, що фаза гематиту в складі нанокомпозитів FeF₃ / α -Fe₂O₃ при невеликих значеннях ступеня впровадження іонів літію ($x \le 1$ ат./форм.од.) виступає в ролі структурностабілізуючого агента і є пасивною щодо перебігу струмотворчих процесів у відповідних ЛДС. При глибокому розряді до 0,5 В, а також при подальшому циклюванні зафіксовано її залучення до інтеркаляційного струмоутворення з наступною аморфізацією структури і зміною ступеня окислення іонів заліза із +3 до +2.

Результати роботи можуть бути використані в галузі електрохімічної енергетики для створення промислових прототипів високоефективних низьковартісних первинних (≈ 920 А·год/кг) та вторинних (≈ 250 А·год/кг) джерел живлення.

Ключові слова: оксид заліза, трифторид заліза, наноструктурований стан, мезопористий магеміт, суперпарамагнетизм, нанокомпозит, літієве джерело струму, електрохімія, інтеркаляція, фарадеївський процес, питома ємність.

ANNOTATION

Moklyak V. V. Physical and chemical principles of functioning of lithium power sources on the base of nanostructured iron compounds. – Manuscripts.

Thesis for the degree of Doctor of Science in Physics and Mathematics in the specialty 01.04.18 "Physics and Chemistry of the Surface". - G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2019.

In the thesis the regularities of iron oxides and fluorides nanostructured states formation are investigated and mechanisms of electrochemical currentforming reactions in lithium power sources (LPS) with cathodes on their basis are revealed. In particular, interconnections between the conditions of synthesis, the structural and phase state, the morphological characteristics of the synthesized materials and the operational parameters of the corresponding models of lithium power sources are established.

In the manuscript an effective and low-level technology for the formation of a mesoporous structure for the metastable phase of maghemite was proposed for the first time. It allows obtaining the material with a value of a specific surface area up to 164 m²/g and a pore distribution in the range of 2-7 nm. The size of the nanoparticles of this material is about 7 nm. Formation of the mesoporous structure is carried out as a result of the parallel dispersion and sintering of maghemite nanoparticles under the condition of active gas emission. Nanoparticles are formed during thermal decomposition of organometallic xerogel. The key factors influencing the structural and phase state and the morphological properties of the final product are the type of dominant iron citrate hydrocomplexes at the organometallic sol formation, the atmosphere and temperature of the xerogel drying, its density and the regimes of thermal decomposition.

The mechanisms of β -FeF₃·3H₂O crystalline hydride dehydration in the atmosphere of decomposition products and in the stream of argon are established. The type of atmosphere of dehydration, temperature regime and morphological characteristics of crystalline hydrate have the definitive influence on the degree of

overlapping of temperature ranges of the reversible dehydration β -FeF₃·3H₂O \leftrightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O \leftrightarrow *HTB*-FeF₃ \leftrightarrow *r*-FeF₃ phase transformations. The control of morphology allows to influence effectively on the transport of structural water from the zone of dehydration processes. For the first time it was found that excessive partial pressure of water vapor during dehydration of β -FeF₃·3H₂O provides phase transition β -FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O in a narrow range of temperatures (145-150°C) due to a decreasing of the dehydration rate. The model of thermoinduced structural transformations of β -FeF₃·3H₂O crystalline hydrate with lamellar morphology is presented for the first time. It involves dispersing of the material at removal of structurally coupled water from (2b) and (8g) crystallography positions which leads to formation of *HTB*-FeF₃·0,33H₂O phase macroblocks with a corn-like morphology. The final stage of dehydration is accompanied by subsequent bundle of crystallites along the axis [001]. As a result, the nanostructured state of the dehydrated phases of iron fluoride is formed. They are macroporous agglomerates of nanoparticles with sizes of about 20-30 nm.

The identification problems of the crystalline structure of β -FeF₃·3H₂O phase by X-ray structural-phase analysis was solved. The modification of its crystallographic basis for ions F⁻ and O²⁻ in (8g) positions was made. The condition for the superstructural ordering of structurally bound water molecules in the equatorial plane of [FeF₄(H₂O)₂] octahedra is taken into account. The using of modified crystallographic basis allow the distortion of [FeF₄(H₂O)₂] octahedra.

An analysis of the temperature changes and dimensional effects on the phase transition of the "magnetically ordered state - a superparamagnetic state" for r-FeF₃ material was made. For the first time the critical size (23-24 nm) of r-FeF₃ nanoparticles were determined. This dimensional limit divides two states of this material with different types of magnetic ordering - superparamagnetism and magneto-ordered state.

The processes of electrostimulated adsorption / desorption and the formation of a electric double layer at the interface of the electrode / electrolyte are dominant at the application of mesoporous maghemite as Faradaic electrode of

hybrid electrochemical systems (proton electrolyte). Probability of oxidationreduction reactions is small. For this material the maximum value of a specific capacity of 140 F/g in the potential window [-0.8 V; -0.1 V] with a Coulomb efficiency of about 90% was obtained.

The highest values of a specific capacity of 890 A h / kg (discharge up to 0.5 V) and ≈ 250 A h / kg (cycling range of 3.2-1.6 V) were obtained for model LPS with cathods based on the nanostructured iron oxides with developed mesoporous structure and the high value of the dispersion of the synthesized system. Decrease in the pore size and increase in the degree of system dispersion are the main factors that increase the probability of blocking the volumetric layers of the cathode by the products of electrochemical processes. This leads to a sharp decrease in the Coulomb efficiency of LPS during cycling.

At approbation of nanostructured iron fluorides as LPS cathodes, the maximum values of the specific capacitance of 920 A h/kg (discharge up to 0.5 V) and ≈ 180 A h/kg (cycling range 4.5-1.8 V) were obtained for the *HTB*-FeF₃·0,33H₂O phase with hexagonal channels. This ensures the efficient transport of lithium ions during intercalation. This material also shows the maximum value of Coulomb efficiency (54% on the 50th cycle) during cycling. This is ensured by the dominance of the intercalation process in the bulky cathode regions. The contribution from the conversion reaction is insignificant.

For LPS based on nanostructured iron oxides and fluorides there are alternative processes in parallel with the two-stage current-forming mechanism. It was first discovered that for mesoporous maghemite in the range of degrees of intercalation $x \le 0.4$ -0.5 the process of intercalation has the nature of potential substitution of lithium ions at the interface of the cathode / electrolyte. The process is accompanied by subsequent diffusion of lithium ions in the near-surface layer of nanoparticles of about 0.5 nm in thickness. In the case of iron trifluorides, for the first time, an alternative mechanism of current-forming processes in the LPS was proposed,that involves the formation of an intercalation phase of the injection of the probable composition of Li₆Fe₂F₁₂ with the structure of *Ia3d* that is isomorphic to $Li_3Na_3Fe_2F_{12}$. The obtained results also indicate a high probability of reversibility of this reaction, as well as the suitability of $Li_6Fe_2F_{12}$ intercalation phase for injection of lithium ions.

For all synthesized systems of nanostructured samples, during the discharges of LPS, there are two parallel kinetic processes. They correspond to percolation intergranular diffusion of Li⁺ ions with immobilization on the surface of the cathode /electrolyte and their further diffusion deep into the crystalline lattice. In this case, the gradual smooth decrease in the corresponding values of the diffusion coefficients by 1-2 orders of magnitude for the entire studied range of steps of the intercalation of lithium ions was recorded. As the degree of implementation increases, the difference between the diffusion coefficients of these kinetic decreases. This indicates the destruction of the macroblocks of the corresponding basic phases of the cathodes with subsequent amorphization of their structure.

In the thesis it was established that the main cause of degradation of the performance characteristics of based on investigated nanostructured iron compounds is induced by intercalation amorphization of cathode materials. There is a blocking of bulk areas of the basic phases and excluding them from the creation processes. For iron oxides, this process is also facilitated by irreversible transformations of the structure of near-surface layers of nanoparticles. This is due to reduction of iron ions during current-forming reactions. In the case of iron trifluorides, the accumulation of residual phase content of LiF and Fe⁰ is also contributing. The initial degree of dispersion of materials and their morphology are the determining factors of influence on the rate amorphization of cathode materials.

It was first established that the hematite phase in $\text{FeF}_3 / \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposites for small values of the degree of intercalation of lithium ions $(x \le 1 \text{ at. } / \text{ unitary units})$ acts as a structural stabilizing agent. It is passive to current-forming processes of LPS. At a deep discharge to 0.5 V, as well as in subsequent cyclings, its involvement in intercalation current formation was recorded. The process is accompanied by amorphization of the structure and a change in the degree of oxidation of iron ions from +3 to +2.

The results of the work can be used in the field of electrochemical energy for the creation of industrial prototypes of highly efficient low-cost primary (\approx 920 A h / kg) and secondary (\approx 250 A h / kg) power sources.

Key words: iron oxide, iron trifluoride, nanostructured state, mesoporous maghemite, superparamagnetism, nanocomposite, lithium power source, electrochemical investigation, intercalation, Faradaic process, specific capacitance.

Перелік основних публікацій за темою дисертації

- Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V., Hrubiak A.B. Synthesis and Mossbauer Studies of Mesoporous γ-Fe₂O₃. *Materials Science - Poland*. 2014. V.32. №3. P. 481–486.
- Kotsyubynsky V.O., Ostafiychuk B.K., Moklyak V.V., Hrubiak A.B. Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties of Mesoporous Maghemite γ-Fe₂O₃. *Solid State Phenomena*. 2015. V.230. P. 120–126.
- Kotsyubynsky V., Hrubiak A., Moklyak V., Mohnatska L., Fedorchenko S. Synthesis and Properties of Mesoporous Maghemite. *Acta Physica Polonica A*. 2018. V.133. (4), P. 1035–1037..
- Moklyak V.V. A Study of Magnetic and Electronic Hyperfine Interactions in Epitaxial Film of Yttrium-Iron Garnet by the Method of Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy. *Russian Microelectronics*. 2016. V.45. №8. P. 587– 592.
- Tatarchuk T.R., Bououdina M., Paliychuk N.D., Yaremiy I.P., Moklyak V.V. Structural characterization and antistructure modeling of cobalt-substituted zinc ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 694. P. 777–791.
- Kotsyubynsky V., Myronyuk I., Chelyadyn V., Hrubiak A., Moklyak V., Fedorchenko S. Rod-Like Rutile Nanoparticles: Synthesis, Structure and Morphology. *Journal of Nano Research*. 2017. V. 50. P. 32–40.
- Kotsyubynsky V.O., Myronyuk I.F., Chelyadyn V.L., Hrubiak A.B., Moklyak V.V., Fedorchenko S.V. The Effect of Sulphate Anions on the Ultrafine Titania Nucleation. *Nanoscale Research Letters*. 2017. V.12. P. 369–373.
- 8. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В., Пилипів В.М., Лісовський Р.П. Структурні, морфологічні та магнітні властивості мезопористого магеміту синтезованого цитратним методом. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2014. Т.36. №11. С. 1497–1512.

- Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Груб'як А.Б., Колковський П.І., Аль-Саєді Абдул Халек Заміл. Нанокомпозити альфа-Fe₂O₃/гамма-Fe₂O₃: синтез, кристалічна та магнітна мікроструктури, морфологія. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2013. Т.5. № 1. С. 01024-1–01024-8.
- 10. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В., Мохнацька Л.В. Електрохімічні властивості мезопористого γ-Fe₂O₃, синтезованого цитратним золь-гель методом. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2016. Т.8. № 1. С.01004-1–01004-5.
- Kotsyubynsky V., Ostafiychuk B., Moklyak, V., Grubiak A. Mesoporous γ-Fe₂O₃: Synthesis, structure, magnetic and electrochemical properties. *Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE)*: International Conference IEEE 2014. (Lviv, 10-14 June 2014). Lviv, 2014. P. 79-80.
- Мокляк В.В., Коцюбинський В.О., Колковський П.І., Груб'як А.Б., Збіглей Л.З. Термоіндукований розклад гідратованого трифториду заліза в потоці аргону. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2015. Т.37. №3. С. 355–365.
- Мокляк В.В., Коцюбинський В.О., Яремій І.П., Колковський П.І., Груб'як А.Б., Збіглей Л.З. Морфологічні характеристики трифторидів заліза різного ступеня гідратації отриманих гідротермальним методом. Український фізичний журнал. 2016. Т.61. №11. С. 1017–1025.
- 14. Мокляк В.В., Остафійчук Б.К., Коцюбинський В.О., Збіглей Л.З., Груб'як А.Б., Колковський П.І. Структурно-фазові, морфологічні та електрофізичні властивості нанокомпозитів FeF₃·nH₂O (n=0; 0,33; 3)/С. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* 2016. Т.14. №3. С. 403–423.
- 15. Остафійчук Б.К., Бушкова В.С., Мокляк В.В., Ільницький Р.В. Синтез та магнітна мікроструктура наночастинок магнієвих феритів, заміщених цинком. Український фізичний журнал. 2015. Т. 60. № 12. С.1236–1244.
- 16. Гасюк І.М., Галігузова С.А., Мокляк В.В. Фізико-хімічні процеси електрохімічної інтеркаляції Li⁺ у Zn-заміщені літій-залізні шпінелі. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2009. Т.31. №12. С.1717–1727.
- Коцюбинський В.О., Челядин В.Л., Мокляк В.В., Остафійчук К.Б., Нагірна Н.І., Колковський П.І., Груб'як А.Б. Оксидні електродні матеріали літієвих джерел струму. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010. Т.11. №2. С. 484–492.
- Груб'як А.Б., Коцюбинський В.О., Мокляк В.В. Методи синтезу нанодисперсних оксидів заліза. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 1. С. 193–201.
- 19. Мокляк В.В., Збіглей Л.З. Методи отримання катодних матеріалів літієвих джерел струму на основі нанодисперсних фторидів заліза. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016 Т.17. №2. С. 222–234.

- 20. Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Груб'як А.Б. Синтез нанопористих оксидів заліза золь-гель цитратним методом. І. Гідроліз та поліконденсація. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14. № 4. С. 923–928.
- Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В. Синтез мезопористих оксидів заліза золь-гель цитратним методом. П. Контроль морфологічних характеристик. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15. № 2. С. 388–395.
- 22. Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Груб'як А.Б. Структурні та оптичні властивості нанодисперсного магеміту, отриманого модифікованим золь-гель методом. *Наноструктурное материаловедение*. 2013. № 1. С. 3–11.
- Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Миронюк І.Ф., Челядин В.Л., Остафійчук К.Б., Нагірна Н.І., Урубков І.В. Отримання та дослідження магнітних властивостей наночастинок γ-Fe₂O₃. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. Т.10. № 3. С. 565–572.
- 24. Ющук С.І., Юр'єв С.О., Мокляк В.В. Синтез і ЯГР дослідження нанопорошків феритів γ-Fe₂O₃ і γ-Fe₃O₄. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2008. Т. 9. № 3. С. 488–492.
- 25. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В., Мохнацька Л.В. Електрохімічні властивості нанодисперсного оксиду заліза у водних електролітах. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т.17. №4. С. 493–497
- Мокляк В.В., Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Збіглей Л.З. Морфологічні та структурні характеристики фторидів заліза отриманих сольвотермальним методом. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т.17. №3. С. 356–362.
- Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Колковський П.І., Челядин В.Л., Груб'як А.Б., Вишиванюк М.В., Юр'єв С.О., Аль-Саєді А.Х.Заміл. Гідратовані форми фториду заліза: синтез, магнітна мікроструктура та їх зміни при інтеркаляції іонів літію. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т.12. №4. С. 888–893.
- 28. Kotsyubynsky V.O., Ostafiychuk B.K., Lisovsky R.P., Moklyak V.V., Hrubiak A.B., Hryhoruk I.I., Al-Saedi Abdul Halek Zamil. Plate-Like LiFePO₄ Nanoparticles: Synthesis, Structure, Electrochemistry. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2017. Т. 15. № 4. С. 675–686.
- Спосіб отримання мезопористого магеміту: пат. 110060 Україна: МПК: B82B 3/00, C01G 49/02, C01G 49/00. № а 201400072; заявл. 08.01.2014; опубл. 10.11.2015, Бюл. № 21. 4 с.
- Спосіб формування катодів літієвих джерел струму: пат. 112896 Україна: МПК: Н01М 4/139, Н01М 4/02. № а201413046; заявл. 05.12.2014; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21. 4 с.

Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

- Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Челядин В.Л. Суперпарамагнітний ү-Fe₂O₃: синтез та властивості. *Фізика і технології тонких плівок та наносистем:* Матеріали XII Міжнародної конференції. (Івано-Франківськ, 18-23 травня 2009 р.). Івано-Франківськ, 2009. С. 199–201.
- Kotsyubynsky V.O., Mokliak V.V., Chelyadyn V.L., Ostafiychuk K.B., Grubiak A.B. Obtaining and magnetic microstructures of nanocomposite material γ-Fe₂O₃/α-Fe₂O₃. *Функциональные и конструкционные материалы*: Материалы Международной научно-технической конференции. (Донецк, 2009). Донецьк, 2009. С.46.
- Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Челядин В.Л. Синтез и свойства нанокомпозитного материала γ-Fe₂O₃ / α-Fe₂O₃: мессбауэровские исследования. *Mossbauer Spectroscopy and its Application:* XI International conference (Ekaterinburg, 1-5 June 2009). Екатеринбург, 2009. С. 54.
- Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V., Chelyadyn V.L., Ostafiychuk K.B. Magnetic Microstructures of Nanocomposite γ-Fe2O3 / α-Fe2O3 : Mossbauer Studies. Actual Scientific Achievement– 2009, Fundamental Problems of the Novel materials and technologies development: V International Scientific-Practice Conference. (Praha, 27 June - 05 July 2009). Praha, 2009. P. 47-49.
- Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V., Kolkovskyy P.I., Kotsyubynsky A.O., Fodchuk I.M., Chelyadyn V.L., Grubyak A.B. Low temperature mossbauer studies of supermagnetic nanocomposite γ-Fe₂O₃ /α-Fe₂O₃. *Multifunctional Nanomaterials:* Mediterranean - East Europe meeting. (Uzhgorod, 12-14 May 2011). Uzhgorod, 2011. P. 163–164.
- Kotsyubynsky A.O., Moklyak V.V., Fodchuk I.M., Grubiak A.B. Synthesis and structure of nanoporous γ-Fe₂O₃. *High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging:* 11th Biennial Conference on XTOP-2012. (Санкт-Петербург, 15-20 сентября 2012). Санкт-Петербург, 2012. С. 372–373.
- 37. Колковский П.И., Остафийчук Б.К., Коцюбинский В.О., Мокляк В.В., Груб'як А.Б., Гуменюк Л.М. Получение ультрадисперсных форм фторида железа и его гидратированных форм. Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: Ш Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы. (Москва, 29 мая – 1 июня 2012 г.). Москва, 2012. С.330-331.
- 38. Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Колковський П.І., Груб'як А.Б. Катодний матеріал на основі безводного фториду заліза. Проблеми електроніки та інфокумунікаційних систем: Матеріали XV відкритої науково-технічної конференції інституту телекомунікації, радіоелектроніки та електронної техніки (Львів, 2012). Львів, 2012. С. 75.

- 39. Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Колковський П.І., Груб'як А.Б., Ільницький Р.В. Катодні матеріали літієвих джерел струму на основі дегідратованого фториду заліза. *Modern problems of Condensed Matter:* III-th International conference (Kyiv, 10-13 October 2012). Київ, 2012. С.40.
- 40. Мокляк В.В., Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б. Синтез, структура та морфологія мезопористого магеміту. *НАНСИС-2013*: IV Международная научная конференция (Киев, 19 листопада 2013). Київ, 2013. С.148.
- Zaulychnyy Y.V., MoklyakV.V., Kotsyubynsky V.O., Javorsky J.V., Hrubyak A.B. Structural Dependence of the Energy Distribution of Valence Fe(sd) and O (p) - Electrons in Iron Oxide. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems:* International Conference ICPTTFN-XIV (Bookovel, 20-25 May 2013). Bookovel, 2013. P. 518.
- 42. Мокляк В.В., Фодчук В.М., Груб'як А.Б. Характеристики нанодисперсного ү-Fe₂O₃ синтезованого золь-гель методом. *Фізика* напівпровідників УНКФН-6: Матеріали VI української наукової конференції (Чернівці, 2013). Чернівці, 2013. С. 511-512.
- Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V., Hrubiak A.B. Mesoporous γ-Fe₂O₃: synthesys and properties. *Advanced Materials Researches Breakthrough to the Innovations for Ecology and Energy*: 23rd Annual Meeting of MRS-J (Yokohama, 9-11 December 2013). Yokohama, 2013. E-O9-018.
- 44. Мокляк В.В., Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б. Структура, морфология и оптические свойства ультрадисперсного γ-Fe₂O₃. *Наноструктуры в конденсированных средах*: сборник научных статей (Минск, 9-12 июня 2013). Минск, 2013. С.329-334.
- 45. Груб'як А.Б., Коцюбинський В.О., Мокляк В.В. Електронна структура мезопористого магеміту отриманого цитратним золь-гель методом. *Лашкарьовські читання 2014:* Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників (Київ, 2-4 квітня 2014). Київ, 2014. С.58-60.
- Kotsyubynsky V.O., Hrubiak A.B., Moklyak V.V. Electrochemical properties of mesoporous γ-Fe₂O₃. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems:* International Conference ICPTTFN-XV (Ivano-Frankivsk, 11-16 May, 2015). Ivano-Frankivsk, 11-16 May, 2015. P. 180.
- Kotsyubynsky V.O., Hrubiak A.B., Moklyak V.V. Mesoporous maghemite as cathode material for lithium power sources: *New Electrical and Electronic Technologies*: 9th International Conference NEET 2015 (Zakopane, 23–26 June 2015). Zakopane, 2015 P. 85. 1
- 48. Moklyak V.V., Kolkovskiy P.I., Zbihley L.Z. Preparation of nanoporous FeF₃·3H₂O as Cathode Materials for Rechargeable Lithium-ion Betteries. *Phisics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: XV International

Conference ICPTTFN-XV. (Ivano-Frankivsk, 11-16 May, 2015). Ivano-Frankivsk, 11-16 May, 2015. C.193.

- 49. Мокляк В. В., Збіглей Л. З. Нанокомпозит FeF₃·3H₂O/С в якості катодного матеріалу для літій-йонних джерел струму. *Фізика, електроніка, електротехніка*: Науково-технічна конференція (Суми, 20-25 квітня 2015). Суми 2015. С. 96.
- 50. Мокляк В. В., Збіглей Л. З., Колковський П. І. Термогравіметричний аналіз β-FeF₃·3H₂O отриманого гідротермальним синтезом. *Лашкарьовські читання 2015*: Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників (Київ 1-3 квітня, 2015). Київ, 2015. С. 115.
- 51. Мокляк В.В., Збіглей Л.З. Морфологічні характеристики нанорозмірного безводного трифториду заліза. *Лашкарьовські читання 2016*: Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників (Київ, 6-8 квітня 2016). Київ, 2016. С. 125-127.
- 52. Мокляк В.В., Збіглей Л.З. Електрохімічні характеристики нанокомпозитів FeF₃·n H₂O/C як катодних матеріалів для літієвих джерел струму. *Фізика, електроніка, електротехніка:* Науково-технічна конференція (Суми, 18-22 квітня 2016 р.). Суми, 2016. С. 99.
- 53. Мокляк В. В., Збіглей Л. З. Катодні матеріали літієвих джерел струму на основі трифториду заліза, отриманого сольвотермальним методом. *Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем*: Конференція присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики імені Г. В. Курдюмова НАН України (Київ, 2016). Київ, 2016. С. 272.
- 54. Hrubiak A., Kotsyubynsky V., Moklyak V., Moklyak M. Structural, Optical and Photocatalytic Properties of Nanodispersed γ-Fe₂O₃ Synthesized by Hydrothermal Method. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik)*: XVI International Conference ICPTTFN-XVI (Ivano-Frankivsk, 15-20 May 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. P. 69.
- 55. Kotsyubynsky V., Hrubiak A., Moklyak V., Mohnatska L., Fedorchenko S. Nanostructured γ-Fe₂O₃: the correlation between physical characteristic and synthesis conditions. *Oxide Materials for Electronic Engineering fabrication, properties and applications:* International Conference OMEE (Lviv, 29 May 2 June 2017). Lviv, 2017. P. 204.

3MICT

Перелік скорочень і умовних позначень	21
Вступ	22
Розділ 1 Структура та фізичні властивості оксидів і фторидів заліза, їх використання в літієвих джерелах струму (літературний огляд)	31
1.1 Сполуки заліза як перспективні електродні матеріали літієвих джерел струму	31
1.2 Оксиди та гідроксиди заліза: класифікація, фізичні властивості, механізми формування кристалічної структури, методи	24
1.2.1. Казала – іста – сологіть солого сталить в солого на с	34 27
1.2.1 Кристалична та магнитна мікроструктура гематиту	37
1.2.2 Структура та магнітні властивості магеміту	39
1.2.3 Методи отримання нанодисперсних оксидів заліза	41
1.3 Фториди заліза різного ступеня гідратації: класифікація,	16
131 Кристалічна та магнітна мікроструктура поліморфних	-0
модифікацій безводних трифторидів заліза	47
1.3.2 Кристалогідрати фторидів заліза FeF ₃ · <i>n</i> H ₂ O (<i>n</i> = 0,33; 3)	52
1.3.3 Методи отримання нанодисперсних трифторидів заліза різного ступеня гідратації та особливості формування нанокомпозитів із вуглецем на їх основі	55
1.4 Застосування нанодисперсних оксидів та фторидів заліза в якості	
катодних матеріалів літієвих джерел струму	61
1.4.1 Механізми електрохімічних реакцій в сполуках заліза	61
1.4.2 Літієві джерела струму на основі гематиту	63
1.4.3 Електрохімічні властивості катодних матеріалів на основі магеміту	65
1.4.4 Катодні композиції літієвих джерел струму на основі фторидів заліза та їх нанокомпозитів із вуглецем	67
Розділ 2 Механізми формування наноструктурованих систем на основі оксидів заліза	74
2.1 Дослідження кінетики процесів утворення металорганічного ксерогелю на етапах золь-гель синтезу. Модифікація методу Печіні.	74
2.1.1 Гідроліз та нуклеація у водних розчинах солей заліза	75
2.1.2 Механізм впливу цитрат-аніонів на процеси гідролізу та	
нуклеації оксидів заліза	80
2.1.3 Дослідження процесів формування цитратних комплексів заліза	81

 2.3 Синтез нанодисперсного гематиту методом хімічного осадження 92 Розділ 3 Структурно-фазовий стан, морфологія та магнітна мікроструктура наноструктурованих оксидів заліза	2.2 Методи отримання та термічної постобробки систем мезопо- ристого та нанодисперсного магеміту	88
 Розділ З Структурно-фазовий стан, морфологія та магнітна мікроструктура наноструктурованих оксидів заліза	2.3 Синтез нанодисперсного гематиту методом хімічного осадження	92
 3.1 Дослідження формування мезопористої структури в зразках магеміту отриманих термічним розкладом ксерогелів цитрату заліза висушених в атмосфері насичених водяних парів	Розділ 3 Структурно-фазовий стан, морфологія та магнітна мікро- структура наноструктурованих оксидів заліза	95
 3.1.1 Система <i>МПБ</i> отримана за умови формування ксерогелю цитрату заліза із бідентантних комплексів	3.1 Дослідження формування мезопористої структури в зразках магеміту отриманих термічним розкладом ксерогелів цитрату заліза висушених в атмосфері насичених водяних парів	95
 3.1.2 Дослідження дефектності структури мезопористого магеміту методами оптичної спектроскопії. Модель формування мезопористої структури	3.1.1 Система <i>МПБ</i> отримана за умови формування ксерогелю цитрату заліза із бідентантних комплексів	97
 3.1.3 Система <i>МПТ</i> при формуванні ксерогелю цитрату заліза із тридентантних комплексів. Порівняльний аналіз стабільності мезопористих структур систем <i>МПБ</i> та <i>МПТ</i>	3.1.2 Дослідження дефектності структури мезопористого магеміту методами оптичної спектроскопії. Модель формування мезопористої структури	120
 3.2 Структурно-морфологічні параметри та магнітна мікроструктура нанодисперсних оксидів заліза отриманих термічним розкладом ксерогелів цитрату заліза висушених у вакуумі	3.1.3 Система <i>МПТ</i> при формуванні ксерогелю цитрату заліза із тридентантних комплексів. Порівняльний аналіз стабільності мезопористих структур систем <i>МПБ</i> та <i>МПТ</i>	127
 3.2.1 Система <i>МДБ</i> отримана за умови рівності молярного співвідношення метал / цитрат-аніон	3.2 Структурно-морфологічні параметри та магнітна мікроструктура нанодисперсних оксидів заліза отриманих термічним розкладом ксерогелів цитрату заліза висушених у вакуумі	136
 3.2.2 Система ГДА отримана за умови надлишку цитрат-аніонів в реакційній суміші	3.2.1 Система <i>МДБ</i> отримана за умови рівності молярного співвідношення метал / цитрат-аніон	137
 3.3 Нанодисперсний гематит (система ГДХ): кристалічна та магнітна мікроструктура, морфологія	3.2.2 Система ГДА отримана за умови надлишку цитрат-аніонів в реакційній суміші	142
 Розділ 4 Отримання наноструктурованих фторидів заліза різного ступеня гідратації та композитів із вуглецем на їх основі	3.3 Нанодисперсний гематит (система ГДХ): кристалічна та магнітна мікроструктура, морфологія	144
 4.1 Механізми терморозкладу кристалогідрату трифторида заліза в різних атмосферах: на повітрі, в атмосфері продуктів розкладу, в потоці аргону	Розділ 4 Отримання наноструктурованих фторидів заліза різного ступеня гідратації та композитів із вуглецем на їх основі	153
 4.1.1 Дослідження проблеми однозначної ідентифікації методами Х-променевого аналізу кристалічної фази β-FeF₃·3H₂O 4.1.2 Термогравіметричний аналіз розкладу сполуки β-FeF₃·3H₂O на повітрі та в атмосфері продуктів розкладу	4.1 Механізми терморозкладу кристалогідрату трифторида заліза в різних атмосферах: на повітрі, в атмосфері продуктів розкладу, в потоці аргону	153
4.1.2 Термогравіметричний аналіз розкладу сполуки β -FeF ₃ ·3H ₂ O на повітрі та в атмосфері продуктів розкладу	4.1.1 Дослідження проблеми однозначної ідентифікації метода- ми Х-променевого аналізу кристалічної фази β-FeF ₃ ·3H ₂ O	154
4.1.3 Термогравіметричні дослідження процесів дегідратації фази β -FeF ₃ ·3H ₂ O в потоці аргону	4.1.2 Термогравіметричний аналіз розкладу сполуки β-FeF ₃ ·3H ₂ O на повітрі та в атмосфері продуктів розкладу	157
 4.1.4 Методи отримання FeF₃·nH₂O (n = 0; 0,33; 3) стадійним термічним відпалом в різних атмосферах комерційних зразків фази β-FeF₃·3H₂O (системи FK та S)	4.1.3 Термогравіметричні дослідження процесів дегідратації фази β-FeF ₃ ·3H ₂ O в потоці аргону	165
	4.1.4 Методи отримання FeF ₃ · n H ₂ O ($n = 0; 0,33; 3$) стадійним термічним відпалом в різних атмосферах комерційних зразків фази β -FeF ₃ ·3H ₂ O (системи <i>FK</i> та <i>S</i>)	171

4.2 Синтез фторидів заліза гідротермальним методом (система <i>FG</i>). Термогравіметричний аналіз процесів дегідратації нанострук- турованого кристалогідрату β-FeF ₃ ·3H ₂ O з ламелярною струк- турою в потоці аргону.	173
4.3 Синтез трифторидів заліза сольвотермальним методом із засто- суванням поверхнево-активних речовин (система FS)	178
4.4 Формування нанокомпозитів $FeF_3 \cdot nH_2O$ ($n = 0; 0,33; 3$)/С методом ультразвукового диспергування	179
Розділ 5 Структурно-фазовий стан, морфологія та магнітна мікро- структура наноструктурованих фторидів заліза різного ступеня гідратації та композитів із вуглецем на їх основі	182
5.1 Трифториди заліза FeF ₃ ·nH ₂ O (n = 0; 0,33; 3) отримані в результаті двостадійного термічного відпалу комерційного матеріалу β-FeF ₃ ·3H ₂ O в різних атмосферах	182
5.2 Порівняльний аналіз кінцевих продуктів термічного розкладу комерційного мікрокристалічного матеріалу β-FeF ₃ ·3H ₂ O в різних атмосферах (система <i>FK</i>)	196
5.3 Фториди заліза змішаної валентності (система S): кристалічна та магнітна мікроструктура	202
5.4 Механізми формування дегідратованих форм фторидів заліза $FeF_3 \cdot nH_2O$ ($n = 0$ та 0,33) в процесі термічного відпалу синтезованого гідротермальним методом кристалогідрату β -FeF ₃ ·3H ₂ O з ламелярною структурою (система <i>FG</i>)	204
5.5 Трифториди заліза FeF ₃ · n H ₂ O ($n = 0; 0,33; 3$) синтезовані сольво- термальним методом (система <i>FS</i>)	208
5.6 Нанокомпозити FeF ₃ · n H ₂ O ($n = 0; 0,33; 3$)/C	217
5.6.1 Вплив ультразвукового диспергування на структуру та морфологію трифторидів заліза системи <i>FG</i> в процесі формування нанокомпозитів FeF ₃ · <i>n</i> H ₂ O (<i>n</i> = 0; 0,33; 3)/C	218
5.6.2 Нанокомпозити FeF ₃ · n H ₂ O ($n = 0; 0,33; 3$)/C сформовані на основі трифторидів заліза системи <i>FS</i>	224
5.6.3 Електропровідні властивості композитних наноструктурованих матеріалів FeF ₃ · n H ₂ O ($n = 0; 0,33; 3$)/C	227
Розділ 6 Електрохімічні властивості наноструктурованих оксидів заліза	240
6.1 Дослідження оборотності струмотворчих механізмів в елек- трохімічних системах на основі оксидів заліза при застосуванні	0.40
протонних та апротонних електролітів	240
6.1.1 Кулонівська ефективність електрохімічної системи на ос- нові мезопористого магеміту із протонним електролітом	240

6.1.2 Потенціодинамічний режим роботи макетів літієвих дже- рел струму на основі наноструктурованих оксидів заліза з апротонним електропітом	245
 6.2 Заряд / розрядні процеси в електрохімічних комірках на основі оксидів заліза (гальваностатичний режим) 	249
6.3 Х-променевий структурно-фазовий аналіз та месбауерівські дослідження інтеркальованих іонами літію наноструктурованих оксидів заліза.	261
6.4 Кінетика процесів інтеркаляційного струмоутворення в електро- хімічних системах на основі мезопористого магеміту	265
Розділ 7 Літієві джерела струму на основі наноструктурованих фтори- дів заліза та їх нанокомпозитів	273
7.1 Циклювальна здатність катодів (потенціодинамічний режим)	273
7.2 Гальваностатичний режим роботи електрохімічних комірок	280
7.3 Фазові трансформації катодних матеріалів на різних етапах інтеркаляції – деінтеркаляції іонів літію	295
7.3.1 Х-променевий структурно-фазовий аналіз та месбауерівські дослідження сполук впровадження (системи <i>FK</i> і <i>S</i>)	295
7.3.2 Структурно-фазовий стан катодів літієвих джерел струму на основі системи FG та відповідних нанокомпозитів	309
7.4 Дослідження кінетики процесів електрохімічної інтеркаляції іонів літію в катодні композиції на основі трифторидів заліза	312
7.4.1 Дифузійні процеси в катодних матеріалах системи FK	312
7.4.2 Імпедансні дослідження літієвих джерел струму на основі фторидів заліза системи <i>FG</i> та відповідних нанокомпозитів	322
Основні результати та висновки	329
Список використаних джерел	331
Додатки	355

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ЛДС літієве джерело струму;
- ХСФА-Х-променевий структурно-фазовий аналіз;
- МС месбауерівська спектроскопія;
- СЕМ скануюча електронна мікроскопія;
- ІЧ інфрачервона спектроскопія;
- ТГ термогравіметрія;
- ДТГ диференціальна термогравіметрія;
- ДТА диференціальний термічний аналіз;
- ПАР поверхнево-активна речовина;
- ЦТАБ цетилтриметиламоній бромід;
- ОКР область когерентного розсіювання;
- ЕЕС еквівалентна електрична схема;
- ЦВА циклічна вольтамперометрія;
- ПЕШ подвійний електричний шар;
- *HTB* гексагональна вольфрамова бронза (Hexagonal Tungste Bronze);
- *МПБ* система зразків магеміту мезопористого (бідентатні комплекси);
- *МПТ* система зразків магеміту мезопористого (тридентатні комплекси);
- МДБ система зразків магеміту нанодисперсного (бідентатні комплекси);
- ГДА система зразків гематиту нанодисперсного, (автогоріння);
- ГДХ система зразків гематиту нанодисперсного, (хімічне осадження);
- *FK* система зразків фторидів заліза на основі комерційного $FeF_3 \cdot 3H_2O$;
- FG система зразків фторидів заліза, (гідротермальний метод);
- FS система зразків фторидів заліза, (сольвотермальний метод);
- *S* система зразків фторидів заліза змішаної валентності.

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. Літієві джерела струму (ЛДС) на сьогоднішній день є найбільш сучасними та ефективними пристроями індивідуального енергозабезпечення. Постійно актуальною залишається проблема підвищення їх енергоефективності за умови зменшення собівартості, що зумовлюється стрімким розвитком в останнє десятиліття двох основних областей їх застосування: мобільні електронні пристрої та сфера електромобілебудування. Одним із основних напрямків її вирішення є пошук новітніх перспективних катодних матеріалів. В цьому плані особливу цікавість викликають низьковартісні залізовмісні іонні сполуки. Формування катодів ЛДС на їх основі прогнозовано дозволить створювати високопотужні електрохімічні пристрої підвищеної ємності. Наявність *d*-орбіталей забезпечує утворення структур з різним числом зв'язків, що дозволяє інтеркалювати іони Li⁺ в структуру катода. Однак, ранні дослідження мікрокристалічних зразків шаруватої сполуки LiFeO2, що вказували на низьку здатність матеріалу до циклювання внаслідок необоротної інтеркаляційно-індукованої трансформації його структури, призвели до часткового призупинення експериментальних досліджень проблематики застосування сполук заліза в ЛДС. Подальші повідомлення про залежність ступеня інтеркаляційного впровадження іонів літію в структуру катоду на основі нанодисперсного гематиту від розміру частинок базового матеріалу спричинили новий пік активізації наукових пошуків в даному напрямку.

На даний час ведуться широкомасштабні дослідження в сфері синтезу нанодисперсних залізовмісних матеріалів різної морфології, зокрема оксидів та фторидів заліза, з метою оцінки ефективності їх застосування при побудові ЛДС. З поміж оксидних фаз заліза найбільш перспективним для застосування в ролі катода ЛДС видається магеміт із структурою дефектної шпінелі. Для цієї структури характерною є наявність великої частини вакантних аніонних порожнин, що створює структурні передумови для електрохімічного впровадження іонів літію та вказує на місця їх можливої локалізації.

Окрім того, це зумовлює наявність розвиненої канальної структури і дозволяє прогнозувати хороший іонний транспорт в даному матеріалі. Максимальна теоретична питома ємність матеріалу складає 1007 А·год/кг. У випадку фторидів заліза, з огляду на аналіз літературних даних, до перспективних для подальших електрохімічних тестувань фаз слід віднести ромбоедричну форму безводного трифториду заліза із сильними іонними зв'язками метал-ліганд, порівняно високою напругою відкритого кола (до 4 В) та відносно малою молярною масою. При цьому максимальна теоретична питома ємність матеріалу складає 712 А·год/кг. Також в літературі є ряд повідомлень щодо можливості інтеркаляційного впровадження іонів літію в структуру кристалогідратів трифториду заліза. При цьому припускається, що механізми струмотворчих реакцій для зразків різного ступеня гідратованості є однаковими.

Однак, залишається ряд невирішених проблем, які виникають як на етапах синтезу наноструктурованих форм матеріалів, так і при оцінці енергоефективності побудованих на їх основі ЛДС. Зокрема, у випадку оксидів заліза актуальними залишаються питання розробки методики отримання метастабільної фази магеміту в наноструктурованому стані. Важливим при цьому є підбір морфології матеріалу, що забезпечить наявність високорозвиненої питомої поверхні і, в свою чергу, відкриє можливість для інтеркаляції максимально можливого об'єму матеріалу. Основними причинами недостатньої індустріалізації катодів на основі трифториду заліза є його низька електропровідність, що перешкоджає вільному транспорту електронів в зону струмотворчих реакцій, та надзвичайно висока гігроскопічність. Використання наноструктурованих матеріалів і композитів із струмопровідними добавками дозволяє оптимізувати процеси переносу заряду в катоді внаслідок збільшення площі контакту з електролітом та зменшення довжин електронного та іонного пробігу в межах частинки. Проблема гігроскопічності трифторидів заліза постає особливо гостро на етапах їх синтезу. При цьому процес дегідратації кристалогідратів трифториду заліза залишається порівняно мало дослідженим, а в літературі часто наводяться суперечливі дані стосовно температурних режимів отримання безводних форм трифториду заліза. Нез'ясованими залишаються питання збереження та однорідності фазового складу матеріалу при переході системи в нанодисперсний стан внаслідок можливості перебігу оборотніх фазових переходів «безводна форма – кристалогідрат». Як у випадку магеміту, так і у випадку фторидів заліза відкритими також залишаються питання збереження їх структурної стабільності в ході струмотворчих реакцій та впливу домішок паразитної фази гематиту, утворення якої є можливим на етапах синтезу, на енергоємнісні параметри ЛДС. З огляду на це, важливою також є проблематика дослідження енергоефективності функціонування ЛДС на основі нанодисперсного гематиту.

Таким чином, дослідження закономірностей формування наноструктурованих систем заданого складу на основі оксидів та фторидів заліза, встановлення взаємозв'язків між їх структурно-фазовим станом, морфологічними і електрохімічними властивостями та з'ясування особливостей перебігу струмотворчих реакцій у відповідних ЛДС є актуальними науковими проблемами вирішення яких стане теоретичним і практичним підгрунтям для конструювання енергоефективних електрохімічних пристроїв генерації електричної енергії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, темами. Дисертація виконана в спільній навчально-науковій лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України та ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» і була складовою частиною науково-дослідницької роботи за темами: «Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення енергії» (№ 0109U007767, МОН України, UKX 2-9200-IF-08 CRDF/USAID США), «Розробка технологій одержання та дослідження властивостей нанодисперсних оксидів заліза, цинку та титану для електрохімічних та газосенсорних систем» (№ 0110U006279, НАН України), «Електродні матеріали на основі нанорозмірних залізовмісних сполук для електрохімічних пристроїв генерації та накопичення електричної енергії» (№ 0114U001128, НАН України), «Нанокомпозити TiO₂<Fe> як активний катодний матеріал у пристроях генерації енергії: мессбауерівські дослідження» (№ 0110U003330, ДФФД), «Нанокомпозити мезопористий вуглець/сульфіди, оксиди та фториди металів в системах накопичення та генерації енергії» (№ 0115U002264, МОН України), «Синтез, структура та електрохімічні властивості поліфункціональних наноматеріалів на основі оксидів заліза» (№ 0112U001659, МОН України), за підтримки проекту зі збереження та належного функціонування об'єкта національного надбання «Лабораторія гамма-резонансної спектроскопії з аналізом електронів конверсії, гамма, і рентгенівського випромінювання».

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей формування наноструктурованих станів оксидів і фторидів заліза та з'ясування механізмів перебігу електрохімічних струмотворчих реакцій у літієвих джерелах струму з катодами на їх основі.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

- комплексні дослідження дегідратації кристалогідратів трифториду заліза в різних атмосферах, встановлення закономірностей терморозкладу та оптимізація умов отримання монофазних матеріалів різного ступеня гідратації, розкриття механізмів формування наноструктурованого стану;
- розробка методики отримання метастабільної фази магеміту в наноструктурованому стані, з'ясування механізмів його формування та встановлення факторів впливу на фазовий склад і морфологію кінцевого продукту;
- з'ясування механізмів перебігу струмотворчих процесів в ЛДС з катодами на основі синтезованих наноструктурованих оксидів і фторидів заліза при їх інтеркаляції іонами літію;
- встановлення причинно-наслідкових зв'язків експлуатаційних параметрів тестових макетів ЛДС з структурно-морфологічними характеристиками та електрохімічними властивостями базових фаз їх катодних композицій;

- здійснення порівняльного аналізу енергетики і кінетики електрохімічних реакцій в ЛДС на основі нанокомпозитів FeF₃·nH₂O (n = 0; 0,33; 3) / C і FeF₃ / α-Fe₂O₃ та відповідних їм базових фаз;
- комплексний аналіз інтеркаляційно-індукованих трансформацій структури катодних матеріалів на різних етапах струмотворчого процесу та з'ясування причинно-наслідкових зв'язків із деградацією ЛДС;
- дослідження електрохімічної поведінки мезопористого магеміту в якості фарадеївського електрода гібридних електрохімічних систем.

Об'єкт дослідження: механізми формування наноструктурованих оксидів і фторидів заліза та проблематика їх застосування в якості базових компонент катодних композицій літієвих джерел струму.

Предмет дослідження: взаємозв'язок між умовами синтезу, структурно-фазовим станом, морфологічними характеристиками наноструктурованих оксидів і фторидів заліза та енергетичними і кінетичними параметрами струмотворчих процесів в літієвих джерелах струму з катодами на їх основі.

Методи дослідження: Х-променевий структурно-фазовий аналіз, месбауерівська спектроскопія в діапазоні температур 88-290 К, оптична спектроскопія ультрафіолетового, видимого та інфрачервоного діапазонів, скануюча та трансмісійна електронна мікроскопія, елементний аналіз, диференціальнотермічний та термогравіметричний аналіз, адсорбційна порометрія, Хпроменева емісійна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, хронопотенціометрія, імпедансна спектроскопія. Для математичної обробки, моделювання та інтерпретації результатів експерименту застосовувалось спеціалізоване програмне забезпечення: Univem MS 7.01, FullProf, PowderCell 2.4, FindIt 1.3.3, Diamond 3.2i, ZView-2, FRA-2.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Вперше встановлено механізми формування мезопористої структури для метастабільної фази магеміту, що дозволяє отримати матеріал із значенням питомої площі поверхні 160-170 м²/г, розподілом пор в діапазоні 2-7 нм та розміром наночастинок близько 7 нм. 2. Вперше розроблено модель термоіндукованих структурних трансформацій кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O, яка передбачає диспергування матеріалу при видаленні молекул H₂O із позицій (2b) та (8g) та формування в результаті наноструктурованого стану дегідратованих фаз фторидів заліза.

3. Вирішено проблему однозначної ідентифікації кристалічної структури фази β -FeF₃·3H₂O методом X-променевого структурно-фазового аналізу шляхом модифікації її кристалографічного базису іонів F⁻ та O²⁻ в позиціях (8g) за умови надструктурного впорядкування молекул H₂O.

4. Вперше з'ясовано, що в порівнянні з іншими атмосферами відпалу надлишковий парціальний тиск водяної пари при дегідратації кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O забезпечує стрибкоподібний фазовий перехід β -FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O у вузькому діапазоні температур (145-150°C).

5. Вперше проаналізовано вплив температури та розмірних ефектів на перебіг фазового переходу "магнітовпорядкований стан — суперпарамагнітний стан" для наночастинок фази r-FeF₃ та встановлено характерні значення критичних розмірів монодоменних наночастинок цієї фази (D = 23-24 нм).

6. Вперше встановлено, що для мезопористого магеміту в діапазоні ступенів впровадження $x \le 0,4-0,5$ процес інтеркаляції має характер підпотенціального осадження іонів літію на межі розділу катод / електроліт з подальшою їх дифузією в приповерхневому шарі наночастинок товщиною 0,5 нм.

7. Вперше запропоновано альтернативний механізм перебігу струмотворчих процесів в ЛДС на основі трифторидів заліза, який передбачає формування інтеркаляційної фази впровадження ймовірного складу Li₆Fe₂F₁₂ із структурою *Ia3d* ізоморфною до Li₃Na₃Fe₂F₁₂.

8. Вперше з'ясовано, що основною причиною деградації ЛДС на основі наноструктурованих сполук заліза є інтеркаляційно-індукована аморфізація катодів. Для оксидів заліза цьому сприяють необоротні трансформації структури при відновленні іонів заліза, а для трифторидів заліза свій вклад вносить накопичення залишкового вмісту фаз впровадження LiF та Fe⁰. 9. Вперше встановлено, що фаза гематиту в складі нанокомпозитів FeF_3 / α - Fe_2O_3 при значеннях ступеня впровадження $x \le 1$ виступає в ролі структурностабілізуючого агента і є пасивною щодо перебігу струмотворчих процесів.

Практичне значення отриманих результатів. Встановлені в роботі механізми формування наноструктурованих станів оксидів і фторидів заліза та взаємозв'язки між умовами отримання і властивостями кінцевих продуктів є науковим підгрунтям для подальшої розробки технологічних схем синтезу широкого спектру оксидів та фторидів перехідних *3d*-металів в наноструктурованому стані. Отримані результати також можуть бути використані для подальшої оптимізації функціональних властивостей оксидів та фторидів заліза для інших можливих сфер застосування, як от фотокаталіз чи медицина.

Зважаючи на високі значення експлуатаційних параметрів експериментальних макетів ЛДС, які отримані при апробації синтезованих матеріалів, результати роботи можуть бути використані в галузі електрохімічної енергетики для створення промислових прототипів високоефективних первинних (≈ 920 А·год/кг) та вторинних (≈ 250 А·год/кг) джерел живлення. При цьому, запропоновані в роботі альтернативні механізми струмотворчих реакцій розширюють межі пошуку нових типів катодів ЛДС.

Матеріали дисертації можуть також використовуватись для підготовки студентів фізичних, хімічних та матеріалознавчих спеціальностей.

Особистий внесок здобувача. Здобувачем самостійно здійснено аналіз літературних джерел із тематики дисертації та постановку завдань роботи, особисто проведено планування і виконання експериментальних досліджень для їх розв'язання. Автор брав участь у інтерпретації, узагальненні і представленні отриманих результатів, формулюванні узагальнюючих положень і висновків, написанні статей. Зокрема, у роботах [1-55], написаних у співавторстві, автору належать результати викладені в дисертації: в [17–19] аналіз проблематики дослідження; в [1–4, 8–9, 11, 15–16, 20–24, 28–29, 31–33, 36, 40, 42–45, 55] участь в синтезі наноструктурованих оксидів заліза та модельних структур складних оксидів; в [12–14, 26–27, 37, 50–51] синтез наноструктурованих фторидів заліза; в [6-8, 20, 28] участь у побудові моделей нуклеації при рідкофазному синтезі; в [1, 3–5, 8–9, 11–16, 23–24, 26–29, 31–37, 50– 51, 55] аналіз та інтерпретація результатів месбауерівської спектроскопії; в [12-14, 21] термогравіметричні дослідження. Здобувачем досліджено вплив умов синтезу на структурно-фазові та морфологічні характеристики матеріалів [1-3, 8-9, 11-16, 20-23, 26-29, 31-37, 40, 42-44, 50, 51, 55], електронну структуру мезопористого магеміту [22, 41, 44–45, 54]. У [8, 21] представлено механізм формування мезопористої структури оксидів заліза, а у [12–13, 50] – аналіз процесу дегідратації кристалогідратів трифториду заліза і, зокрема в [13], запропоновану модель структурних трансформацій при дегідратації. В роботах [2, 10-11, 16, 25, 27-28, 30, 38-39, 46-49, 52-53] проведено дослідження і аналіз кінетики процесів розряду ЛДС на основі синтезованих матеріалів, запропоновано альтернативні механізми струмотворчих процесів. Обговорення та кінцевий аналіз результатів роботи здійснено спільно з науковим консультантом, чл.-кор. НАНУ, д.ф.-м.н., проф. Б.К. Остафійчуком, д.ф.-м.н., проф. В.О. Коцюбинським та к.ф.-м.н. А.Б. Груб'яком.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи обговорювалися на міжнародних і всеукраїнських конференціях: International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE) (Lviv, Ukraine, 2014, 2017); V Mezinárodni vědecko-praktická conference «Aktuální vymoženosti vědy-2009» (Praha, 2009); 11th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (St.Petersburg, Russia, 2012); XI Міжнародній конференції «Мессбауэровская спектроскопия и ее применение» (Єкатеринбург, 2009); 23rd Annual Meeting of MRS-J: Advanced Materials Researches Breakthrough to the Innovations for Ecology and Energy (Yokohama, Japan, 2013); VII Міжнародній науковій конференції «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (Мінськ, Білорусь, 2013); 9th International Conference «New Electrical and Electronic technologies and their Industrial Implementation» (Zakopane, 2015); IV Міжнародній науковій конференції НАНСИС (Київ, Україна, 2013); Конференції присвяченій 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України "Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем" (Київ, Україна, 2016); XII, XIV, XV, XVI Міжнародній конференції «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems» (Івано-Франківськ, Україна, 2009, 2013, 2015, 2017); Науково-технічній конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (Суми, Україна, 2015, 2016); Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання" (Київ, Україна, 2014, 2015, 2016); Міжнародній науково-технічній конференції «Функциональные и конструкционные материалы» (Донецьк, Україна, 2009); Multifunctional Nanomaterials, Mediterranean - East Europe meeting (Uzhgorod, 12-14 May 2011); III Всеросійській молодіжній конференції «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, Росія, 2012); XV Науково-технічній конференції з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем (Львів, Україна, 2012); III Міжнародній конференції «Modern problems of Condensed Matter» (Київ, Україна, 2012); VI Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (Чернівці, Україна, 2013).

Публікації. Матеріали дисертації висвітлено в 55 наукових працях: 27 статей у фахових журналах [1-10, 12-28], зокрема 16 з них опубліковано в журналах, які внесено до реєстру міжнародних наукометричних баз Scopus та/або Web of Science [1-10, 12-16, 28], причому 7 із них в іноземних фахових виданнях [1-7]; 2 патенти України на винахід [29-30] та 26 матеріалів конференцій [11, 31-55], з яких 1 внесено до реєстру міжнародної наукометричної бази Scopus [11].

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, семи розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Робота викладена на 360 сторінках, містить 173 рисунки та 31 таблицю. Бібліографічний список включає 331 літературне джерело.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРА ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДІВ І ФТОРИДІВ ЗАЛІЗА, ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛАХ СТРУМУ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1 Сполуки заліза як перспективні електродні матеріали літієвих джерел струму

Основною областю використання пристроїв індивідуального енергозабезпечення на сьогоднішній день залишається портативна електроніка. В останні роки також надзвичайно інтенсивно ведуться дослідження та розробки в сфері автомобілебудування з метою створення ефективних гібридів та електромобілів. При цьому вимоги, які висуваються до джерел струму, дещо відрізняються. Так у випадку застосування в портативній електроніці критичними параметрами виступають компактність, високі значення питомих об'ємних ємності та енергії. Натомість для акумуляторів електромобілів критичними параметрами є довговічність, надійність, дешевизна, питомі масові ємність, потужність та енергія. На даний час найбільш передовими є літієві та літій-іонні джерела струму (ЛДС). Вони володіють найвищими значеннями питомих енергетичних характеристик в порівнянні з іншими типами хімічних джерел струму. Необхідно відмітити, що розкид питомих енергетичних показників для ЛДС є порівняно більший, що пов'язано із існуючими можливостями для зміни компоновки даного класу батарей.

Принцип дії ЛДС грунтується на перебігу двох основних реакцій окислення та відновлення [17], які призводять до вирівнювання балансу заряду. Реакції протікають відповідно між літієм в аноді та атомом металу в катоді – електрон з аноду по зовнішньому колу прямує до катода на електронну оболонку атома металу, компенсуючи йому практично відірваний аніоном у нього електрон. Внаслідок цього електрон металу повністю приєднується до аніону, і утворене при цьому електричне поле затягує іон літію в проміжки між аніонними шарами. Таким чином, ключовими елементами катода є перехідний метал та аніон як зв'язуюча ланка, який своїми електронними хмарами захоплює іони літію. В якості аніонів найбільш доцільним є застосування кисню та фтору, що забезпечує формування практично повного іонного зв'язку з металами внаслідок чого покращується повнота перебігу електрохімічних реакцій. Використання перехідних металів зумовлено наявністю в них валентних d-орбіталей, що дозволяє утворювати структури з різним числом зв'язків і, таким чином, створює передумови до формування проміжних сполук впровадження при інтеркаляції літію в матеріал катоду. В результаті високі значення енергії ЛДС досягаються внаслідок того, що відновлюються не зовнішні електрони, а більш глибокі d-електрони.

На даний час практично всі розробки грунтуються на чотирьох перехідних елементах Mn, Fe, Co, Ni. Їх вибір пов'язаний із можливістю максимально підвищити питомі характеристики ЛДС шляхом використання найбільш легких перехідних металів. Із приведеного ряду елементів на сьогоднішній день широкого комерційного впровадження набули сполуки на основі Mn, Со та Ni. ЛДС на основі Со охоплюють близько 90% ринку, що пояснюється їх достатньо хорошими питомими характеристиками (160 А·год/кг) та стабільністю роботи. Однак кобальт є дороговартісним елементом і побудова на його основі великих автомобільних батарей є нерентабельною. Катоди на основі Ni демонструють вищі ємнісні характеристики (190 А·год/кг), але структурна нестабільність його сполуки LiNiO₂ в процесі розряду і нагрівання ЛДС потребують подальших досліджень та пошуку можливих шляхів до вирішення цих проблем. Найбільш підходящим варіантом є катодний матеріал на основі літій-марганцевої шпінелі, який при порівняно нижчих ємнісних характеристиках є набагато дешевшим за сполуки кобальту та нікелю. Окрім того цей матеріал демонструє надзвичайно високу стабільність роботи ЛДС. Для покращення його питомих енергетичних характеристик подальші пошуки зосереджені в напрямках легування та отримання його сплавів.

Іонні сполуки Fe очікувано повинні бути ідеальними дешевими і потужними катодами безпечними для навколишнього середовища. Однак ранні

повідомлення авторів [56] щодо низької здатності до циклювання мікрокристалічних зразків LiFeO₂, яка зумовлена необоротною інтеркаляційноіндукованою трансформацією їх кристалічної ґратки [57] призвели до втрати цікавості щодо експериментальних досліджень проблеми застосування сполук заліза в ЛДС. Авторами [58] при дослідженні інтеркаляційних процесів впровадження літію в структуру нанорозмірних частинок гематиту (20 нм) було встановлено, що процес трансформації гратки відбувається при порівняно більших значеннях кількості впроваджених іонів літію x = 1,0. Окрім цього, також виявлено, що ступінь впровадження Li⁺/Fe₂O₃ не залежить від величини розрядного струму, а визначається розміром частинок. Якщо напруга падає нижче 0.9 В може відбутися впровадження 2,0 молів Li⁺, проте вони не можуть бути електрохімічно деінтеркальовані без руйнування структури. Більш оптимістичними є результати роботи [59], де вивчалася оборотна інтеркаляція Li^+ в пластівчасті нанокристали $\alpha - Fe_2O_3$. Авторами виявлено, що даний матеріал характеризується стабільною ємкістю 680 А год/кг, що відповідає 4,0 молям Li⁺ на 1,0 моль α – Fe₂O₃ при 80 циклах (кулонівська ефективність становить 98%). Таким чином, можна прогнозувати, що електрохімічні властивості такого матеріалу та ефективність ЛДС будуть прямо пов'язані з розміром його частинок, величиною питомої поверхні та морфологією.

Фториди заліза також є перспективними матеріалами для застосування в ЛДС, що підтверджується значною інтенсифікацією даного напрямку досліджень починаючи із 2012 року. Перевагами їх застосування в оборотних ЛДС є порівняно висока напруга відкритого кола (до 4 В) та прогнозована оборотна ємність на рівні 200 А·год/кг [60]. Однак, в літературних джерелах наводяться суперечливі дані щодо величин питомих ємнісних та енергетичних характеристик даних катодних матеріалів та їх циклювальної здатності, що зумовлює продовження експериментальних робіт в даному напрямку.

В подальших параграфах розглянемо структурні передумови для забезпечення ефективного перебігу інтеркаляційних процесів в оксидах та фторидах заліза, проблематику отримання їх наноструктурованих форм та композитів на їх основі, а також проведемо детальну оцінку ефективності застосування даних матеріалів в нанорозмірному стані як катодів ЛДС.

1.2 Оксиди та гідроксиди заліза: класифікація, фізичні властивості, механізми формування кристалічної структури, методи отримання нанодисперсних форм

Стрімкий розвиток нанотехнологій відкрив нові можливості практичного застосування оксидів та гідроксидів заліза в різних галузях науки, промисловості та медицини, які пов'язані з їх розмірночутливими властивостями порівняно з об'ємними матеріалами. Зокрема, активно проводяться дослідження в напрямках розробки на основі нанодисперсного $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ нових типів пристроїв запису інформації [61], систем магнітного охолодження [62] та магнітних сенсорів [63]. Перспективним є також використання матеріалу в ролі універсального гетерогенного каталізатора [64]–[66], поліфукціонального біомедичного матеріалу [67]–[70], базової компоненти багатофункціональних магнітних рідин [71] та електродних композицій ЛДС [72].

Оксиди заліза	Гематит	$\alpha - Fe_2O_3$
	Магеміт	$\gamma - Fe_2O_3$
		$\beta - Fe_2O_3$
		$\epsilon - Fe_2O_3$
	Магнетит	Fe ₃ O ₄
	Вюстит	FeO
	Гетит	$\alpha - FeOOH$
	Лепідокрокіт	γ–FeOOH
	Акаганеіт	β – FeOOH
Гідроксиди заліза	Фероксигіт	δ-FeOOH
	Берналіт	Fe(OH) ₃
		Fe(OH) ₂

Таблиця 1.1 – Класифікація оксидів та гідроксидів заліза

При цьому важливими залишаються питання збереження та однорідності фазового складу матеріалу при переході системи в нанодисперсний стан, особливостей кристалічної й магнітної мікроструктур матеріалу та стану поверхні [73]. Широка область застосування оксидів та гідроксидів заліза зумовлена різномаїттям їх фізичних властивостей, які, в свою чергу, визначаються типом кристалічної гратки матеріалу. В таблиці 1.1 приведено класифікацію найбільш поширених відомих на даний час матеріалів, які відносять до груп оксидів та гідроксидів заліза.

Оксиди і гідроксиди	Сингонія	Просторова	Сталі гратки, нм		
заліза		група	a	b	С
α – FeOOH	орторомбічна	Pnma	0,9956	0,3021	0,4608
γ – FeOOH	орторомбічна	Bbmm	0,3071	1,252	0,3873
β–FeOOH	моноклинна	I2/m	1,0560	0,3031	1,0483
δ-FeOOH	гексагональна	P3ml	0,2930	-	0,4490
Fe(OH) ₃	орторомбічна	Immm	0,7544	0,7560	0,7560
$\alpha - Fe_2O_3$	- Fe ₂ O ₃ ромбоедрична		0,5034	_	1,3750
$\gamma - Fe_2O_3$	кубічна	P4 ₃ 32	0,8347	_	—
$\beta - Fe_2O_3$	гексагональна	P3ml	0,3262	_	0,4590
$\epsilon - Fe_2O_3$	– Fe ₂ O ₃ орторомбічна		0,5095	0,8790	0,9430
Fe ₃ O ₄	кубічна		0,8396	_	_
FeO кубічна		Fm3m	0,4302	_	_

Таблиця 1.2 – Кристалографічні параметри оксидів і гідроксидів заліза

В переважній більшості цих сполук іон заліза має ступінь окислення Fe^{3+} . Натомість іони заліза Fe^{2+} входять до складу лише трьох сполук: Fe_3O_4 , FeO та $Fe(OH)_2$. Структурні характеристики і основні фізичні властивості оксидів та гідроксидів заліза узагальнено в таблицях 1.2 та 1.3.

Оксиди і гідроксиди заліза	Колір	Тип магнетизму	Температура Нееля, <i>T</i> _N (°C)	Енергія Гібса, ΔG _f ⁰ (кДж/моль)
a – FeOOH	жовтий	антиферомагнетик	127	-488,6
$\gamma - FeOOH$	оранжевий	антиферомагнетик	-196	-477,7
β – FeOOH	жовтий	антиферомагнетик	17	—
δ-FeOOH	червоний	феримагнетик	167-187	_
Fe(OH) ₃	зелений	_	_	—
$\alpha - Fe_2O_3$	червоний	антиферомагнетик	692	-742,7
$\gamma - Fe_2O_3$	коричневий	феримагнетик	547-710	-1012,6
$\epsilon - Fe_2O_3$	чорний	антиферомагнетик	-60	-711,1
Fe ₃ O ₄	чорний	феримагнетик	577	-251,0

Таблиця 1.3 – Основні фізичні властивості оксидів і гідроксидів заліза

В літературі запропоновано два механізми побудови кристалічної структури оксидів та гідроксидів заліза. Згідно першого підходу кристалічна

структура цих сполук формується в результаті об'єднання між собою октаедрів [FeO₆] і [FeO₃(OH)₃] чи тетраедрів [FeO₄] через суміжні вершини, ребра та грані, а також комбінації цих варіантів. Спосіб об'єднання перелічених структурних формоутворень буде визначати довжину міжатомних відстаней Fe – Fe та Fe – O: найкоротші зв'язки формуватимуться у випадку об'єднання гранями, а найдовші зв'язки характерні для сполук, що формуються в результаті об'єднання октаедрів [FeO₆] через вершини. Згідно моделювання [74] для ідеальної упаковки аніонної підгратки міжатомна відстань O – O для октаедрів [FeO₆] рівна 0,304 нм, а для тетраедрів [FeO₄] – 0,330 нм. Однак експериментальні дослідження вказують на відмінності реальної упаковки від ідеальної, що пояснюється невідповідністю розмірів катіонів розмірам відповідних порожнин всередині структурних формоутворень.

Згідно другого підходу кристалічну структуру оксидів заліза розглядають як щільну гексагональну чи кубічну упаковку аніонів O^{2-} тетраедричні та октаедричні порожнини яких заповнюють катіони Fe³⁺ чи Fe²⁺. Аніонні шари формують кристалографічні площини відстань між якими для усіх оксидів заліза не перевищує 0,23-0,25 нм [74]. Відмінності кристалічної структури різних фаз оксидів заліза зумовлюються в першу чергу різним характером заповнення катіонами порожнин аніонної підгратки і, меншою мірою, пов'язані зі зміною аніонного впорядкування. Для випадку утворення оксидів тривалентного заліза частина аніонних октаедрів залишається порожньою створюючи при цьому можливості формування різних їх поліморфних модифікацій.

В подальшому, беручи до уваги проведений нами в роботі [17] аналіз перспективних оксидних електродних матеріалів ЛДС, планується отримання нанодисперсних матеріалів на основі фаз гематиту та магеміту та дослідження ефективності їх застосування в ролі катодних матеріалів літієвих джерел струму. Вибір даних оксидних фаз зумовлений наявністю в їх структурі достатньо великої кількості незаповнених аніонних порожнин, які є потенційними позиціями локалізації іонів літію внаслідок перебігу струмотворчих реакцій в ході інтеркаляційного впровадження. Окрім того, ланцюжки цих
незаповнених аніонних октаедрів формують канальну структуру матеріалів, що прогнозовано буде сприяти транспорту інтеркалюючих іонів до фронту перебігу струмотворчих реакцій. Отож далі ми більш детально розглянемо кристалічну структуру цих двох фаз, а також їх магнітну мікроструктуру, оскільки передбачається залучення до дослідження сполук впровадження високочутливого методу месбауерівської спектроскопії, що дозволить встановити зміну зарядового стану іонів заліза в результаті реакцій інтеркаляції.

1.2.1 Кристалічна та магнітна мікроструктура гематиту

Елементарна гратка гематиту складається із 4 катіонів Fe³⁺ і 6 аніонів O^{2-} . Щільна гексагональна аніонна підгратка на 2/3 заповнена катіонами Fe³⁺. Вакантна порожнина періодично чергується із двома катіонами Fe³⁺, утворюючи при цьому гексагональні кільця у площині (001) (рис. 1.1). Кожен октаедр в структурі гематиту зв'язаний вершинами з трьома інщими октаедрами в одній площині і однією гранню октаедра вздовж напрямку [001] із сусідньої площини. Їх об'єднання гранями зумовлює тригональне спотворення гратки.



Рисунок 1.1 – Кристалічна структура гематиту

Цікавим є факт схожості впорядкування атомів кисню і заліза в деяких площинах гематиту та інших фаз оксидів заліза (для прикладу, площини (001) гематиту та (111) магеміту), що створює передумови зародкоутворення для іншої фази та відкриває можливість до взаємоперетворення [75]. Згідно [76] при рідкофазному синтезі можливим є також часткове заміщення іонів О²⁻ на гідроксильну групу ОН⁻. Ймовірність даного процесу зростає при зни-

структурно нестійкими і легко змінюють фазовий склад із формуванням магеміту, однак експериментальні підтвердження можливості такої структурної трансформації на даний час відсутні.

Гематит є типовим антиферомагнетиком при температурах нижче переходу Моріна ($T_{\rm M}$ = -13°C) з орієнтацією спінів іонів Fe³⁺ вздовж осі [111] ромбоедричної гратки [79]. За температур $T_{\rm M} < T < T_{\rm N}$ ($T_{\rm N} = 692^{\circ}{\rm C}$) об'ємний матеріал демонструє слабкий феромагнетизм зумовлений неколінеарним розміщенням магнітних моментів підграток, які переорієнтовуються і розміщуються в базисній площині (111) [80]. Спостерігається залежність магнітних властивостей гематиту від морфології матеріалу. Даний факт очевидно пов'язаний із значним ступенем дефектності поверхневих шарів частинок внаслідок чого відкривається можливість як структурної так і спінової релаксації нанодисперсного матеріалу [81]. Значення точки переходу Моріна має тенденцію до зниження при зменшенні розміру частинок. Зокрема, авторами [82] було зафіксовано відсутність переходу Моріна для наностержнів гематиту з поперечним січенням < 20 нм. Для нанодисперсних магнітних матеріалів також характерним є прояв міжчастинкової магнітної дипольної взаємодії, що призводить до підвищення температури суперпарамагнітного переходу [83] і зумовлює формування системи типу спінового скла [84].

Гематит є широкозонним напівпровідником з механізмом провідності типу електронного обміну між іонами:

 $Fe^{3+} + Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+} + Fe^{4+}$ (енергія активації 6,4 еВ);

 $Fe^{3+} + O^{2-} \leftrightarrow Fe^{2+} + O^{-}$ (енергія активації 1,9-2,5 еВ).

Матеріалу властива провідність *p*-типу. Утворення позитивних носіїв заряду найбільш ймовірно відбувається внаслідок електронного обміну з виникненням дірок в 2*p*-зоні, яким характерні вищі значення рухливості порівняно з дірками 3*d*-рівнів. Питомий опір гематиту за кімнатної температури стано-

вить від 10⁸ Ом·м до 10¹¹ Ом·м. Кулонівська взаємодія між 3*d*-електронами спричиняє часткове зняття виродження і розщеплення *D*-смуг. Ширина забороненої зони мікрокристалічного матеріалу становить 2,3 eB [79].

Таким чином приходимо до висновку, що використання гематиту як катодного матеріалу ЛДС має як свої переваги, так і певні недоліки. Наявність каналів в першому шарі октаедрів [FeO₆] вздовж напрямків [001] і [100] вказує на придатність поверхні матеріалу до локалізації іонів літію. Однак канали не є наскрізними, вони не візуалізуються при збільшенні числа шарів октаедрів. Це утруднює іонний транспорт в даному матеріалі та викликає потребу до переходу в нанорозмірний стан і, як наслідок, буде визначати зв'язок між величиною питомої площі поверхні катодного матеріалу та ємнісними характеристиками ЛДС. Окрім того, використання нанодисперсного гематиту за рахунок вагомої долі дефектної частини поверхневих шарів наночастинок прогнозовано дозволить покращити провідні властивості матеріалу для забезпечення повноти перебігу електрохімічних реакцій.

1.2.2 Структура та магнітні властивості магеміту

Елементарна гратка магеміту містить 32 іони O²⁻, які формують 32 октаедричні та 64 тетраедричні порожнини (рис. 1.2). Іони Fe³⁺ займають 8 тетраедричних позицій і, відповідно, 40/3 октаедричних [85]. Зарядова нейтральність матеріалу забезпечується наявністю катіонних вакансій в кількості 8/3, які відповідають октаедричним порожнинам. Склад гратки виражається формулою Fe₈³⁺[Fe_{40/3}³⁺V_{8/3}^{Fe}]O₃₂²⁻. Більша частина утворених аніонних порожнин (56 тетраедричних та 16 октаедричних) залишається незайнятою, що створює структурні передумови для електрохімічного впровадження іонів літію та вказує на місця їх можливої локалізації. Окрім того, це зумовлює наявність розвиненої канальної структури, зокрема в напрямках [100] та [110], і дозволяє прогнозувати хороший іонний транспорт в даному матеріалі. Характер розподілу вакансій визначає тип структури магеміту. Випадкове їх розміщення характерне для структури оберненої кубічної шпінелі [86] з про-

сторовою групою симетрії *Fd3m*. В ряді випадків [87]–[88] має місце формування різного типу надструктурного впорядкування вакансій, що призводить відповідно до утворення структур з просторовими групами *P*4₃32 та *P*4₁2₁2.



Рисунок 1.2 – Кристалічна структура магеміту

Структура оберненої шпінелі притаманна також ще одному оксиду заліза – магнетиту (Fe₃O₄). Він володіє кубічною гранецентрованою елементарною граткою (*Fd3m*), що утворюється 32 іонами O²⁻ формуючи при цьому також 32 октаедричні та 64 тетраедричні порожнини [89]. Формульна одиниця магнетиту виражається формулою Fe³⁺[Fe²⁺ Fe³⁺]O₄²⁻. Відмінності у властивостях магеміту та магнетиту викликані наявністю в структурі останнього іонів Fe²⁺ з більшим іонним радіусом, які займають половину октаедричних порожнин. Більша довжина зв'язків Fe – О зумовлює зокрема порівняно вищу хімічну стійкість магнетиту [90]. При цьому для матеріалу характерна така ж розвинена канальна структура, що й у випадку магеміту (вздовж напрямків [100] та [110]). Схожість кристалічних структур магеміту та магнетиту не дозволяє проведення чіткої ідентифікації цих фаз методом Хпроменевого структурно-фазового аналізу (ХСФА).

Ці матеріали володіють також схожими магнітними властивостями. Вони є нескомпенсованими антиферомагнетиками. Однак, якщо у випадку магеміту феримагнетизм виникає внаслідок нерівномірного розподілу катіонів Fe^{3+} між октаедричними та тетраедричними позиціями, то для магнетиту свій вклад вносить також присутність в структурі іонів Fe^{2+} з меншим магнітним моментом. Саме цей факт дозволяє за допомогою методу месбауерівської спектроскопії (МС) проводити чітку ідентифікацію фаз магнетиту та магеміту, оскільки для останнього характерним є формування ефективних магнітних полів більшої величини (489 кЕ) у порівнянні із магнетитом (459 кЕ).

Магеміт є метастабільним при кімнатній температурі і в діапазоні від 50°С до 700°С має місце перебіг фазового переходу $\gamma - Fe_2O_3 \rightarrow \alpha - Fe_2O_3$. Широкі межі температурного діапазону фазового переходу залежать від хімічного складу оксиду і способу його приготування. Зокрема авторами [91] спостерігались зміни структури γ – Fe₂O₃ → α – Fe₂O₃ внаслідок прямого термічного нагріву наночастинок розміром 18 нм при температурі 468°С. Схожий результат отримано авторами [92], які зафіксували фазовий перехід $\gamma-Fe_2O_3 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$ при температурі 485°С. Було встановлено, що домінуючу роль відіграє температура, а не тривалість відпалу. Перехід до нанорозмірного стану спричиняє також виникнення сильної обмінної взаємодії в наночастинках у – Fe₂O₃ [93]. При цьому причинами виникнення особливостей магнітної мікроструктури для системи магнітних наночастинок, зокрема розподілу надтонкого поля на ядрах заліза, є варіації ближнього оточення резонансних ядер спричинені дефектами, поверхневою реконструкцією, дисперсністю системи та наявністю дипольної міжчастинкової взаємодії [94]. Характерним також є формування суперпарамагнітного стану наночастинок магеміту внаслідок прояву розмірного ефекту. Розмір монодоменних частинок, при якому відбувається фазовий магнітний перехід визначається константою магнітної анізотропії, яка також є розмірно-чутливим параметром [1], [23].

1.2.3 Методи отримання нанодисперсних оксидів заліза

Впродовж останніх років спостерігається інтенсивний ріст кількості наукових робіт спрямованих на вдосконалення методів синтезу нанодисперсних форм оксидів заліза, що зумовлено широким спектром їх практичного використання. При цьому найбільш важливими контрольованими параметрами є морфологічні характеристики матеріалів та розподіл частинок за розмірами. Однак, в залежності від галузі застосування ефективне використання матеріалу буде також залежати від його фазового складу та особливостей кристалічної і магнітної мікроструктури. Таким чином, проблема науковообгрунтованого вибору методу синтезу нанодисперсних та наноструктурованих оксидів заліза є надзвичайно актуальною, а її вирішення відкриває можливості отримання матеріалів з оптимальними властивостями адаптованими до конкретної області застосування за мінімальних фінансових затрат.

Згідно аналізу проведеного нами в роботі [18] з ряду методів для отримання нанодисперсних форм оксидів заліза можна виділити наступні: хімічне осадження, термічний розклад металоорганіки, золь-гель синтез, сольвотермальний синтез та синтез у мікроемульсіях. Кожен із методів має як свої переваги так і недоліки. Зокрема, метод хімічного осадження є ефективним та простим методом отримання наночастинок оксидів заліза [95]. Його переважно використовують для осадження кристалогідратів та гідрооксидів заліза з суміші розчинів відповідних солей в лужному середовищі з наступним термічним розкладом продуктів реакції. Морфологічні характеристики в даному випадку визначаються типом солей (хлориди, сульфати, нітрати), температурою, молярною концентрацією, величиною *pH* середовища та умовами термічної постобробки [96]. Особливістю методу є можливість отримання відносно великої кількості матеріалу. Для запобігання агломерації частинок в ряді робіт [97]–[101] запропоновано використання стабілізуючих агентів, переважно слабких органічних кислот. Дія стабілізаторів полягає в конкуруючому впливі процесів формування комплексних йонів, що спричиняє гальмування численних ядер кристалізації, та сорбцією хелатів на фазових зародках, що обмежує їх ріст і визначає розміри частинок отримуваного матеріалу. Основним недоліком методу хімічного осадження є проблематичність контролю розподілу частинок за розмірами та їх морфології, що призводить до неоднорідності їх властивостей. Швидкість утворення зародків очікуваної фази та контроль росту кристалітів є критичними параметрами для отримання монодисперсних частинок [102]–[110].

Термічний розклад металоорганічних сполук на даний час є найбільш ефективним методом отримання монодисперсних систем на основі оксидів заліза з частинками нанометричних розмірів, який дозволяє чітко регулювати їх розмір та морфологію [111]–[112]. В якості металоорганічних прекурсорів застосовують ацетилацетонати [113] та карбоніли [114] заліза, а типовими ПАР, які запобігають агломерації, є жирні кислоти [115]–[116]. Критичними параметрами є співвідношення вихідних реагентів, температура та тривалість реакції. Найбільш яскраво можливості даного методу представлені у роботі [115]. Авторами на основі піролізу залізовмісних солей жирних кислот було отримано практично монодисперсні частинки Fe₃O₄ та представлено можливість регулювання їх розміру від 3 нм до 50 нм. Для отримання монодисперсного магеміту в роботах [117]–[118] було застосовано термічний розклад пентакарбонілу заліза в присутності олеїнової кислоти. Розмір частинок отриманого матеріалу становив від 4 нм до 16 нм в залежності від умов проведення синтезу. Однак, всі вищезгадані переваги даного методу практично нівелюються застосуванням високотоксичних і дорогих металорганічних прекурсорів. Цей факт, незважаючи на надзвичайну ефективність методу в напрямку отримання монодисперсних систем, є вагомою перепоною до його широкого впровадження у виробництво та стимулом до пошуку більш простих і менш витратних методів навіть за умови їх меншої ефективності.

Золь-гель метод є одним з різновидів хімічних методів синтезу, за допомогою якого можна також отримувати нанодисперсні матеріали. Він дозволяє формувати різноманітні структури при кімнатних температурах та забезпечувати однорідність багатокомпонентних систем за рахунок застосування рідкого реактивного середовища. Фазовий склад та морфологічні характеристики нанодисперсних оксидів заліза одержаних золь-гель методом визначаються типом прекурсорів, їх молярною концентрацією, співвідношенням між ними та значенням *pH* реактивного середовища. Золь-гель синтез оксидів заліза передбачає ряд стадій: хімічну реакцію гідролітичної поліконденсації іонів заліза із розчинів його солей; утворення багатоядерних гідрокомплексів, агрегатація яких зумовлює зародкоутворення; етап формування золю та перетворення його в гель шляхом утворення тривимірної сітки гідрокомплексів оксидів заліза. Класична методика золь-гель методу представлена в роботах [119]–[120], авторами яких було отримано наночастинки оксиду заліза із гелю гідрооксиду заліза, синтезованого змішуванням водних розчинів FeCl₃ та NaOH з наступним старінням гелю при 100°С протягом 8 днів. До недоліків методу слід віднести проблему повноти видалення розчинника та дегідратації матеріалу після закінчення основних реакції синтезу. В більшості випадків застосовується поєднання висушування у вакуумі чи в інертних атмосферах з наступним термічним відпалом, що може призвести до укрупнення частинок і зміни їх фазового складу на даних етапах постобробки. Однак, простота методу та відносна дешевизна в поєднанні із задовільними характеристиками отримуваних матеріалів забезпечують йому одне із чільних місць найбільш продуктивних методів синтезу наноматеріалів.

Суть сольвотермального методу полягає у перебігу гетерогенної реакції при відносно високому тиску (> 10 атм) і невисокій температурі (< 250°C). Механізми протікання багатокомпонентних гетерогенних реакцій при застосуванні даного методу для синтезу оксидів заліза на даний час до кінця не з'ясовані, проте він дозволяє отримати монофазні матеріали з складною морфологією поверхні [121]. Одним із варіантів сольвотермального синтезу є гідротермальний метод, де в якості розчинника використовується вода. Зокрема, авторами [122] при його використанні було отримано монодисперсні гідрофільні мікросфери магнетиту розміром 200 нм в автоклаві при температурі 200°С із суміші прекурсорів: хлориду заліза, етиленгліколю, ацетату натрію і поліетиленгліколю. В даному випадку етиленгліколь застосовувався в якості високотемпературного відновника, ацетат натрію виступав у ролі стабілізатора для усунення електростатичної агломерації частинок, а поліетиленгліколь запобігав асоціації частинок. Основною перевагою гідротермального методу є можливість активного впливу на морфологічні властивості синтезованих матеріалів. В останні роки запропоновано цілий ряд робіт, в

яких повідомляється про синтез одно-, двох- та трьохмірних наноструктур оксидів заліза. Цим методом отримано нанодроти [123], нанострічки [124], нанопластини [125] та інші типи ієрархічних наноструктур на основі оксидів заліза [126]–[149]. Незважаючи на універсальність методу та існуючі можливості отримання наноструктур складної ієрархії його широкомасштабне впровадження у виробництво є проблематичним внаслідок порівняно повільної кінетики реакцій та труднощі з прогнозуванням морфології кінцевого продукту, оскільки механізми протікання гетерогенних реакцій в багатокомпонентній реакційній суміші на даний час до кінця не з'ясовані.

Синтез у мікроемульсіях передбачає формування системи, яка складається із термодинамічно стабілізованої нерозчинної дисперсної фази, яка ізотропно диспергована у неперервному дисперсному середовищі. Для зниження поверхневого натягу дисперсної фази з метою запобігання агломерації частинок до складу мікроемульсій вводять поверхнево-активні речовини (ПАР). В залежності від концентрації та типу компонентів дисперсної фази і дисперсного середовища можливе утворення прямих чи зворотніх міцел, в яких, власне, і відбувається синтез заданого матеріалу. Міцели виступають в ролі своєрідних мікрореакторів, розміри яких визначаються концентрацією ПАР у мікроемульсії [150]. Даним методом, згідно [151], можна синтезувати монодисперсні зразки сферичної, циліндричної чи пластинчастої форми в залежності від типу та концентрації застосовуваних ПАР. Зокрема, у роботі [152] при кімнатній температурі із розчину нітрату заліза в присутності етиленоксиду було синтезовано наностержні FeOOH діаметром 8 нм. Авторами [153] отримано наночастинки магеміту розмірами від 3 нм до 4 нм з мікроемульсії приготовленій на олеїновій кислоті. Ще ряд робіт [154]-[156] в даному напрямку вказує на можливість отримання цим методом практично монодисперсних систем на основі оксидів заліза із наночастинками заданих розмірів та форми. Незважаючи на заявлену ефективність методу залишається проблема повноти видалення ПАР із кінцевого продукту, що передбачає додаткове відмивання матеріалу та його наступний термічний відпал.

Узагальнюючи літературні дані та беручи до уваги результати аналізу проведеного нами в роботі [18] щодо пошуку універсального методу отримання наноструктурованих оксидів заліза приходимо до висновку, що найбільш ефективним способом є золь-гель метод, який дозволяє контролювати і цілеспрямовано змінювати фазовий склад та морфологію матеріалу, формувати різноманітні структури та здійснювати багатоплановий контроль процесу синтезу. Структура і фазовий склад отримуваних матеріалів визначається типом прекурсорів, співвідношенням між ними, початковими умовами синтезу та значенням *pH* реакційного середовища. В подальшому для отримання наноструктурованого магеміту прогнозовано з пористою морфологією нами планується використання комбінації методів золь-гель синтезу та термічного розкладу металорганічних прекурсорів, так званого методу Печіні [157]. Він дозволяє уникнути основних недоліків методу термічного розкладу металорганічних прекурсорів за рахунок використання дешевих та екологічно безпечних прекурсорів. Однак, при цьому метод Печіні передбачає етап автогоріння гелю, що є значним недоліком з точки зору контролю морфологічних властивостей синтезованих систем. Нами заплановано здійснити модифікацію цього методу, а саме запобігання автовідпалу утвореного металорганічного гелю шляхом контролю температури та часу відпалу на кінцевій стадії отримання матеріалу. Також планується використання методу хімічного осадження для отримання системи наночастинок гематиту.

1.3 Фториди заліза різного ступеня гідратації: класифікація, структурно-фазові перетворення, методи отримання

Протягом останніх років спостерігається активізація детальних досліджень фторидів металів з метою застосування їх нанодисперсних форм в нанометалургії [158], наномедицині [159], трибології [160], каталізі [161]– [163], фотоніці [164]–[166], як оптичні [167] та катодні матеріали ЛДС [60]. Трифториди заліза на даний час є одними із найбільш перспективних матеріалів для катодів оборотніх ЛДС. Вони розглядаються як одні із основних конкурентів домінуючих на ринку шаруватих матеріалів типу LiMeO₂ (Me – перехідний метал) та іншої перспективної сполуки – літійованого фосфату заліза (LiFePO₄).

	1 1 1 1		
Безводні трифториди заліза	із структурою пірохлору	pyr – FeF ₃	_
	із структурою НТВ*	$HTB - FeF_3$	блідо-зелений
	ромбоедрична модифікація	$r-\mathrm{FeF}_3$	зелений
Кристалогідрати - трифторидів заліза	_	$\alpha - FeF_3 \cdot 3H_2O$	_
	_	$\beta - FeF_3 \cdot 3H_2O$	рожевий
	із структурою НТВ*	$HTB - FeF_3 \cdot 0,33H_2O$	блідо-зелений

Таблиця 1.4 – Класифікація трифторидів заліза

<u>*Примітка</u>. *НТВ* – структура типу гексагональної вольфрамової бронзи.

В таблиці 1.4 приведено класифікацію трифторидів заліза та їх основних гідратованих форм. Структурні характеристики узагальнено в таблиці 1.5.

Трифториди	Сингонія	Просторова	Сталі гратки, нм		
заліза		група	a	b	С
$pyr - FeF_3$	ортогональна	Fd-3m	1,0423	1,2730	1,0326
$HTB - FeF_3$	ортогональна	Стст	0,7423	1,2730	0,7526
$r - \mathrm{FeF}_3$	ромбоедрична	R-3 cR	0,5362	0,5362	0,5362
$\alpha - FeF_3 \cdot 3H_2O$	тригональна	R-3mH	0,9500	0,9500	0,4820
$\beta - FeF_3 \cdot 3H_2O$	тетрагональна	P4/n	0,7846	0,7846	0,7846
$HTB - FeF_3 \cdot 0,33H_2O$	ортогональна	Стст	0,7423	1,2730	0,7526

Таблиця 1.5 – Кристалографічні параметри трифторидів заліза

Надалі розглянемо більш детально структурні передумови цих матеріалів для можливості ефективного перебігу процесів інтеркаляційного впровадження іонів літію та їх подальшої прогнозованої локалізації в заданих структурах, а також проаналізуємо їх магнітну мікроструктуру.

1.3.1 Кристалічна та магнітна мікроструктура поліморфних модифікацій безводних трифторидів заліза

Безводний трифторид заліза може існувати в трьох модифікаціях (табл. 1.4), які фактично походять одна від одної. Авторами [168] запропоновано механізм фазових перетворень, згідно якого структуру типу $r - \text{FeF}_3$ можна отримати із структури $pyr - \text{FeF}_3$ внаслідок зміщення атомів у пло-

щині (001) цієї структури з утворенням площини (111) фази $r - \text{FeF}_3$. Для отримання $r - \text{FeF}_3$ із $HTB - \text{FeF}_3$ необхідно здійснити обертання послідовних шарів октаедрів на кут 60° і перестановку самих аніонних октаедрів.

Найбільш стабільною формою є ромбоедрична модифікація $r - \text{FeF}_3$. Кристалічна структура даної фази являє собою просторову сітку ланцюгів координаційних октаедрів [FeF₆], які об'єднані між собою через два спільних ребра їх екваторіальних площин (рис. 1.3, а). При цьому октаедри розвернуті один відносно одного вздовж кристалографічної осі [001]. Зв'язок ланцюгів октаедрів між собою здійснюється через спільні аксіальні вершини [169]. Структурі притаманна розвинена система каналів: візуалізуються два типи ромбоедричних каналів вздовж напрямку [100] і канали із січенням спотвореного гексагону взжовж осі [-101].



Рисунок 1.3 – Кристалічна структура поліморфних модифікацій безводних фторидів заліза: a) *r* – FeF₃ (вигляд вздовж осі *c*); б) *HTB* – FeF₃ (вигляд вздовж осі *c*); в) *pyr* – FeF₃ (вигляд вздовж напрямку [011]).

Для структури фази *HTB* – FeF₃ характерним є формування ламаних ланцюгів октаедрів [FeF₆] вирівняних вздовж напрямків [100] і [010]

(рис. 1.3, б). При цьому об'єднання октаедрів між собою відбувається через 4 спільні аніони F, які формують їх екваторіальну площину. Просторове розміщення ланцюгів октаедрів [FeF₆] призводить до формування системи паралельних гексагональних каналів вздовж кристалографічного напрямку [001], що зумовлює набагато нижчу упакованість даної фази в порівнянні із ромбоедричною модифікацією трифториду заліза [170]. Згідно з [171] фаза *HTB* – FeF₃ утворюється в результаті дегідратації кристалогідрату *HTB* – FeF₃·0,33H₂O без зміни його кристалічної структури.

Просторове розміщення октаедрів [FeF₆] в структурі pyr – FeF₃ представлено на рис. 1.3, в. Для цієї структури характерною є наявність системи каналів орієнтованих паралельно до кристалографічного напрямку [001] із поперечним перерізом у формі спотвореного гексагона, як і у випадку для структури r – FeF₃ [171]. Фаза pyr – FeF₃ є метастабільною при кімнатній температурі. В залежності від розміру та морфології частинок, складу атмосфери, типу та концентрації домішок температура фазового переходу pyr – FeF₃ \rightarrow r – FeF₃ може варіювати в межах від 20°C до 525°C [171].

Незважаючи на схожість кристалічної будови усіх трьох модифікацій безводного трифториду заліза їх магнітна мікроструктура має ряд відмінностей. Трифторид заліза ромбоедричної модифікації $r - \text{FeF}_3$ при температурах нижчих точки Нееля є нескомпенсованим антиферомагнетиком [172]. Обмінна взаємодія відбувається між усіма шістьма іонами Fe^{3+} , що перебувають в першій координаційній сфері по ланцюжках $\text{Fe}^{3+} - \text{F}^- - \text{Fe}^{3+}$. Температура Нееля $r - \text{FeF}_3$ знаходиться в діапазоні від 87°С до 121°С і є залежною від морфологічних характеристик матеріалу. Рядом авторів було зафіксовано зниження температури Нееля при зменшенні впорядкування фази $r - \text{FeF}_3$. При переході від об'ємного кристалічного матеріалу до нанодисперсних форм авторами [173] спостерігалось зменшення T_N в декілька разів (рис. 1.4).

Месбауерівський спектр для $r - \text{FeF}_3$ отриманий при температурах вищих за T_N представляє собою синглет [174]. За температур $T < T_N$ цією ж групою авторів було зафіксовано зееманівський секстиплет для випадку магнітовпорядкованого стану r – FeF₃, що чітко відповідає однотипному розміщенню іонів Fe³⁺ в октаедричних позиціях кристалічної гратки матеріалу. Величина ефективного поля на ядрах Fe⁵⁷ при цьому визначається поляризацією напівзаповненої 3*d*-оболонки іонів заліза Fe³⁺ (електронна конфігурація $4s^03d^5$), які перебувають у високоспіновому стані.



Рисунок 1.4 – Температурна залежність ефективного магнітного поля на ядрах Fe^{57} в $r - FeF_3$ для об'ємного (1), мікро-кристалічного (2), ультрадисперсного (3) та аморфного (4) матеріалу [173].

Магнітна мікроструктура HTB – FeF₃ формується в результаті взаємодії трьох феромагнітних підграток магнітні моменти яких розвернуті один відносно одного в площині (001) на кут 120°. Обмінна взаємодія між іонами заліза вздовж осі *с* є антиферомагнітною. Температура Нееля для HTB – FeF₃ становить близько -120°C [175]. Месбауерівський спектр HTB – FeF₃ при кімнатних температурах являє собою парамагнітний дублет з квадрупольним розщепленням $Q_{\rm S} = 0,23$ мм/с і значенням ізомерного зсуву $I_{\rm S} = 0,45$ мм/с (калібровка відносно металічного Fe⁵⁷) [176].

Магнітна мікроструктура фази pyr – FeF₃ формується в результаті взаємодії 4 феромагнітних підграток, які розвернуті одна відносно одної в просторі на кут 109°. Мале значення температури Нееля (-251°C [172]) та неколінеарність магнітної мікроструктури матеріалу призводять до дезорганізації антиферомагнітної взаємодії, яка проявляється у статистичному характері орієнтації спінів іонів заліза [172], [177]. В результаті при температурах вищих за T_N фіксують типовий месбауерівський спектр для фази pyr – FeF₃ у вигляді парамагнітного дублету з квадрупольним розщепленням 0,24 мм/с та значенням ізомерного зсуву 0,48 мм/с [178].

При синтезі нанодисперсних систем трифторидів заліза також існує ймовірність отримання аморфної форми фториду заліза, так званого *a* – FeF₃. Магнітні моменти окремих іонів Fe³⁺ в структурі даного матеріалу за кімнатних температур розподілені хаотично в просторі. При цьому кореляція між їх орієнтаціями відсутня і результуюча намагніченість матеріалу дорівнює нулю. Водночас, матеріал проявляє сперомагнітні властивості при температурах нижчих за $T_N \sim -243$ °C. Зокрема, авторами [179] на основі аналізу кривих намагніченості та магнітної сприятливості за умови фіксації спінів в аморфному трифториді заліза при температурах нижчих -244°С спостерігалось виникнення сильної антиферомагнітної обмінної взаємодії. Структура матеріалу в даному випадку розглядалась як топологічно випадкова сітка з октаедрів [FeF₆], які формують 3, 4, 5 та 6-ланкові кільця. На месбауерівських спектрах аморфного фториду заліза отриманих при кімнатних температурах спостерігаються симетрично уширені парамагнітні дублети [180]–[181]. При цьому значення квадрупольного розщеплення та ізомерного зсуву є близькими до характерних відповідних величин для кристалічних форм *руг* – FeF₃ і *HTB* – FeF₃ зафіксованих в тих самих умовах, що є підтвердженням локалізації іонів Fe³⁺ в центрах аніонних октаедрів сформованих іонами F⁻.

На формування сперомагнітного стану наноструктурованих зразків трифторидів заліза вказують дослідження проведені в роботах [182]–[183], авторами яких отримано дуже схожі результати. Будову матеріалу розглядали як сукупність окремих зерен матеріалу, які володіють феромагнітними властивостями, оточених областями товщиною від 2 нм до 3 нм, де спостерігається випадковий характер об'єднання координаційних октаедрів через їх вершини і які володіють сперомагнітними властивостями. Перехід зерен до суперпарамагнітного стану при цьому спостерігався для розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) отримуваних матеріалів в діапазоні від 10 нм до 15 нм.

Таким чином, зважаючи на вимогу стабільності кристалічної структури катодного матеріалу джерел струму, нами для подальших досліджень та побудови і тестування ЛДС обрано ромбоедричну модифікацію безводного трифториду заліза як найбільш стійку його термодинамічну форму.

1.3.2 Кристалогідрати фторидів заліза FeF₃·nH₂O (n = 0,33; 3)

Триводний кристалогідрат трифториду заліза існує в двох поліморфних модифікаціях (табл. 1.4): $\alpha - \text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ з тригональною структурою та β – FeF₃·3H₂O 3 тетрагональною структурою. Фаза α – FeF₃·3H₂O 3 просторовою групою симетрії *R-3mH* (табл. 1.5) формується октаедрами [FeF₆] та [Fe(H₂O)₆] [184]. Кристалогідрат α – FeF₃·3H₂O є метастабільним при кімнатній температурі і необоротно перетворюється в β-FeF₃·3H₂O на протязі кількох днів. Структура β – FeF₃·3H₂O (табл. 1.5) є термодинамічно стійкою формою кристалогідрату FeF₃·3H₂O. Вона формується з нескінченних ланцюгів деформованих октаедрів [Fe(H₂O)₂F₄] в напрямку [001] (рис. 1.5), розділених молекулами води [185]. В ланцюгах октаедри зв'язані між собою через іони фтору у їх вершинах формуючи зв'язки типу Fe³⁺ – F⁻ – Fe³⁺ з довжиною катіон-аніон 0,1926 нм [186]. Екваторіальна площина кожного аніонного октаедра формується статистично двома іонами фтору та двома іонами кисню. При цьому кожен з іонів кисню формує водневі зв'язки з іонами водню утворюючи молекулу води в структурі кристалогідрату. Довжина зв'язку катіон-аніон в екваторіальній площині становить 0,1938 нм [186].



Рисунок 1.5 – Кристалічна структура кристалогідрату β – FeF₃·3H₂O

При дегідратації триводного кристалогідрату β – FeF₃·3H₂O утворюється кристалогідрат *HTB* – FeF₃·0,33H₂O, який є ізоструктурним (табл. 1.5) до безводного трифториду заліза модифікації *HTB* – FeF₃. Однак у випадку *HTB* – FeF₃·0,33H₂O існуючі в структурі гексагональні канали вздовж напрямку [001] частково заповнені невеликою кількістю молекул води, які пов'язані водневим зв'язком з аніонами F^{-} , що формують октаедри [FeF₆]. Наявні молекули води в кристалогідраті *HTB* – FeF₃·0,33H₂O відіграють роль структурного стабілізатора [187]–[188].

Диморфізм сполуки FeF₃·3H₂O зумовлює певні труднощі при вивченні її магнітних характеристик. Як вже згадувалось вище, при кімнатній температурі має місце фазовий перехід $\alpha - \text{FeF}_3 \cdot 3H_2O \rightarrow \beta - \text{FeF}_3 \cdot 3H_2O$. Магнітний момент для обидвох форм зростає із збільшенням температури. Для αмодифікації він змінюється від 2,0 μ_B до 4,7 μ_B , а для β – FeF₃·3H₂O – від 0,86 µ_в до 4,10 µ_в. Месбауерівські спектри цих сполук при кімнатній температурі є схожими і відрізняються тільки значеннями квадрупольного розщеплення Q_S – 0,37 мм/с та 0,60 мм/с для α- та β-фази відповідно [189] при незмінному ізомерному зсуві І_s. Відмінності фіксуються при температурах рідкого гелію (табл. 1.6). Зокрема, для α – FeF₃·3H₂O при температурі -269°С характерним магнітне впорядкування з формуванням ефективних магнітних полів на резонансних ядрах H_{eb} більшої величини в порівнянні із β -модифікацією. В роботі [189], пропонується модель структури β -FeF₃·3H₂O, згідно з якою молекули води розташовані почергово у вершинах структурних октаедрів. В результаті чого має місце формування ланцюгів Fe³⁺ – F⁻ – Fe³⁺ – H₂O – Fe³⁺. Авторами висунуто припущення про розділення ланцюгів даного типу з формуванням окремих кластерів, які феромагнітно взаємодіють між собою, причому деякі з іонів Fe³⁺ виключені із цих взаємодій.

Месбауерівський спектр кристалогідрату HTB – FeF₃·0,33H₂O при кімнатній температурі, як і у випадку безводної форми HTB – FeF₃, є парамагнітним дублетом. Однак, величина квадрупольного розщеплення Q_S є суттєво більшою 0,64 мм/с в порівнянні з відповідним параметром для фази HTB – FeF₃, що зумовлено внеском в кристалічний градієнт електричного поля на резонансному ядрі від наявних в структурі кристалогідрату молекул води. Це призводить до збільшення T_N для фази HTB – FeF₃·0,33H₂O до -144°C.

Трифториди заліза	<i>T</i> , °C	<i>I</i> _S , мм/с	<i>Q</i> ₈ , мм/с	<i>Н_{еф}, кЕ</i>	<i>T</i> _N , °C	Література	
pyr – FeF ₃	22	0,48	0,24	_	-251	[172], [177]	
	-269	0,58	-0,22	517			
$HTB - FeF_3$	22	0,45	0,23	—	169	[176], [190]	
	-269	0,60	0,07	586	-108		
$r-\mathrm{FeF}_3$	22	0,48	0,00	380	00	[172], [176],	
	-269	—	—	618	90	[191]	
FeF ₃ ·3H ₂ O	22	0,31	0,64	—	-		
α – модифікація	-269	0,35	0,12	446	—	[192], [193]	
β – модифікація	-269	0,34	0,22	434	_		
$HTB - \text{FeF}_3 \cdot 0,33 \text{H}_2 \text{O}$	22	0,44	0,66	_	144	[175], [176],	
	-269	0,54	_	560	-144	[190]	

Таблиця 1.6 – Параметри месбауерівських спектрів трифторидів заліза

В табл. 1.6 узагальнено параметри месбауерівських спектрів кристалічних модифікацій трифторидів заліза та їх кристалогідратів. Зниження температури до точки рідкого гелію для усіх приведених сполук призводить до переходу їх у магнітовпорядкований стан із фіксацією відповідних зееманівських секстиплетів. Магнітні властивості різних форм трифторидів заліза є прикладом впливу дезорганізаційних ефектів на колінеарні магнітні структури, який демонструє високу ефективність застосування методу месбауерівської спектрометрії для критичного аналізу стану аморфних, кристалічних та нанодисперсних твердотільних систем.

Для подальших досліджень з метою застосування в ЛДС доцільним також видається залучити фазу HTB – FeF₃·0,33H₂O зважаючи на існуючі структурні передумови, а саме на наявність розвиненої системи гексагональних каналів. Канальна структура цього матеріалу прогнозовано повинна забезпечувати хороший іонний транспорт в ньому і, водночас, може слугувати в якості позицій можливої локалізації інтеркалюючих іонів літію. Для порівняння, очевидно, також слід використати триводний кристалогідрат β – FeF₃·3H₂O, з якого в процесі подальшої дегідратації планується отримувати відповідно фази HTB – FeF₃·0,33H₂O та r – FeF₃.

1.3.3 Методи отримання нанодисперсних трифторидів заліза різного ступеня гідратації та особливості формування нанокомпозитів із вуглецем на їх основі

Розширення сфери застосування нанодисперсних систем на основі трифторидів заліза стимулює пошуки ефективних, економічно доцільних та екологічних методів їх отримання. В основному всі дослідження зосереджені в напрямку вдосконалення та модифікації уже розглянутої нами раніше групи рідкофазних методів синтезу для отримання нанодисперсних оксидів заліза (див. пп. 1.2.3): хімічне осадження, золь-гель синтез та сольвотермальний синтез. Однак синтез фторидів має ряд особливостей. Застосування рідкофазних методів синтезу для отримання трифторидів заліза дозволяє в основному отримувати їх у формі кристалогідратів, які потребують подальшої дегідратації. Незважаючи на актуальність даної проблематики, на даний час не існує єдиної теорії стосовно перебігу процесу дегідратації кристалогідратів трифторидів заліза, а сукупність літературних даних по даному напрямку є доволі різнорідною та часто суперечливою. Однією із невирішених проблем, яка призвела до виникнення даної ситуації, є висока ймовірність перебігу процесу пірогідролізу підчас дегідратації з утворення паразитної фази гематиту [194]. Ще однією, більш важливою, проблемою є надзвичайна гігроскопічність безводних модифікацій трифториду заліза та, як наслідок, висока ймовірність самовільних фазових переходів при доступі до водяної пари підчас процесу дегідратації чи на етапі зберігання кінцевого продукту:

$$r - \text{FeF}_3 \rightarrow HTB - \text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O} \rightarrow \beta - \text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}.$$

Таким чином, однією із важливих задач, які будуть вирішуватись в подальших наших дослідженнях, є вибір ефективного методу синтезу та пошук оптимальних технологічних умов для отримання нанодисперсних трифторидів заліза заданого ступеня гідратації та їх безводних форм. При цьому на передній план висуваються питання забезпечення монофазності кінцевих продуктів та отримання матеріалів заданої морфології. В роботі [19] нами проведено детальний огляд методів отримання фторидів заліза та нанокомпозитів на їх основі з вуглецевими матеріалами.

Метод хімічного осадження в переважній більшості використовують для осадження кристалогідратів фторидів заліза з суміші водних розчинів відповідних солей з наступним термічним розкладом гідратованих продуктів реакції [195]–[197]. В якості прекурсорів зручно використовувати водні розчини нітратів та хлоридів заліза. Із застосуванням даного способу в роботі [198] запропоновано методику приготування аморфного α – FeF₃·3H₂O в результаті лужного осадження з водного розчину FeCl₃. Формування α модифікації відбувається при температурах нижче 50°C [193]. В роботі [199] в результаті осадження згідно реакції Fe₂O₃ + 6HF + 3H₂O \rightarrow 2FeF₃·3H₂O також отримано β -форму кристалогідрату трифториду заліза із частками розміром від 3 мкм до 10 мкм неправильної форми. Подальша дегідратація кристалогідрату дозволила отримати ромбоедричний r – FeF₃ у вигляді часток тетрагональної та кубічної форми розміром від 1 мкм до 3 мкм.

Класичний приклад отримання триводного кристалогідрату трифториду заліза методом хімічного осадження представлено в роботі [200], де показано можливість формування β – FeF₃·3H₂O внаслідок перебігу реакції порошкоподібного заліза з водним розчином суміші фтороводневої і азотної кислот. Зручність використання при синтезі фторидів заліза в якості прекурсорів суміші саме цих двох кислот підтверджується цілим рядом робіт. Зокрема, авторами [186], [201]–[202] детально досліджено ріст кристалів β – FeF₃·3H₂O в сумішах HF і HNO₃ при температурах 30, 40 і 50°C. Механізм росту передбачає певні умови, за яких кристалічний блок є нейтральним комплексом, а швидкість росту кристалів визначається швидкістю дисоціації однієї молекули води від внутрішньої гідратаційної сфери до окремої позиції в структурі. Швидкість росту β – FeF₃·3H₂O при цьому становить від 10⁻¹² м/с до 10⁻¹¹ м/с, а енергія активації – 61 кДж/моль. В роботі [203] показано можливість отримання цим методом наночастинок FeF₃ з розмірами від 10 нм до 20 нм при наявності в реакційній суміші ПАР. Основним недоліком методу хімічного осадження, як і для випадку синтезу оксидів заліза, є проблематичність прогнозування і контролю розмірів та морфології частинок кінцевого продукту, що призводить до неоднорідності його властивостей.

Для синтезу фторидів металів золь-гель методом характерним є використання в якості розчинника у реакційному середовищі розчинів фтороводневої кислоти. Дану модифікацію було запропоновано у 2003 році авторами [204]. Процес отримав назву "золь-гель фторування". Як і у випадку звичайного золь-гель методу вибір належного прекурсору є дуже важливим для отримання матеріалів з наперед заданими властивостями. Зокрема, в роботі [205] за допомогою цього методу отримано нанокристали FeF₃·0,33H₂O з розмірами частинок 30 нм. Формування золю відбувається в результаті зневоднення Fe(NO₃)₃·9H₂O в бензиловому спирті при наявності в реакційній суміші концентрованого розчину HF, який виступає в ролі агента фторування. Також таким методом авторами [206] отримані мезопористі частинки FeF₃·3H₂O з діаметром пор від 50 нм до 100 нм на основі реакційної суміші приготовленої із розчинів нітрату заліза Fe(NO₃)₃ та HF. Авторами [207] з реакційної суміші, до складу якої входили хлорид заліза в якості прекурсору, цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ) в якості ПАР та НГ як реагент фторування, синтезовано FeF₃ з розмірами частинок 200 нм. Ієрархічну структуру FeF₃·0,33H₂O у вигляді наноквіток діаметром 10 нм було отримано в роботі [208], авторами якої для фторування використано іонну рідину (BmimBF₄), яка одночасно також виступала в ролі розчинника. Для отримання трифторидів заліза різного ступеня гідратації авторами [187] застосовано термічну обробку кристалогідрату FeF₃·3H₂O, який синтезували із реакційної суміші, що містила трихлорид заліза, фтороводневу кислоту та натрію. В результаті при температурі 180°C гідроксид отримано FeF_3 ·0,33H₂O з частинками розміром від 0,3 мкм до 4,5 мкм, а при підвищенні температури до 400°С – безводну форму ромбоедричної модифікації.

Узагальнюючи результати ряду робіт [204]–[211] слід відзначити, що властивості отримуваних методом золь-гель фторування трифторидів заліза,

як і у випадку звичайного золь-гель методу, визначаються типом прекурсорів, співвідношенням між ними, умовами синтезу та значенням *pH*. Особливістю методу є ретельний вибір агентів фторування та, власне, контроль процесів фторування, що дозволяє отримувати нанодисперсні системи.

Основною перевагою сольвотермального методу є можливість активного впливу на морфологію кінцевого продукту. Згідно літературних даних цим методом можливо формувати одно-, двох- та трьохмірні наноструктури фторидів заліза. Зокрема, у вигляді нанодротів [184], [212], наноквіток [213] та нанопризм [214]. В більшості випадків в якості прекурсорів використовуються нітрати та хлориди заліза, як сольвент використовують спирти, а фтороводнева кислота є агентом фторування. Для формування складних ієрархічних наноструктур до складу реакційної суміші додатково вводять ПАР. В залежності від вибору розчинника виділяють також модифікацію сольвотермального методу – гідротермальний синтез, для якого характерним є використання водних розчинів. Так, авторами [203] з суміші водних розчинів Fe(NO₃)₃ і NH₄HF₂ за присутності лінолевої кислоти в якості ПАР гідротермальним синтезом отримано FeF₃ з розмірами частинок від 10 нм до 20 нм. Фториди заліза з різним вмістом гідратованої води було отримано в роботі [215] в результаті фторування плавиковою кислотою нонагідрату нітрату заліза. Авторами запропоновано механізм утворення FeF₃·0,33H₂O внаслідок перебігу оствальдівського старіння структури Fe_{1.9}F_{4.75}·0,95H₂O. На основі реакційної суміші, до складу якої входили іонна рідина (BmimBF₄), етанол, плавикова кислота та $Fe(NO_3)_3$ ·9H₂O, отримано 3D-ієрархічну структуру трифториду заліза, основними складовими якої є окремі масиви типу «наноквіток» діаметром 1 мкм [213]. «Наноквітки» сформовані шляхом об'єднання «нанопелюсток» розмірами 10 х 500 нм через єдиний центр, які, в свою чергу, складаються з окремих наночастинок (< 10 нм) та володіють мезопористою структурою із середнім діаметром пор 3 нм. Нанодротини FeF₃ з діаметром від 30 нм до 180 нм і довжиною від 2 мкм до 15 мкм отримані авторами [184], [212] за допомогою сольвотермального методу з наступною

дегідратацією при 350°С в атмосфері аргону. Як прекурсори використано нітрат заліза, етанол та плавикову кислоту. При використанні цього ж набору прекурсорів за умови наявності в реакційній суміші ЦТАБ авторами [214] в результаті наступного висушування при температурі 180°С отримано полідисперсний композит FeF₃·3H₂O / FeF₃·0,33H₂O у формі призм товщиною від 0,1 мм до 0,5 мм і довжиною від 1 мм до 3 мм.

Для формування нанокомпозитів типу «трифторид заліза / вуглець» в більшості робіт застосовують високогенераційне перемелення в кульовому млині. Зокрема, авторами [203] для отримання нанокомпозиту використано перемелення в кульовому млині синтезованих наночастинки FeF₃ з графітом. Таким же способом в роботі [214] сформовано композит FeF₃·0,33H₂/C з розміром частинок базового матеріалу 30 нм. Авторами [216]–[217] шляхом високоенергетичного помолу отримано нанокомпозити FeF₃/C з розміром частинок фториду від 1 нм до 20 нм, які розміщені у вуглецевій матриці. В даній роботі також детально досліджено вплив типу вуглецевого матеріалу та тривалості помолу на розміри частинок базового матеріалу та провідні властивості отриманих нанокомпозитів.

Також часто застосовують механічний помол ще на етапі синтезу матеріалу. Так у роботі [218] застосування високогенераційного перемелення реакційної суміші, до складу якої входили розчини FeCl₃ та HF, за умови додавання вуглецевих нанотрубок дозволило отримати ієрархічну структуру, яка складаються з наноквіток FeF₃ на вітках утворених вуглецевими нанотрубками. Така побудова забезпечує повноцінний електропровідний контакт між активним матеріалом (FeF₃) і провідним реагентом. Хіміко-механічним методом в аргоновій атмосфері синтезовано композит FeF₃·0,33H₂O/C, використовуючи в якості прекурсорів Fe(NO₃)₃·9H₂O та NH₄F, поліетиленгліколь [219]. При цьому досягнуто рівномірного розподілу часток розміром \approx 40 нм.

Авторами [220] для активного впливу на розмір частинок та морфологію кінцевого продукту запропоновано використання методу ультразвукового диспергування, що забезпечує утворення дефектів для центрів кристалізації частинок фториду заліза. Аналогічним способом в роботі [221] отримано композит фторид заліза / графен. Як прекурсори використовувались нітрат заліза та розчин фтороводневої кислоти в етанолі. Для повного видалення кристалічної води застосовано висушування в аргоновій атмосфері при 150°С. Наночастинки FeF₃ розмірами від 20 нм до 100 нм статистично закріплені на поверхні графенових листів.

В літературі також широко представлено застосування рідкофазних методів синтезу для отримання нанокомпозитів типу «трифторид заліза / вуглець» за умови додавання в реакційну суміш попередньо синтезованих та підготовлених струмопровідних добавок, що дозволяє забезпечити щільний контакт між двома фазами. Зокрема, авторами [222] золь-гель методом синтезовано композит кристалогідрату трифториду заліза різного фазового складу та графену FeF₃·xH₂O/G. В роботі [223] гідротермальним методом в парах HF синтезовано композит FeF₃ / r-GO (відновлений оксид графену). Було зафіксовано обернено пропорційну залежність розміру утворених мікросфер від кількості оксиду графену в суміші. Схожі результати отримано авторами [224]–[225]. При використанні графену для формування нанокомпозитів в усіх випадках [221]–[225] спостерігається хаотичне розміщення наночастинок базової фази на поверхні графенових листів.

Підсумовуючи проведений огляд методів отримання трифторидів заліза хочеться відзначити, що найбільш ефективним та перспективним з точки зору можливості формування складних 3-, 2- та 1-D ієрархічних наноструктур фторидів видається сольвотермальний метод та його модифікація – гідротермальний синтез. Контроль та можливість варіації таких параметрів як тиск парів, температура і час реакції на етапі процесу синтезу дозволяє досягти максимально високої швидкості спонтанного зародкоутворення і, як наслідок, вузького розподілу наночастинок за розмірами. При цьому залишається актуальною проблема вибору температурних режимів та атмосфери подальшого зневоднення утворених кристалогідратів для досягнення заданого ступеня гідратації кінцевих продуктів синтезу. Цікавим, перспективним та економічно-доцільним також видається спосіб формування нанокомпозитів на основі трифторидів заліза із вуглецевими струмопровідними добавками з використанням ультразвукового диспергування, який з однієї сторони, згідно літературних даних, доводить свою ефективність, а з іншої забезпечує необхідну чистоту сформованого кінцевого продукту.

1.4 Застосування нанодисперсних оксидів та фторидів заліза в якості катодних матеріалів літієвих джерел струму

В останнє десятиліття спостерігається пік активності досліджень ефективності застосування сполук заліза в нанорозмірному стані, зокрема оксидів та фторидів заліза, як катодів ЛДС. Різними авторами пропонується цілий ряд способів формування катодів на основі як нанодисперсних так і наноструктурованих систем, а також нанокомпозитів із струмопровідними добавками. Однак всі ці зусилля присвячені по суті своїй вирішенню двох найнагальніших проблем, з якими стикаються при побудові ЛДС – забезпечення хорошого іонного та електронного транспорту у високоіонних сполуках, які є основою катодів. Далі ми розглянемо здобутки світової науки в напрямку вирішення окреслених нами проблем при умові побудови ЛДС із застосуванням оксидів і фторидів заліза та основні запропоновані механізми струмотворчих реакцій в катодах на їх основі.

1.4.1 Механізми електрохімічних реакцій в сполуках заліза

Для сполук 3*d*-перехідних металів типу Me_yA_z (де Me = Mn, Fe, Co, Ni та ін.; A = F, O, S та ін.) в літературі запропоновано струмотворчий механізм відмінний від класичної ідеї інтеркаляції / деінтеркаляції іонів літію, на якій грунтувався принцип дії ЛДС побудованих на основі шаруватих сполук типу Li*Me*O₂. Він передбачає перебіг оборотніх реакцій наступного типу:

$$Me_{y}A_{z} + xLi \leftrightarrow zLi_{n}A + yMe$$
, де $x = nz$. (1.1)

Згідно даної реакції сполука Me_yA_z при інтеркаляції іонів літію розкладається з утворенням нанокомпозиту Me/Li_nA . При цьому утворення літійвмісної

фази є обмежуючим фактором для інтенсивного росту кристалітів металу, внаслідок чого нанокомпозит формується у вигляді матриці Li_nA в якій розміщені ізольовані наночастинки *Me* з розмірами від 1 нм до 5 нм. Це призводить до їх високої електрохімічної активності та, як наслідок, відкриває можливість перебігу оборотньої реакції окислення [226]. Однак запропонований струмотворчий механізм (1.1) не заперечує процесів інтеркаляції / деінтеркаляції іонів літію на ранніх стадіях перебігу електрохімічних реакцій, для яких характерним є невеликі значення ступеня впровадження *x*.

Зокрема, авторами [227], які вперше розглянули можливість застосування оксидів заліза в якості катодного матеріалу ЛДС, було встановлено, що інтеркаляція в діапазоні значень ступеня впровадження іонів літію 0 < x < 2супроводжується формуванням фаз впровадження Li_xFe₃O₄ і Li_xFe₂O₃. При цьому зафіксовано трансформацію гратки гематиту в кубічну щільно упаковану структуру при ступені впровадження x = 1 ат./форм.од. Авторами висловлено ідею згідно якої кубічна фаза формується в процесі надструктурного впорядкування іонів Li⁺ в гратці гематиту. В процесі подальшого відновлення фаза впровадження LiFe₂O₃ розпадається з утворенням кластерів металу та оксиду літію. Таким чином, струмотворчий механізм в даному випадку є двохстадійним, і має місце перебіг наступних електрохімічних реакцій:

$$Fe_2O_3 + Li \leftrightarrow LiFe_2O_3;$$
 (1.2)

$$LiFe_2O_3 + 5Li \leftrightarrow 3Li_2O + 2Fe.$$
(1.3)

При цьому, утворення Li₂O та Fe, згідно [60], для оксиду заліза Fe₂O₃ передбачає теоретичну питому ємність відповідного ЛДС на рівні 1007 А·год/кг.

Ефективність застосування фторидів перехідних металів в якості катодів ЛДС вперше широко висвітлено авторами роботи [228]. Подальші дослідження в даному напрямку [216]–[217], [229]–[231] доводять, що, як і у випадку оксидів заліза, струмотворчий механізм є двохстадійним. Тобто, згідно із [60] він передбачає інтеркаляційне впровадження іонів літію на початковому етапі розряду ЛДС та перебіг реакції конверсії при збільшенні значення ступеня впровадження іонів літію:

$$FeF_3 + Li \leftrightarrow LiFeF_3;$$
 (1.4)

$$LiFeF_3 + 2Li \leftrightarrow 3LiF + Fe.$$
(1.5)

Слід зазначити, що реакція типу (1.4) проходить з утворенням проміжної сполуки впровадження Li_{0,5}FeF₃. При забезпеченні повноти перебігу цих реакцій теоретична питома ємність трифториду заліза становить 712 А·год/кг [60]. В подальшому буде більш детально розкрито особливості перебігу струмотворчих реакцій для представленого ряду сполук заліза згідно приведених в літературі результатів досліджень в даному напрямку.

1.4.2 Літієві джерела струму на основі гематиту

В роботі [232] проведено порівняльний аналіз ефективності застосування гематиту різної морфології в якості катодного матеріалу ЛДС.





На розрядних кривих, отриманих авторами, чітко спостерігаються три області (рис. 1.6). Відмінності у поведінці ходу розрядних кривих зумовлені впливом морфологічних властивостей досліджуваних матеріалів зафіксовано тільки для першої області, яка відповідає інтеркаляційному впровадженню іонів літію в структуру гематиту не спричиняючи при цьому трансформацію його гратки у кубічну. Встановлено чітку залежність між розмірами частинок матеріалів та протяжністю даної ділянки розрядних кривих. Протяжне плато із потенціалом ≈ 0.85 В відповідає перебігу реакції конверсії (1.3) з утворенням наночастинок заліза. Загалом для всіх трьох матеріалів досягнуто

значень питомої ємності, із врахуванням перших двох областей розрядних кривих, близьких до теоретично розрахованого значення 1007 А·год/кг [60].



Рисунок 1.7 – Заряд-розрядні криві ЛДС на основі гематиту з питомою площею поверхні [233]: S1 - 6 м²/г, S2 - 16 м²/г, S3 - 32 м²/г, S4 – 52 м²/г

Третя область на розрядних кривих відповідає формуванню на поверхні частинок катодного матеріалу пасивуючих шарів іонів літію. Максимальну кулонівську ефективність демонструє катодний матеріал на основі монокристалічних наночастинок гематиту, для якого після 20 циклів зарядрозряду характерним є збереження питомої ємності на рівні 670 А·год/кг.



Рисунок 1.8 – Циклічні вольтамперограми ЛДС на основі нанотрубок гематиту (1, 10 і 20 цикли, швидкість сканування 0,5мВ/с) [233]

Результати досліджень авторів [233] підтверджують наші припущення висловлені в пп.1.2.1 щодо ймовірної поверхневої локалізації іонів літію у випадку побудови ЛДС на основі гематиту внаслідок відсутності наскрізних каналів в цій структурі. Зокрема, в даній роботі зафіксовано чітку залежність між величиною питомої площі поверхні катодних матеріалів та ємнісними характеристиками відповідних ЛДС (рис. 1.7). На циклічних вольтамперограмах, отриманих цими ж авторами [233] для ЛДС з катодом на основі нанотрубок гематиту (рис. 1.8), спостерігаються два піки при 1,53 В та 0,5 В на катодній вітці для першого циклу, що пов'язані відповідно з інтеркаляцією

літію та відновленням заліза. Для анодної вітки характерна наявність тільки одного піку 2,1 В, що відповідає окисленню заліза. З ростом числа циклів фіксується зсув катодних піків в сторону вищих потенціалів із зменшенням їх пікової інтенсивності, в той час як для анодного піку характерним є тільки зменшення пікової інтенсивності, що свідчить про часткову необоротність реакцій відновлення - окислення.

Водночас, на противагу приведеним вище літературним даним, в роботі [234] повідомляється, що при застосуванні мікрокристалічного гематиту з розмірами частинок 0,3 мкм також можливо досягнути значень питомої ємності > 1000 А·год/кг. При цьому кулонівська ефективність ЛДС при циклюванні із густинами струмів 0,005, 0,01, 0,05 і 0,2 мА / см² становила 93, 84, 74 і 69 % відповідно.

1.4.3 Електрохімічні властивості катодних матеріалів на основі магеміту

В процесі електрохімічного впровадження іонів літію в структуру магеміту рядом авторів [235]–[237] було зафіксовано ріст величини сталої гратки дефектної шпінелі та подальша трансформація кристалічної будови до структури типу кам'яної солі. Зокрема, в роботі [236] запропоновано механізм трансформації як результат міграції іонів Fe³⁺ з 8*a* в 16*c* вузли при досягненні розрядного потенціалу 1,6 В відносно металічного літію (рис. 1.9).



Рисунок 1.9 – ХСФА вихідного матеріалу катоду (а) та відпрацьованого катоду після впровадження іонів літію *x* = 0,87 ат./форм.од (б) [236]

Авторами [237] встановлено лінійне зростання величини сталої гратки із збільшенням ступеня впровадження іонів літію у випадку побудови ЛДС на основі $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ з розміром частинок \approx 7нм, який отримано термічним розкладом Fe(CO)₅ (рис.1.10). В цій роботі також зафіксовано різку залежність питомої ємності від розміру частинок вихідного матеріалу (рис. 1.11). Результати месбауерівської спектроскопії вказують на відновлення практично половини всієї кількості іонів Fe³⁺ до Fe²⁺ в результаті розряду ЛДС на основі нанорозмірного магеміту, що призводить до їх міграції із 8*a*-позицій в незаповнені октаедричні 16*c*-позиції, які є більшими за розмірами і придатними до розміщення іонів Fe²⁺ з більшим іонним радіусом в порівнянні з Fe³⁺. Трансформації структури в даному випадку не спостерігається до значень *x* = 1,37 ат./форм.од. Аналогічне припущення стосовно локалізації іонів літію в 8*a*-позиціях і, відповідно, можливу міграцію іонів Fe³⁺ з цих позицій в 16*c*-порожнини було висловлене і підтверджене проведеними XCФА-дослідженнями в роботі [235].



Рисунок 1.10 – Зміна сталої гратки нанодисперсного γ – Fe₂O₃ як функція питомої ємності побудованого на його основі ЛДС [237]



Рисунок 1.11 – Розрядні криві ЛДС з катодами на основі γ – Fe₂O₃ з частинками розмірами 7 нм та 1 мкм [237]

Цікавими також є результати роботи [238], авторами якої проведено порівняльний аналіз електрохімічних властивостей композиту оксид графену / магеміт та чистого магеміту. Композит демонструє лише незначне підвищення значення питомої ємності від 1032 А·год/кг (чистий γ – Fe₂O₃) до 1133 А·год/кг при розряді першого циклу, проте забезпечує хорошу кулонівську ефективність після 50 циклів заряд-розряд – 666 А·год/кг проти 224 А·год/кг у випадку чистого магеміту. Схожий композит графен / γ – Fe₂O₃ використовувався авторами [239] в ролі аноду ЛДС. В результаті досягнуто значення кулонівської ефективності 92% після 90 циклів заряд / розряду.

1.4.4 Катодні композиції літієвих джерел струму на основі фторидів заліза та їх нанокомпозитів із вуглецем

Вперше про успішне застосування FeF₃ в якості катодного матеріалу ЛДС було заявлено авторами роботи [228]. Зокрема, досягнуто значення питомої ємності на першому циклі 140 А·год/кг. Зафіксовано різкий спад даного параметру до значень порядку 80 А·год/кг після другого розряду в діапазоні напруг від 4,5 В до 2,0 В, що, на думку авторів, зумовлено низькою електронною провідністю матеріалу. Це стало причиною скоординованості вектора подальших дослідженнь в даному напрямку на вирішення проблем мінімізації втрат оборотних реакцій інтеркаляції / деінтеркаляції та формування високопровідних катодних композицій на основі фторидів заліза.

Зокрема, як один із шляхів вирішення поставлених проблем, авторами [240] запропоновано спосіб отримання катодів для ЛДС у вигляді плівок FeF₃ вирощених на струмопровідних підкладках. При цьому досягнуто значень розрядної ємності на рівні 500 А·год/кг в діапазоні напруг від 1,0 В до 4,5 В. В роботі [220] застосовано оригінальний підхід із використанням ультразвукового диспергування реакційної суміші з метою збільшення центрів кристалізації для подальшого утворення наночастинок фториду заліза. В результаті подальших тестувань ЛДС на основі синтезованих матеріалів в режимі 0,1 С отримано значення питомої ємності 118,1 А·год/кг із збереженням ємності на 50 циклі на рівні 56,6 %.

Робота [241] присвячена детальному дослідженню представленого вище (див. пп. 1.4.1) двостадійного механізму розряду ЛДС з катодом на основі FeF₃. Автори повідомляють про досягнення оборотньої ємності композиту FeF₃ / C, отриманого механічним помолом, на рівні 730 А·год/кг (рис.

1.12). Процес розряду відбувається в два етапи згідно реакцій (1.4)–(1.5). На першому етапі має місце інтеркаляційне впровадження іонів літію з їх наступною локалізацією в незайнятих іонами Fe³⁺ катіонних позицій в кристалографічній площині (204) структури матриці г-FeF₃. Це призводить до формування фази впровадження Li_{0,5}FeF₃ із структурою типу рутилу (*P*4₂/*mnm*) з її подальшою трансформацією до LiFeF₃ при відновленні Fe³⁺ до Fe²⁺. На другому етапі зафіксовано утворення ізольованих наночастинок металічного заліза розмірами \approx 3 нм в оточенні фази LiF та не ідентифікованої фази, до складу якої входять іони літію та фтору. В процесі заряду має місце формування серії нестехіометричних фаз, що в кінцевому результаті завершується утворенням фази FeF₂ з кристалічною структрою типу рутилу (*P*4₂/*mnm*).



Рисунок 1.12 – Розрядна крива ЛДС з катодом на основі нанокомпозиту FeF₃/C, густина струму *C*/100 [241]

Авторами [203] проведено порівняльний аналіз параметрів ЛДС з катодами на основі нанодисперсних матеріалів r – FeF₃ з різними морфологічними характеристиками, які отримані методом хімічного осадження з застосуванням ПАР (ЦТАБ, поліетиленгліколь) і гідротермальним методом. Максимальні характеристики демонструє матеріал з морфологією 3*D*-сітки утвореної об'єднанням наночастинок, який було отримано із застосуванням поліетиленгліколю. Згідно результатів ХСФА досліджень вихідний матеріал містить аморфну складову та частинки *r*-FeF₃ з розмірами в кілька десятків нанометрів (рис. 1.13, а). Електрохімічне впровадження іонів літію призводить до появи нових рефлексів в околі кутів лічильника 32,5°, 35°, 53,2° та 63°. При цьому спостерігається зменшення інтенсивності основного рефлексу (012) фази r – FeF₃, в той час як інші характерні рефлекси для даної фази

перестають фіксуватись. При досягненні в процесі розряду потенціалу 2,0 В, згідно результатів ХСФА аналізу, кристалітів фази r – FeF₃ не виявлено. Натомість фіксується група нових піків, які відповідають фазам LiF та металічного заліза. Після розряду до 1,0 В фіксуються тільки фази LiF та Fe⁰. В процесі заряду ЛДС спостерігається відновлення фази r – FeF₃, рефлекси якої стають домінуючими при досягненні 4,5 В. Можливість перебігу оборотньої структурної перебудови матеріалу катоду в процесі роботи ЛДС підтверджується характерним виглядом циклічної вольтамперограми (рис. 1.13, б).



Рисунок 1.13 – ХСФА катодів на основі *r* – FeF₃ на етапах процесу зарядрозряду (а) та циклічна вольтамперограма відповідного ЛДС (б) [203]

Авторами [242] для відслідковування змін ступеня окислення іонів заліза в структурі r – FeF₃ підчас перебігу електрохімічних реакцій застосовано метод месбауерівської спектроскопії. Вихідний спектр катоду окрім зееманівського секстету містить також суперпарамагнітний дублет, який формується внаслідок резонансного поглинання на ядрах Fe⁵⁷, що входять до складу нанорозмірних частинок r – FeF₃. При досягненні ступеня впровадження іонів літію x = 1,0 близько 93% іонів Fe³⁺ відновлюється до Fe²⁺. На думку авторів, зафіксований результат буде сприяти аморфізації матеріалу, що підтверджується результатами ХСФА досліджень.

Тестування кристалогідрату FeF₃·0,33H₂O в якості катодної компоненти, проведене авторами [215], показало хорошу питому ємність розряду першого циклу – 210 А·год/кг і 100 А·год/кг в режимах *C*/10 та 1*C* відповідно. Аналогічний результат демонструють ЛДС на основі отриманого у роботі [205] золь-гель методом такого ж типу кристалогідрату $FeF_3 \cdot 0,33H_2O$. Питома ємність в діапазоні напруг від 1,6 В до 4,5 В при першому розряді становить 90 А·год/кг і стабілізується після декількох циклів на рівні 50 А·год/кг.

Авторами [187] більш детально досліджено вплив структурно-зв'язаної води в кристалогідратах трифторидів заліза на їх електрохімічні властивості. Отримано значення питомих ємностей 30,5 А·год/кг, 88,0 А·год/кг і 48,4 А·год/кг в діапазоні напруг від 2,0 В до 4,5 В відповідно для ЛДС на основі FeF₃·3H₂O, FeF₃·0,33H₂O і FeF₃ в режимі *C*/2. Також зафіксовано значне падіння значень питомих ємностей після 50 циклів – 26,0 А·год/кг 55,9 А·год/кг і 26,4 А·год/кг відповідно. Отриманий максимальний результат для випадку кристалогідрату FeF₃·0,33H₂O авторами пояснюється підвищенням електронної провідності матеріалу за рахунок наявності в його структурі невеликої кількості молекул води, які також відіграють роль структурного стабілізатора. Однак, їх надлишок в структурі FeF₃·3H₂O зумовлює структурну нестійкість цієї фази, а також низьку питому ємність.

При побудові ЛДС на основі трифторидів заліза у вигляді ієрархічних 3D-наноструктур авторами [213] досягнуто стабільні значення питомої ємності протягом 50 циклів заряд-розряд на рівні 123 А·год/кг та 101 А·год/кг за умови одноелектронної передачі в режимах надвисоких густин струму розряду 3C та 10C відповідно. Отримані результати автори пояснюють проявом синергетичного ефекту швидкісного перенесення заряду пористою ієрархічною структурою, яка забезпечує хороший іонний транспорт. Тестування так званих наноквіток, отриманих в роботі [208], показують розрядну ємність 160 А·год/кг в діапазоні напруг від 1,6 В до 4,5 В.

Для вирішення проблеми низької електронної провідності трифторидів заліза рядом авторів запропоновано формування нанокомпозитів із струмопровідними добавками. Зокрема, отримані авторами [187] методом механічного помолу композити фторидів заліза з ацетиленовою сажею демонструють початкові ємності 342 А·год/кг, 703 А·год/кг і 606 А·год/кг для відповідних матеріалів FeF₃·3H₂O, FeF₃·0,33H₂O і FeF₃. Однак, кулонівська ефективність цих композитів є доволі низькою. Збереження ємності становить 32,6 %, 23,7 % і 8,33 % після 35 циклів. У випадку одноелектронної передачі в діапазоні напруг від 2,0 В до 4,5 В композит FeF₃·0,33H₂O / сажа показав високу розрядну ємність 160,2 А год/кг в режимі С/2 і 137,5 А год/кг в режимі 5С [214]. Ще вищу ефективність продемонстрував нанокомпозит FeF₃/С отриманий авторами [216]–[217], для якого зафіксовано значення розрядної ємності в діапазоні потенціалів від 2,8 В до 3,4 В на рівні 200 А год/кг. При зміщенні нижньої границі діапазону циклювання до 1,8 В значення питомої ємності становить близько 600 А год/кг. Аналогічні результати приведено в роботі [199], де для нанокомпозиту FeF₃/C зафіксовано питому ємність 224 А год/кг в діапазоні напруг від 2,0 В до 4,5 В з кулонівською ефективністю 71 %. Натомість авторами [220], використовуючи аналогічного складу композитний матеріал в тих же умовах, досягнуто значення ємності лише 179 А.год/кг, а також відмічається зниження кулонівської ефективності до 58,6 %. Близьке до 100% значення кулонівської ефективності зафіксовано авторами [219] при тестуванні ЛДС на основі композитного матеріалу FeF₃·0,33H₂O/C. В потенціальному інтервалі від 1,8 В до 4,5 В питома ємність першого розряду становить 233,9 А год/кг. На другому розряді значення зменшується до 180 А год/кг і залишається стабільним протягом 50 циклів.

В ряді робіт [205], [207], [221]–[223], [225] нанокомпозити типу трифторид заліза / вуглець формувались з використанням графену, що, прогнозовано, повинно забезпечити шляхи для швидкого і безперервного електронного та іонного транспорту, а також уникнути аморфізації матеріалу підчас циклювання. Проте зафіксовані експлуатаційні характеристики ЛДС на їх основі не вказують на значний прогрес в даному напрямку. Отримані значення корелюють із відповідними величинами для ЛДС побудованими із використанням ацетиленової сажі. Діапазон досягнутих значень питомих ємностей ЛДС на основі трифторид заліза / графен становить переважно від 100 А·год/кг до 290 А·год/кг при циклюванні в режимі 0,1*С*. Підсумовуючи проведений вище аналіз перспективності побудови ЛДС на основі оксидів та фторидів заліза, а також основних досягнень та розробок світової науки у цій сфері слід відзначити наступне:

1. При побудові ЛДС постійно актуальною залишається проблема підвищення їх енергоефективності за умови зменшення собівартості. Більшість досліджень по цій проблематиці ведуться в напрямку розробки новітніх катодних композиційних матеріалів найрізноманітнішої морфології, що покликано вирішити дві найнагальніші задачі – забезпечення хорошого іонного та електронного транспорту в структурі катоду.

2. Серед оксидів заліза найбільш перспективними видаються наноструктуровані матеріали на основі фаз гематиту та магеміту. Вибір зумовлений двома факторами: наявністю в їх структурі великої кількості незаповнених аніонних порожнин, які можуть слугувати потенційними позиціями локалізації іонів літію при інтеркаляційному впровадженні, та розвинена канальна структура матеріалів, що дозволяє прогнозувати хороший транспорт інтеркалюючих іонів до фронту перебігу струмотворчих реакцій. Актуальними при цьому залишаються питання розробки методик роздільного отримання гематиту та метастабільного магеміту в наноструктурованому стані, які б дозволяли цілеспрямовано керувати фазовим складом та морфологією кінцевого продукту, що, в свою чергу, відкриє можливість для інтеркаляції іонами літію максимально можливого об'єму матеріалу.

3. Основними недоліками трифторидів заліза як основи катодної композиції ЛДС є їх низька електропровідність, що перешкоджає вільному транспорту електронів в зону струмотворчих реакцій, та схильність до самовільної гідратації. Одним із найбільш перспективних напрямків по оптимізації процесів переносу заряду в катодах на їх основі є перехід до використання наноструктурованих форм цих матеріалів і нанокомпозитів із струмопровідними добавками, що дозволить збільшити площу контакту з електролітом та зменшити довжини електронного та іонного пробігу в межах окремо вибраної частинки. Цілий ряд невирішених задач створює також над-
звичайна гігроскопічність трифторидів заліза. На даний час сукупність літературних даних стосовно механізмів дегідратації кристалогідратів трифторидів заліза є доволі різнорідною та часто суперечливою. Однією із причин є висока ймовірність перебігу процесу пірогідролізу підчас дегідратації з утворення паразитної фази гематиту. Також нез'ясованими залишаються питання збереження та однорідності фазового складу матеріалу при переході системи в нанорозмірний стан внаслідок можливості перебігу оборотніх фазових переходів типу «безводна форма – кристалогідрат». Ефективне вирішення вищеприведених проблем можливе за умови детальних досліджень взаємозв'язків між технологічними умовами синтезу та структурно-морфологічними параметрами кінцевих продуктів, що дозволить в результаті отримувати монофазні матеріали вибраного ступеня гідратації та заданої морфології.

4. Аналіз літературних даних стосовно енергоємнісних параметрів та кулонівської ефективності ЛДС на основі сполук заліза демонструє значний розкид значень відповідних величин. Разом із тим, значне зростання кількості публікацій протягом останніх років в даному напрямку свідчить на користь його перспективності та актуальності. Загалом, основними поставленими задачами тут є наступні: встановлення взаємозв'язків між технологічними умовами синтезу та структурно-фазовими, морфологічними і електрохімічними властивостями матеріалів; детальне з'ясування механізмів струмотворчих реакцій та проблематика збереження структурної стабільності матеріалів підчас їх перебігу; створення оптимальних катодних композицій для досягнення максимальних значень енергоємнісних параметрів та кулонівської ефективності відповідних ЛДС. Комплексні дослідження вищеозначених наукових задач є актуальною науковою проблемою вирішення якої стане теоретичним високоенергоефективних підгрунтям подальшого конструювання для електрохімічних джерел струму.

Література до розділу

1, 17-19, 23, 56-242.

РОЗДІЛ 2

МЕХАНІЗМИ ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ЗАЛІЗА

2.1 Дослідження кінетики процесів утворення металорганічного ксерогелю на етапах золь-гель синтезу. Модифікація методу Печіні

Ефективним способом отримання оксидних фаз високого ступеня гомогенності є метод Печіні, який являє собою комбінацію методів золь-гель синтезу та термічного розкладу металорганічних прекурсорів. Суть його полягає у формуванні на початковому етапі металорганічних гідрокомплексів в реакційній суміші, до складу якої входять водні розчини солей металів і карбонових кислот, а також багатоатомні спирти. Це нівелює різницю в індивідуальній поведінці катіонів у розчині, сприяє подальшій гомогенізації золю і дозволяє уникнути сепарації компонентів на наступних стадіях синтезу [157]. Після видалення, в результаті упарювання золю, надлишку води утворюється полімерний металорганічний ксерогель, який при подальшому нагріванні самозаймається при температурах від 150°С до 200°С. Це призводить до його автономного високотемпературного термічного розкладу (температура фронту горіння становить від 800°С до 1200°С) з утворенням стабільних оксидних фаз металів. Особливістю методу Печіні є забезпечення однорідності катіонного складу розчину, що є величезною перевагою при синтезі високогомогенних фаз складних оксидів типу шпінелі, ортофериту чи гранату, а основним недоліком – неконтрольована температура вигорання органічної складової ксерогелю. Відомо також про застосування даного методу для синтезу гематиту, магнетиту та композитів на їх основі [243], однак повідомлення про можливість отримання при його використанні метастабільних фаз, зокрема магеміту у – Fe₂O₃, відсутні. Нами запропоновано [29] модифікацію цього методу, яка полягає у запобіганні автовідпалу шляхом вибору оптимальної атмосфери при формуванні металоорганічного ксерогелю та контролю температури на даному етапі, що прогнозовано дозволить отримати при подальшому терморозкладі наноструктурований магеміт з пористою морфологією.

Отримання золю металорганічних гідрокомплексів в реакційній суміші відбувається в результаті гідролітичної поліконденсації комплексних іонів у водних розчинах солей. Має місце перебіг наступних процесів [244]:

а) гідроліз неорганічних солей заліза з утворенням мономерів;

- б) початковий етап нуклеації на якому має місце перебіг реакцій оляції та оксоляції між утвореними гідрокомплексами з формуванням олігомерів;
- в) формування тримірної сітки металорганічних гідрокомплексів в результаті старіння золю.

Фазовий склад та морфологія кінцевого продукту визначаються типом солі, температурою, молярною концентрацією та величиною *pH* реакційного середовища, умовами термічної обробки [96].

2.1.1 Гідроліз та нуклеація у водних розчинах солей заліза

На першому етапі гідролізу в результаті дисоціації Fe(NO₃)₃·9H₂O у водному розчині формуються октакоординовані гідрокомплекси [Fe(OH₂)₆]³⁺ з іонами Fe³⁺ у високоспіновому стані, що зумовлено виконанням умови $P > \Delta$ (P = 286 кДж/моль – енергія спарювання електронів; $\Delta = 165$ кДж/моль – різниця енергій між t_{2g} та e_g групами *d*-орбіталей іона Fe³⁺). Для сформованого гідрокомплексу спостерігається швидкий обмін із частотою 160 с⁻¹ [245] молекул води лігандного оточення та об'єму згідно реакції:

 $[Fe(H_2O)_n]^{z_+} + H_2O^* \rightarrow [Fe(H_2O)_{n-1}(H_2O^*)]^{z_+} + H_2O$ (2.1)

Депротонізація розпочинається за рівнянням:

$$\left[\operatorname{Fe}(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{6}\right]^{3+} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \leftrightarrow \left[\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{5}\right]^{2+} + \operatorname{H}_{3}\operatorname{O}^{+}$$
(2.2)

Згідно квантово-механічних розрахунків авторів [246] зміна енергії Гібса для реакції (2.2) становить 244 кДж/моль. Характерні відстані Fe – O (гідрооксид) та Fe – O (оксид-гідрооксид) для комплексу $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ становлять відповідно 1,76 Å та 2,15 Å [244]. Для вихідного гідрокомплексу $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ довжина зв'язку Fe – O змінюється в діапазоні від 2,01 Å до 2,05 Å [247]. Теоретичні розрахунки при застосуванні теорії функціонала електронної густини проведені авторами [246] встановили значення даного параметру близьке до 0,206 нм. Експериментально визначена довжина хімічного зв'язку Fe – О в роботі [248] рівна 0,199 нм. Згідно результатів досліджень методом EXAFS-спектроскопії [249] цей параметр рівний 1,98 Å і є близьким до кристалографічних розрахунків 2,00 Å.

В результаті гідролізу неорганічних солей заліза у водних розчинах можливе існування наступних гідрокомплексів [250]:

 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$ Загальний вигляд реакції депротонізації наступний (*h* – ступінь гідролізації):

$$[\operatorname{Fe}(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{6}]^{3+} + h \cdot \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \leftrightarrow [\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{h}(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})_{6-h}]^{(3-h)+} + h \cdot \operatorname{H}_{3}\operatorname{O}^{+}$$
(2.3)

Таким чином, в результаті депротонізації первинного гідрокомплексу $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ утворюються комплекси $Fe(OH)^{2+}$ та $Fe(OH)_2^+$, які у водних розчинах солі нітрату заліза існують у вигляді гідроструктур $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ та $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$ відповідно. Димерні комплекси $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$ та $[Fe_2O]^{4+}$ утворюються при наявності в реакційному середовищі органічних лігандів. Важливим при цьому є локалізація ОН-груп в таких мономерах. Згідно розрахунків [246], *trans*-координація для гідрокомплексу $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ у водних розчинах володіє незначною термодинамічною перевагою порівняно з *сіs*-формою (величини ΔG відповідно рівні

сіз-формою (величини ΔG відповідно рів 3,85 та 4,37 кДж/моль).

Згідно з теорією часткового заряду Генрі [251] ступінь гідролізації h мономерів [Fe(OH)_h(H₂O)_{6-h}]^{(3-h)+} є функцією pH реакційного середовища. Розрахована нами залежність ступеня гідролізації від pH реакційної суміші [20], до складу якої входить нітрат заліза Fe(NO₃)₃·9H₂O представлена на рис. 2.1.



Рисунок 2.1 – Залежність ступеня гідролізації h мономерів [Fe(OH)_h(H₂O)_{6-h}]^{(3-h)+} від pH реакційного середовища [20]

Існує два механізми депротонізації – прямий та ступінчастий. Перший механізм передбачає перебіг реакції (2.3), в результаті якої комплекси із ступенем гідролізації h = 1; 2; 3 та 4 формуються безпосередньо в результаті дисоціації первинного мономеру [Fe(H₂O)₆]³⁺. Другий механізм передбачає ступінчаєте збільшення ступеня гідролізації h мономерів [Fe(OH)_h(H₂O)_{6-h}]^{(3-h)+} з кроком $\Delta h = 1$ згідно наступної реакції:

$$[Fe(OH)_{h}(H_{2}O)_{6-h}]^{(3-h)+} + H_{2}O \leftrightarrow [Fe(OH)_{(h+1)}(H_{2}O)_{6-(h+1)}]^{(3-(h+1))+} + H_{3}O^{+}$$
(2.4)

На основі даних про величину констант рівноваги процесів, які мають місце у водних розчинах Fe^{3+} [252]–[253] нами розраховано залежність рівноважних концентрацій мономерів [Fe(OH)_h(H₂O)_{6-h}]^{(3-h)+} від величини *pH* реакційного середовища для двох механізмів депротонізації (рис. 2.2). Для розчинів із значенням $0 \le pH \le 2$, згідно побудованих нами діаграм (рис. 2.1 та 2.2), продуктами гідролізу є мономери [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺, які в результаті оляційної взаємодії формують димери [Fe₂(OH)₃(H₂O)₇]⁰ за наступною реакцією:

$$2[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} \rightarrow [Fe_2(OH)_3(H_2O)_7]^0 + H^+ + 2H_2O$$
(2.5)

Процес формування такого типу димерів зафіксовано в роботі [254] методом EXAFS-спектроскопії. Це також підтверджується результатами роботи [255], в якій досліджувались процеси старіння водних розчинів нітрату заліза при кімнатній температурі (25°С) і встановлено, що система перебуває в нерівноважному стані. Старіння супроводжується процесами оляції мономерів з утворенням полімерного конденсату. Виявлено, що *pH* розчинів в процесі старіння зменшується стадійно. На першому етапі спостерігається різке падіння значення *pH* на протязі від 1 дня до 7 днів. Для другого етапу характерним є повільне зменшення *pH* на протязі періоду часу до 60 днів. Для розчинів із більшими значеннями співвідношення OH/Fe спостерігається більш різке зменшення величини *pH* на першому етапі релаксації, що супроводжується утворенням агломератів у вигляді ланцюгів. Процес старіння досліджуваних розчинів призводить до збільшення коефіцієнта седиментації, що свідчить про збільшення розміру агломератів. В роботі [249] встановлено, що для водних розчинів нітрату існує мінімальне порогове значення *pH*_в вище якого починається швидке осадження полімеру. Результати оптичної спектроскопії у видимому діапазоні показали, що для розчинів з $pH > pH_{\rm B}$ спостерігається ріст поглинання світла при старінні золю. Схожі результати отримано авторами [256]–[257]. В роботі [258] запропоновано трьохстадійний процес старіння водних розчинів нітрату заліза при додаванні NaOH.

Авторами цієї роботи також запропоновано можливі механізми формування і старіння водного розчину нітрату заліза в результаті перебігу реакцій оляції та оксоляції з утворенням полімерів, в яких іони Fe³⁺ з'єднані між собою через ОН-групи та іони О²⁻ відповідно. Для пошуку ефективних важелів впливу на перебіг процесу полімеризації нами проводились детальні дослідження кінетики оляції та оксоляції при модельному синтезі структури діоксиду титану із водного розчину тетрахлориду титану, для якого можливе формування в залежності від умов середовища рутильної чи анатазної структур, що безпосередньо випадають в



Рисунок 2.2 – Залежність концентрації комплексів [Fe(OH)_h(H₂O)_{6-h}]^{(3-h)+} від *pH* середовища: прямий (а) та ступінчастий (б) механізм депротонізації [20]

осад [6]–[7]. Було встановлено, що наявні в реакційній суміші сульфат аніони, блокуючи протяжний ріст полімерних ланцюгів $[Ti_n(OH)_{4n}(H_2O)_2]^0$, сприяють формуванню гвинтових полімерних структур, що призводить до формування анатазної структури. Утворення полімерних ланцюгів комплексних іонів заліза відбувається внаслідок реакції оляції між мономерами за наступним механізмом, який є схожим до [7]:

$$[[Fe(OH)_{2}(H_{2}O)_{4/2}]^{+}]_{n} + [Fe(H_{2}O)_{6}]^{3+} \rightarrow [[Fe(OH)_{2}(H_{2}O)_{4/2}]^{+}]_{n+1} + 2H^{+} + 2H_{2}O \quad (2.6)$$

Конденсація полімерів відбувається в результаті депротонізації двох окремих ланцюгів з формуванням подвійного зв'язку та їх об'єднання кінцями – реакція оксоляції [94]:

$$2[[Fe(OH)_{2}(H_{2}O)_{(4-2p)/2}(OH)_{2p/2}]^{(1-p)+}]_{n} \rightarrow [FeO(H_{2}O)(OH)_{2/2}O_{3/3}]_{2n} + +2n(1-p)H^{+}+2nH_{2}O \quad (0 \le p \le 1)$$
(2.7)

Вірність побудованих нами [20] на основі теоретичних розрахунків діаграм (рис. 2.2) підтверджується результатами оптичної спектроскопії видимого та ультрафіолетового діапазону відібраних проб 0,001 M розчину нітрату заліза при його хімічному титруванні аміачною водою (5% водний розчин) (рис. 2.3) (спектрофотометр ULAB 102UV). На отриманих залежностях оптичної густини $A = \lg (I/I_0)$ (де I_0 та I – інтенсивності світлового пучка після проходження його через відповідно контрольний та досліджуваний розчини) від довжини хвилі λ зафіксовано чіткі максимуми для значень pH = 1,1 та 3,2. Зсув максимуму області пропускання з 340 нм до 300 нм відповідає переходу між рів-

новажними станами системи із сформованими в досліджуваному розчині гідрокомплексами $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ та $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$ відповідно. Таким чином, в нашому випадку для водних розчинів нітрату заліза із значенням pH < 3,2 характерним є домінування мономерів типу $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$.



Рисунок 2.3 – Спектри пропускання розчинів нітрату заліза (0,001 М) при різних значеннях їх *рН*

2.1.2 Механізм впливу цитрат-аніонів на процеси гідролізу та нуклеації оксидів заліза

В ряді робіт [74], [94], [259]–[266] було зафіксовано залежність характеру гідролізації, нуклеації та подальшої кристалізації оксидів та гідроксидів заліза від наявності в реакційному середовищі гідроксикарбоксильних кислот. Зокрема, в [74] спостерігалось зменшення швидкості кристалізації аморфного Fe(OH)₃ з наступним формуванням α – FeOOH чи α – Fe₂O₃ в присутності цитрат-аніонів. Було відмічено, що максимальний ефект фіксується саме для випадку монокарбоксильної лимонної кислоти (H₄L).

Аналізуючи наявні розрізнені літературні дані можна виділити два механізми впливу цитрат-аніонів на процеси гідролізації та нуклеації гідроксидних фаз заліза. На 1 етапі має місце формування металорганічних комплексів. Наявність цитрат-аніонів в реакційній суміші зменшує ймовірність утворення полімерних ланцюгів за рахунок просторового обмеження реакцій нуклеації

мономерів. В результаті формується велика кількість дрібних зародків і механізм впливу цитрат-аніонів змінюється. На 2 етапі визначальною є адсорбція аніонів лимонної кислоти на поверхні утворених зародків, що забезпечує їх стабілізацію та запобігає подальшій агломерації. Важливим при цьому є тип домінуючих в реакційному середовищі цитрат-аніонів.



Рисунок 2.4 – Діаграма залежності концентрації аніонів $(H_{4-h}L)^{-h}$ (h = 1, 2, 3) від молярної концентрації водних розчинів лимонної кислоти та значення їх *pH*

Беручи до уваги значення констант дисоціації лимонної кислоти у водному розчині ($pKa_1 = 3,13$; $pKa_2 = 4,76$; $pKa_3 = 6,40$ за н.у.) нами було побудовано концентраційну діаграму для можливих типів цитрат-аніонів (H₄.

 ${}_{h}L)^{-h}$ (h = 1, 2, 3), які утворюються при дисоціації лимонної кислоти, в залежності від молярної концентрації розчинів та величини їх pH (рис. 2.4). Встановлено, що за нормальних умов при значеннях pH < 3 в розчині будуть домінувати аніони ($H_{3}L$)⁻. Температурні залежності констант дисоціації не вносять значних змін в концентраційний розподіл типів аніонів ($H_{4-h}L$)^{-h}.

Цитрат-аніони адсорбуються на поверхні гідроксидів за механізмом лігандного обміну: $Fe - OH + (H_3L)^2 = Fe - H_3L + OH^2$. При цьому можуть утворюватися як монодентатні так і бідентатні конфігурації, проде згідно з даними [260] перший варіант є ймовірніший. Хемосорбований аніон також може мігрувати по поверхні зародка, що зумовлює каталітичний вплив незначних концентрацій лимонної кислоти на формування гідроксидних фаз заліза [261]. В роботі [264] висувається припущення про ймовірне формування лігандних містків між зародками гідрооксиду заліза. А це, в свою чергу, повинно просторово обмежити подальший ріст кластерів гідроксиду заліза та стабілізувати матеріал в нанодисперсній формі. Авторами [265] зафіксовано ріст питомої площі поверхні зразків у – FeOOH при збільшенні вмісту в реакційному середовищі цитрат-аніонів. Схожі результати представлено в роботі [259], де було виявлено зменшення швидкості росту зародків гідроксидів заліза α – і β – FeOOH при збільщенні концентрації цитрат-аніонів у водному розчині. Для малих концентрацій лимонної кислоти (до 0,5 мол.%) авторами також зафіксовано вплив цього параметру на морфологію кінцевого продукту. Ріст зародків відбувається вздовж кристалографічної осі b, в той час як ріст вздовж осі с припиняється. В роботі [266] стверджується, що в присутності цитрат-аніонів переваги до утворення матиме фаза β – FeOOH.

2.1.3 Дослідження процесів формування цитратних комплексів заліза

Як свідчать літературні дані [262], [267]–[273], при змішуванні водних розчинів нітрату заліза та лимонної кислоти в результаті гідролізу в залежності від *pH* середовища та молярної концентрації розчинів можуть форму-

ватися комплекси цитрату заліза різного складу. Величини типових констант рівноваги їх утворення отримано авторами [267] (табл. 2.1.).

L'andre Barray	lg	jK
комплекси	Вольтамперометрія	Спектрофотометрія
$(\text{Fe}L\text{H})^0$	_	36.27±0.01
$(FeL_2)^{5-}$	36,27±0,21	38.85 ± 0.08
$(\text{Fe}L_2\text{H})^{4-}$	41,40±0,48	44.60±0.01
$(FeL_2H_2)^{3-1}$	47,46±0,10	48.06±0.01

Таблиця 2.1 – Константи рівноваги реакцій формування цитратних комплексів заліза (Fe³⁺) [267]

Для з'ясування кінетичних характеристик реакцій формування комплексних іонів цитрату заліза при дослідженнях взаємодії водних розчинів нітрату заліза та лимонної кислоти нами було застосовано метод оптичної спектрофотометрії. В нашому випадку *pH* робочих розчинів нітрату заліза та лимонної кислоти з молярними концентраціями 0,001 М становило відповід-

но 2,31 та 2,62. Порівнювалися спектри поглинання розчинів в яких концентрація іонів металу C_{Me} була фіксована, а молярний вміст лимонної кислоти C_L змінювався (рис. 2.5). Отримані спектри поглинання є практично ідентичними, що вказує на формування в результаті реакції комплексоутворення тільки одного типу гідрокомплексів цитрату заліза [274].



Рисунок 2.5 – Спектри поглинання гідрокомплексів цитрату заліза отримані за умови співвідношень молярних концентрацій нітрату заліза та лимонної кислоти як 1:1, 1:10, 1:100

Для встановлення стехіометричного складу утворених комплексів було застосовано метод Остромисленного-Жоба, який грунтується на функціональній залежності оптичної густини середовища *A* від концентрації поглинаючих світло частинок:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} C d \tag{2.8}$$

де ε_{λ} – коефіцієнт молярного поглинання; *С* – концентрація розчину, моль/л; *d* – товщина поглинаючого шару розчину, м.

Формування металорганічних комплексів відбувається згідно реакції:

$$Fe^{3+} + n(H_{4-h}L)^{-h} \to Fe((H_{4-h}L)^{-h})_n$$
 (2.9)

де *n* – стехіометричний коефіцієнт.

Константа рівноваги реакції утворення комплексів визначається як:

$$K = [Fe((H_{4-h}L)^{-h})_n] / ([Fe] \cdot [(H_{4-h}L)^{-h}]^n)$$
(2.10)

де $[Fe((H_{4-h}L)^{-h})_n]$ – концентрація утворених металорганічних комплексів; [Fe] – концентрація іонів Fe³⁺ у вихідному розчині; $[(H_{4-h}L)^{-h}]$ – концентрація цитрат-аніонів у вихідному розчині.

Таким чином, оптична густина середовища буде прямо пропорційна до концентрації утворених металорганічних комплексів за умови, що поглинанням світла на розчинах вихідних речовин можна знехтувати:

$$A_{\lambda} = const \cdot [Fe((H_{4-h}L)^{-h})_n]$$
(2.11)

Згідно проведених досліджень прекурсорів (рис. 2.6) розчин лимонної кислоти (0,001 М) є прозорим у всьому видимому діапазоні довжин хвиль. Оптичний спектр розчину нітрату заліза (0,001 М) містить максимум погли-

нання в околі 300 нм, який не простягається далі $\lambda = 450$ нм. Для забезпечення умови оптичної прозорості дослідження проводилися в вікні довжин хвиль $475 \le \lambda \le 575$ нм. Готувалися серії розчинів з відмінними співвідношеннями об'ємів нітрату заліза V_{Fe} і лимонної кислоти V_L при фіксованому загальному об'ємі V.



Рисунок 2.6 – Спектри поглинання водних розчинів (0,001М) нітрату заліза (1) та лимонної кислоти (2)



Кожен розчин характеризувався параметром $b = V_L/V_{Fe}$ – співвідношенням між об'ємами розчинів лимонної кислоти і нітрату заліза. На отриманих залежностях lg A від lg b для розчинів, які містять гідрокомплекси цитрату заліза фіксуються максимуми для значень lg b близьких до 0 (рис. 2.7), що відповідає співвідношенню між об'ємами розчинів лимонної кислоти і нітрату заліза $V_L/V_{Fe} = 1$. Тобто має місце формування однотипних комплексів [Fe((H_{4-h}L)^{-h})_n] із стехіометричним коефіцієнтом n = 1. Це також підтверджується залежністю lg(pH) від lg b (рис. 2.8). Мінімальні значення pHреакційного середовища фіксуються для розчинів із величиною $b \approx 1$, що свідчить про максимальну інтенсивність перебігу реакцій депротонізації і, як

-0.3

-0.6

0.0

0.3

0.6

lg(b)

наслідок, відповідає максимальній концентрації металорганічних комплексів типу [Fe(H_{4-*h*}L)^{-*h*}] в робочому розчині. При цьому на початковому етапі гідролізації в реакційному середовищі домінували мономерні гідрокомплекси [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺ внаслідок виконання умови pH < 3,2 (див. пп. 2.1.1.1) для вихідного розчину нітрату заліза (0,001 M, pH = 2,31). Беручи до уваги, що за цих умов ступінь дисоціації лимонної кислоти у водному розчині становить h = 1, то ймовірним є два варіанти процесу комплексоутворення:

$$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} + (H_3L)^{-} \rightarrow [Fe(OH)(H_2L)^{2-}(H_2O)_3]^0 + H^+ + 2H_2O \qquad (2.12)$$

$$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} + (H_3L)^{-} \rightarrow [Fe(OH)_2(H_2L)^{2-}(H_2O)_2]^{-} + 2H^{+} + 2H_2O \qquad (2.13)$$

Реакція (2.13) має термодинамічні переваги, оскільки цей варіант процесу комплексоутворення супроводжується ростом симетрії утвореної структури порівняно із комплексом [Fe(OH)(H₂L)²⁻(H₂O)₃]⁰. Для металорганічного комплексу [Fe(OH)₂(H₂L)²⁻(H₂O)₂]⁻ характерною є координація молекул води в аксіальних положеннях, а приєднання ліганда (H₂L)²⁻ та формування двох зв'язків Fe – OH відбувається в екваторіальній площині. Внаслідок цього формується моноядерний бідентатний комплекс цитрату заліза (рис. 2.9, а).



Рисунок 2.8 – Залежність lg (pH) від lg b для розчинів, які містять гідрокомплекси цитрату заліза [Fe(H_{4-h}L)^{-h}]

Рисунок 2.9 – Моноядерні бідентатний (а) і тридентатний (б) комплекси цитрату заліза

Процес комплексоутворення супроводжується зниженням pH реакційного середовища. При взаємодії рівних об'ємів 0,001М розчинів лимонної кислоти (pH = 2,62) та нітрату заліза (pH = 2,31) величина pH розчину

продуктів реакції становить pH = 1,76. Як свідчить експериментальна залежність зміни оптичної густини водного розчину цитрату заліза від значення його pH (рис. 2.10), сформований бідентатний комплекс є нестійким. Ймовірність його руйнування зростає із появою вільних мономерних гідрокомплексів заліза при збільшенні pH. Основними можливими причинами його руйнування можна вважати ріст ймовірності обриву зв'язку Fe³⁺ – (H₂L)²⁻ та порушення симетрії комплексу при депротонізації однієї з аксіально-координованих молекул води. При досягненні $pH \approx 5$ відбувається повна дисоціація лимонної кислоти і, як наслідок, різко зростає ймовірність формування міцного моноядерного тридентатного комплексу цитрату заліза (рис. 2.9, б).

Таким чином, можна чітко розділити діапазони значень *pH* при яких в реакційному середовищі домінуватимуть два різних типи моноядерних гідрокомплексів цитрату заліза. При *pH* < 3 водний розчин містить нестійкі бідентатні комплекси [Fe(OH)₂(H₂L)²⁻(H₂O)₂]⁻, в яких іони октакоординованого Fe³⁺ формують зв'язки із OH-група-



Рисунок 2.10 – Залежність оптичної густини робочих розчинів цитрату заліза від величини *pH* реакційного середовища

ми в екваторіальних позиціях та молекулами води відповідно в аксіальних вершинах. При pH > 6 в розчині формуються міцні моноядерні тридентатні комплекси цитрату заліза [Fe(OH)₂(HL)³⁻(H₂O)]²⁻.

Для встановлення константи рівноваги реакції формування металорганічних комплексів (2.10) нами було застосовано оригінальний підхід, який можна розглядати як вдосконалену модифікацію методу Остромисленного-Жоба. Для нашого випадку функціональну залежність оптичної густини розчину від концентрації сформованих цитратних комплексів (2.8) із врахуванням (2.10) можна записати наступним чином:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \mathcal{K} \left[\operatorname{Fe} \right] \cdot \left[(\operatorname{H}_{4-h} L)^{-h} \right]^{n} d = S(\lambda) \mathcal{K} \left[\operatorname{Fe} \right] \cdot \left[(\operatorname{H}_{4-h} L)^{-h} \right]^{n}$$
(2.14)

де $S(\lambda) = \varepsilon_{\lambda}d - \phi$ ункція, що визначає залежність *А* від довжини хвилі.

Беручи до уваги умову застосування методу Остромисленного-Жоба $(V_L + V_{Fe}) = const$ можна вважати, що в реакційному середовищі концентрації іонів Fe³⁺ та аніонів (H_{4-h}L)^{-h} є пропорційними до об'ємів водних розчинів відповідних прекурсорів V_{Fe} та V_L , які використані при його приготуванні. І тоді для робочого розчину буде справедливим відношення:

$$b = V_L / V_{Fe} = [(H_{4-h}L)^{-h}] / [Fe]$$
(2.15)

Із врахуванням (2.15) рівність (2.14) можна записати як:

$$A_{\lambda} = S(\lambda) K \cdot [Fe]^{n+1} \cdot b^n$$
(2.16)

Застосувавши логарифмування та врахувавши, що стехіометричний коефіцієнт в нашому випадку, як було встановлено вище, *n* = 1, отримуємо:

$$\lg A_{\lambda} = \lg S(\lambda) + \lg K + 2\lg[Fe] + \lg b$$
(2.17)

Для кожного значення параметру *b* було побудовано лінійні залежності $\lg A = f(\lg b)$. Встановлено, що сума $P = (\lg K + 2\lg[Fe] + \lg b)$ для всього масиву даних в діапазоні зміни параметра *b* від 0,2 до 2,8 залишається практично незмінною (табл. 2.2).

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

Концентрація іонів Fe^{3+} для заданого параметру *b* визначалась як:

$$[Fe]_b = [Fe]_{b=1} \cdot (A_b / A_{b=1})$$
(2.18)

де $[Fe]_{b=1}$ – концентрація іонів Fe^{3+} в реакційному середовищі за умови рівності об'ємів водних розчинів лимонної кислоти та нітрату заліза, що відповідає повноті перебігу реакції формування цитратних комплексів заліза. На основі отриманих даних нами було розраховано константу рівноваги

реакції утворення цитрату заліза *К*. Достовірність отриманих числових значень забезпечується можливістю проведення статистичного аналізу отриманої сукупності даних. Згідно розрахунків, усереднене значення константи рівноваги реакції (2.13) формування моноядерних бідентатних комплексів цитрату заліза [Fe(OH)₂(H₂L)²⁻(H₂O)₂]⁻ становить 1gK = 12,12±0,39, що узгоджується із результатами авторів [262] (1gK = 11,4).

2.2 Методи отримання та термічної постобробки систем мезопористого та нанодисперсного магеміту

Для отримання систем мезопористого та нанодисперсного магеміту застосовувався цитратний золь-гель метод в декількох модифікаціях, умови реалізації яких визначали морфологічні характеристики кінцевого продукту. В усіх варіантах в якості вихідних прекурсорів використано нонагідрат нітрату заліза Fe(NO₃)₃·9H₂O (Appli Chem GmbH) та моногідрат лимонної кислоти $C_6H_8O_7·H_2O$. Реакційне середовище формували шляхом крапельного введення водного розчину Fe(NO₃)₃·9H₂O у водний розчин $C_6H_8O_7·H_2O$ з перемішуванням при температурі $35 - 45^{\circ}$ C (рис. 2.11). Перебіг реакцій комплексоутворення веде до формування у реакційному середовищі моноядерних комплексів цитрату заліза. Контроль молярної концентрації розчинів прекурсорів та значення їх *pH*, а також величина *pH* реакційного середовища дозволяє цілеспрямовано впливати на процеси перебігу реакцій гідролізу, оляції та поліконденсації. Це, в свою чергу, дозволяє контролювати тип утворених цитратних комплексів та ступінь гідроксильованості цитрату заліза.

На другому етапі сформований колоїдний розчин цитрату заліза висушували протягом 5 – 7 днів при температурі $60 – 70^{\circ}$ С в результаті чого отримували ксерогель гідрату цитрату заліза. Було застосовано дві різні атмосфери висушування: в атмосфері продуктів висушування з надлишковим тиском водяних парів (досягнення точки роси при заданій температурі висушування) та у вакуумі (0,1 атм.). Це зумовлює формування ксерогелю гідрату цитрату заліза з різною внутрішньою будовою. Висушування у вакуумі призводить до формування щільного ксерогелю у вигляді пористих скловидних агломератів (рис. 2.11). Натомість, застосування атмосфери з надлишковим тиском водяних парів забезпечує утворення ксерогелю низької щільності, для якого характерним є наявність розвиненої макропористої структури.



Рисунок 2.11 – Схема формування ксерогелів кристалогідрату цитрату заліза при застосуванні модифікованого цитратного золь-гель методу

Різні типи структур ксерогелю формуються в результаті перебігу відмінних процесів висушування. У вакуумі процес висушування колоїдного розчину характеризується наявністю градієнта плоского фронту висушування із напрямком від межі розділу «колоїд – атмосфера» вглиб колоїду, що призводить до формування твердої фази ксерогелю гідрату цитрату заліза на поверхні з поступовим її поширенням в об'єм. Знижений тиск над поверхнею ксерогелю забезпечує формування пористої структури агломератів. У випадку застосування атмосфери продуктів розкладу наявність насиченої водяної пари убезпечує від формування твердої фази ксерогелю цитрату заліза на межі розділу «колоїд – атмосфера». Процес висушування супроводжується збільшенням в'язкості колоїду, внаслідок чого об'ємна дегазація призводить до формування в ньому сферичних макропор. Запропонований механізм підтверджується як будовою внутрішньої структури сформованого ксерогелю (рис. 2.12), так і його загальним виглядом – напівсферична форма (рис. 2.11).

СЕМ зображення зразка ксерогелю цитрату заліза (рис. 2.12) серії 0.1 М системи *МПБ* (табл. 2.3) свідчить про формування в результаті висушування в атмосфері насиченої водяної пари складної розвиненої макропористої структури ксерогелю з сферичними пустотами різного діаметру, а також вказує на наявність щільної полімерної плівки як на внутрішніх, так і на зовнішніх їх поверхнях.



Рисунок 2.12 – СЕМ зображення поверхні ксерогелю цитрату заліза серії 0.1 М системи *МПБ* (табл. 2.3) (SUPRA 40-25-50)

На третьому етапі було застосовано метод термічного розкладу синтезованого металорганічного ксерогелю в діапазоні температур від 125°С до 250°С на повітрі для отримання оксидних фаз заліза. Для встановлення впливу перерахованих факторів та температурних режимів постобробки на структурно-фазові та морфологічні властивості кінцевих продуктів було синтезовано 4 системи зразків умови отримання яких приведено в таблиці 2.3.

Таким чином, система зразків *МПБ* отримана в результаті термічного розкладу макропористого ксерогелю на основі моноядерних бідентатних комплексів цитрату заліза. Вона складається з 5 серій зразків, які відрізнялись молярною концентрацією водних розчинів вихідних прекурсорів (відповідні позначення серій 0.025M; 0.05M; 0.1M; 0.3M; та 0.5M) при збереженні рівності молярного відношення між ними.

При синтезі зразків системи *МПТ* було застосовано регулятор кислотності реакційної суміші (25% водний розчин аміаку) для досягнення вели-

чини pH > 6, що дозволило сформувати колоїдний золь цитрату заліза на основі міцних моноядерних тридентатних комплексів $[Fe(OH)_2(HL)^{3-}(H_2O)]^{2-}$ (рис. 2.10). Застосування в цьому випадку при подальшому висушуванні золю атмосфери з насиченою водяною парою також призводить до отримання ксерогелю кристалогідрату цитрату заліза з розвиненою макропористою структурою, як і для випадку системи зразків *МПБ* (рис. 2.11).

Таблиця 2.3 – Умови формування різних типів ксерогелів кристалогідрату цитрату заліза та температурні режими їх терморозкладу

серія	¹ Fe:L, моль	² Молярність, М	³ pH	Атмосфера висушування	Температура терморозкладу, ⁰С			
Система МПБ								
(магеміт мезопористий, бідентатні цитратні комплекси)								
0.025M		0,025	1,2					
0.05M		0,05	1,1	атмосфера	125 150 175			
0.1M	1:1	0,1	0,9	продуктів	$123, 130, 173, 200, 225, 250^{\circ}C$			
0.3M		0,3	0,6	висушування	200, 223, 230 C			
0.5M		0,5	0,3					
Система МПТ								
(магеміт мезопористий, тридентатні цитратні комплекси)								
0.3M	1:1	0,3	⁴ 6,5	атмосфера продуктів висушування	125, 150, 175, 225, 250°C			
Система МДБ								
(магеміт нанодисперсний, бідентатні цитратні комплекси)								
0.1M		0,1	0,9	DOMAN				
0.3M	1:1	0,3	0,6	(0.1 atm.)	150°C			
0.5M		0,5	0,3	(0,1 a1m.)				
Система ГДА								
(гематит нанодисперсний, автогоріння ксерогелю)								
0.1M	1:4	0,1	1.0	вакуум (0,1 атм.)	⁵ 150°C			

<u>Примітка</u>.

¹Молярне відношення між Fe(NO₃)₃·9H₂O та C₆H₈O₇·H₂O в реакційному середовищі. ²Молярна концентрація вихідних водних розчинів Fe(NO₃)₃·9H₂O та C₆H₈O₇·H₂O.

Тиолярна концентрація вихідних водних розчинів $re(1003)3.9 n_20$ та $C_6 n_8 O_7. n_2 C_6$

³Величина рН реакційного середовища.

⁴В якості регулятора кислотності застосовано водний розчин аміаку (25%).

⁵При вказаній температурі розпочинається процес автогоріння з подальшим неконтрольованим її зростанням. Тривалість процесу визначається закінченням реакції автогоріння. Для всіх інших систем тривалість терморозкладу становить 1,5 год.

Реакційні суміші для отримання зразків системи *МДБ* було сформовано аналогічно як і для системи *МПБ* для відповідних серій 0.1M, 0.3M та 0.5M, що відповідає утворенню золів на основі моноядерних бідентатних комплексів цитрату заліза. Однак, заміна атмосфери висушування на вакуум (0,1 атм.) дозволяє отримати ксерогелі гідрату цитрату заліза у вигляді щільних пористих скловидних агломератів (рис. 2.11), термічний розклад яких за температури 150°С протягом 1,5 год на повітрі супроводжувався утворенням зразків нанодисперсного магеміту.

Система зразків ГДА отримана на основі реакційної суміші сформованої за умови надлишку цитрат-аніонів (Fe / L = 1/4) при формуванні моноядерних комплексів цитрату заліза стехіометричного складу [Fe($(H_{4-h}L)^{-h})_n$] для встановлення впливу цього фактору на можливість синтезу монофазного нанодисперсного магеміту за інших рівних умов відповідно системи *МДБ*.

2.3 Синтез нанодисперсного гематиту методом хімічного осадження

Для синтезу зразків нанодисперсного гематиту за основу було використано оригінальні ідеї авторів [275]–[277]. Згідно [275] при формуванні гідрогелю заліза в результаті взаємодії водних розчинів FeCl₃ та NaOH випадає осад, який складається із аморфних агрегатів розмірами порядку 100 нм, що утворені із неокристалізованих так званих «первинних часток» розмірами близько 3-4 нм. Надзвичайно цікавим фактом є те, що згідно мікроскопічних досліджень зміна ключових параметрів синтезу в достатньо широких межах – pH реакційного середовища від 4 до 14, температура розчинів від 20°С до 100°С, концентрація розчинів від 0,5-нормальних до 6-нормальних – практично не впливає на розмір «первинних часток». При цьому питання щодо фазового складу «первинних часток» залишається відкритим. Існує цілий ряд робіт в яких склад такого свіжоприготовленого осаду вважають відповідним до Fe(OH)₃. Однак, форма Fe(OH)₃ є нестійкою внаслідок практично рівності нулю теплоти її утворення із Fe₂O₃ і H₂O. Тому більшість авторів розглядають гель гідрооксиду заліза як сполуку змінного складу *x*Fe₂O₃·H₂O. Загалом, свіжоприготовлений осад гідрогелю заліза є трьохмірним просторовим полімером, який утворюється в результаті приведених в пп. 2.1.1 реакцій оляції (2.6) та оксоляції (2.7). Таким чином, «первинні частки» якраз і являють собою ядра міцел утвореного колоїду. Полімерна структура ядер міцел є

нестійкою, оскільки вона формується в момент сильного перенасичення розчину при осадженні, і тому буде поступово розпадатися після утворення.

Незмінність розмірів «первинних часток» (3-4 нм) в [276] пояснюється швидкоплинністю процесу утворення і коагуляції колоїдних частинок, ізоляцією їх дифузним шаром протиіонів та видаленням їх із зони перебігу реакції. Це призводить до того, що їх розмір буде близьким до критичного розміру зародків частинок, який визначає умову їх стійкості [278]:

$$l_{\text{крит}} = 2\sigma M / 3\rho RT \ln\gamma, \text{ де } \gamma = C_{\text{макс}}/C_0, \qquad (2.19)$$

σ – поверхневий натяг; С_{макс} – концентрація перенасиченого розчину; *M*, ρ та
 C₀ – молекулярна маса, густина та розчинність нової фази.

Оскільки вищеприведені варіації технологічних параметрів синтезу практично не впливають на значення σ , *T* і γ , тому і розмір «первинних часток» в проведених в [276] дослідженнях є практично незмінним. При їх старінні в маточному розчині відбувається деполімеризація з наступним перетворенням у центри кристалізації вторинних кристалів, які в залежності від умов є фазами гематиту чи гетиту.

Нашою основною задачею для синтезу нанодисперсного гематиту є приготування осаду «первинних часток», їх швидке відділення від маточного розчину, промивання та дегідратація при 100°С, що повинно призвести до руйнування полімерної структури та кристалізації «первинних часток» поза межами маточного розчину при збереженні їх початкових розмірів порядку кількох нанометрів. Для цього застосовано методику [277]. Осад гідрогелю заліза отримували шляхом одночасного вливання однонормальних розчинів FeCl₃ та NaOH у дистильовану воду із заданим значенням pH = 7, яке підтримувалось сталим впродовж процесу синтезу. Осадження проводили протягом 0,5 год при 20°С. Промивання при pH осадів до появи перших ознак пептизації методом декантації. Дегідратацію осаду проводили на повітрі протягом 4 год при температурі 110°С. Позначення зразків – система ГДX – гематит нанодисперсний, хімічно осаджений. Очікуваний розмір наночасток гематиту порядку кількох нанометрів.

Таким чином, в розділі проведено комплексні дослідження перебігу всіх процесів, що мають місце на етапах золь-гель синтезу ксерогелів кристалогідрату цитрату заліза. Зокрема, досягнуто наступних результатів:

1. Отримано концентраційні залежності переважаючих типів гідрокомплексу [Fe(OH)_h(H₂O)_{6-h}]^{(3-h)+} від величини *pH* реакційного середовища при прямому та ступінчастому механізмах депротонізації. При цьому експериментально встановлено, що для застосованих нами умов синтезу характерним є домінування мономерів типу [Fe(OH)(H₂O)₅]²⁺. Встановлено чітко розділені характерні діапазони значень *pH* реакційного середовища при яких має місце формування двох різних типів моноядерних гідрокомплексів цитрату заліза: при значеннях *pH* < 3 утворюються нестійкі бідентатні комплекси [Fe(OH)₂(H₂L)²⁻(H₂O)₂]⁻.

2. Здійснено модифікацію методу Остромисленського-Жоба, що дозволило встановити усереднене значення константи рівноваги реакції формування нестійких моноядерних бідентатних комплексів цитрату заліза $[Fe(OH)_2(H_2L)^{2-}(H_2O)_2]^{-}$, яке рівне $\lg K = 12,12\pm0,39$.

3. Запропоновано модифікацію методу Печіні для синтезу наноструктурованих оксидів заліза, яка полягає у запобіганні автовідпалу шляхом вибору оптимальної атмосфери на етапі формуванні металоорганічного ксерогелю з жорстким контролем температури. Встановлено, що висушування у вакуумі призводить до формування щільного ксерогелю у вигляді скловидних агломератів, а застосування атмосфери з надлишковим тиском водяних парів забезпечує утворення ксерогелю низької щільності, для якого характерним є наявність розвиненої макропористої структури. Це дозволяє прогнозувати отримання наноструктурованих форм оксидів заліза з пористою морфологією при контрольованому терморозкладі синтезованих ксерогелів.

Література до розділу

6, 7, 20, 29, 74, 94, 96, 157, 243-278.

РОЗДІЛ З

СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН, МОРФОЛОГІЯ ТА МАГНІТНА МІКРОСТРУКТУРА НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ОКСИДІВ ЗАЛІЗА

Керований синтез наноструктурованих оксидів заліза з певним набором фізико-хімічних параметрів прогнозовано пористої морфології відкриває перспективи їх використання в якості потужних та високоекологічних катодних матеріалів ЛДС з низькою собівартістю. Основними факторами впливу при застосуванні запропонованого нами цитратного золь-гель методу є тип прекурсорів, концентрація їх розчинів та співвідношення між ними в реакційному середовищі, температура і значення *pH* самого реакційного середовища, умови формування металорганічного ксерогелю та технологічні режими його наступного терморозкладу. Вплив вищеозначених факторів на механізми зародкоутворення оксидних фаз заліза підчас перебігу оляційно-оксоляційних процесів та на формування просторової сітки металорганічного ксерогелю кристалогідрату цитрату заліза дає можливість уже на стадії одержання матеріалу цілеспрямовано впливати на його фазовий склад та структуру.

3.1 Дослідження формування мезопористої структури в зразках магеміту отриманих термічним розкладом ксерогелів цитрату заліза висушених в атмосфері насичених водяних парів

Другий етап цитратного золь-гель методу синтезу наноструктурованих оксидів заліза, згідно із запропонованою нами модифікацією методу Печіні (див. п. 2.2), передбачає висушування утвореного колоїдного розчину цитрату заліза в результаті чого формується металорганічний ксерогель гідрату цитрату заліза. В перших наших роботах [9], [32]–[35] при синтезі було застосовано висушування на повітрі. Це призводило до формування гелю у вигляді щільної тонкої полімерної плівки. В результаті подальшого термічного відпалу при 200°С висушеного гелю утворювався матеріал, який являв собою композит, що складається із кластерів гематиту оточених частинками магеміту [9]. При цьому співвідношення між прекурсорами (Fe(NO₃)₃·9H₂O та C₆H₈O₇·H₂O) у реакційній суміші є визначальним щодо кількісного вмісту фаз гематиту та магеміту в композиті. Оптимальним співвідношенням прекурсорів з огляду на спробу досягти максимального вмісту фази магеміту є Fe / L = 1 / 1, що й було застосовано нами при виборі умов синтезу монофазних матеріалів згідно (табл. 2.3.). При такому співвідношенні, згідно результатів МС, вміст фази магеміту досягає 82% [35]. При цьому композит складається із кластерів гематиту розмірами близько 26 нм, що оточені наночастинками магеміту з розмірами в околі 6 нм [35]. Як свідчать результати зафіксовані нами в [34], наночастинки магеміту формують на МС спектрах як зееманівський секстиплет, що відповідає магнітовпорядкованій складовій фази $\gamma - Fe_2O_3$, так і дублетну складову, яка відповідає суперпарамагнітному стану наночастинок. За даними низькотемпературної МС [32] визначено значення константи магнітної анізотропії $K = (1,3-1,9) \cdot 10^5 \, \text{Дж/м}^3$, що дало змогу провести оцінку розподілу наночастинок за розмірами. Згідно із [33], наночастинки магеміту із розмірами в діапазоні значень від 4,5 до 5,4 нм перебувають в суперпарамагнітному стані, а їх вагова доля становить 43%. Магнітовпорядковану складову формують частинки із розмірами від 5,4 до 7,2 нм. При цьому, вагова доля частинок із розмірами від 5,4 до 6,0 нм становить 24%, а для частинок від 6,0 до 7,2 нм – 33%.

Опираючись на вищеприведені результати, що свідчать про можливість отримання за даною методикою фазу магеміту в нанорозмірному стані, нами було запропоновано використання на другому етапі цитратного зольгель методу синтезу, який передбачає формування металорганічного ксерогелю, двох відмінних атмосфер висушування. А саме, атмосферу продуктів висушування з надлишковим тиском водяних парів (досягнення точки роси при заданій температурі висушування) та у вакуумі (0,1 атм.). В результаті, згідно експериментальних даних приведених в п. 2.2, це зумовлює формування ксерогелю гідрату цитрату заліза з різною внутрішньою будовою. Застосування атмосфери продуктів висушування забезпечує утворення металорганічного ксерогелю з розвиненою макропористою структурою (рис. 2.11, 2.12), а висушування у вакуумі зумовлює формування щільного ксерогелю у вигляді пористих скловидних агломератів (рис. 2.11). Передбачається, що морфологія ксерогелів гідрату цитрату заліза стане ключовим фактором при їх подальшому терморозкладі для отримання наноструктурованих форм оксидів заліза.

3.1.1 Система *МПБ* отримана за умови формування ксерогелю цитрату заліза із бідентантних комплексів

Система зразків *МПБ* (магеміт мезопористий, бідентантні комплекси) отримана на основі водних розчинів прекурсорів із молярними концентраціями відповідно 0,025M, 0,05M, 0,1M 0,3M та 0,5M та кислотності реакційних середовищ pH < 3 при застосуванні атмосфери висушування з надлишковим тиском водяних парів (табл. 2.3.). Відповідні сформовані металорганічні ксерогелі кристалогідрату цитрату заліза володіють розвиненою макропористою структурою (рис. 2.12). Вибір температурних режимів їх терморозкладу здійснювався на основі аналізу результатів їх термогравіметричних досліджень [21] в діапазоні температур від 20°C до 700°C з швидкістю зростання температури 5°C/хв при застосуванні аргону в якості транспортного газу для видалення газоподібних продуктів термічного розкладу із зони проведення вимірів (термічний аналізатор STA 449 F3 Jupiter) (рис. 3.1).

Термогравіметричні криві (ТГ) для усіх серій зразків системи *МПБ* є однотипними, що свідчить про перебіг однакових процесів при терморозкладі синтезованих ксерогелів незалежно від зміни молярних концентрацій вихідних прекурсорів в діапазоні від 0,025 M до 0,5 M у відповідних реакційних середовищах. Спостерігається стадійний характер втрати маси з ростом температури. В діапазоні температур від 100°C до 150°C зафіксовано монотонну втрату маси близько 7 – 13 %, яка зумовлена видаленням адсорбованих молекул води та початком процесу розкладу цитрату заліза. В околі температури 150°C для всіх зразків спостерігається стрибкоподібна втрата маси, яка однозначно відповідає фазовому переходу пентагідрату цитрату заліза $C_6H_5O_7Fe\cdot 5H_2O$ в тригідрат $C_6H_5O_7Fe\cdot 3H_2O$. Для зразків, що були отримані за умови меншої молярної концентрації прекурсорів, характерним є зміщення максимуму інтенсивності газовиділення в сторону менших температур на диференціальних термогравіметричних кривих (ДТГ) (рис. 3.2). За температури 165°С характерна втрата маси для усіх зразків ксерогелю гідрату цитрату заліза системи *МПБ* становить близько 20 %.





Рисунок 3.1 – Результати термогравіметричного аналізу зразків ксерогелів системи *МПБ*

Подальший процес дегідратації кристалогідрату $C_6H_5O_7Fe\cdot 3H_2O$ відбувається в температурному діапазоні від 165°C до 250°C. Максимум швидкості втрати маси для цього етапу зафіксовано для температур 189–195°C. Інтегральна втрата маси у вказаному діапазоні становить 38,9–41,3 %. Цей етап супроводжується виділенням вуглекислого газу і водяної пари через пори

ксерогелю та паралельним утворенням оксидних фаз. Загальна втрата маси при досягненні температури 250°С для усіх зразків системи МПБ становить близько 50 %, що відповідає як видаленню води, інкапсульованої в гелі, так і дегідратації та декомпозиції цитрату заліза. Таким чином, можна стверджувати, шо в темдіапазоні пературному від 125°С до 250°С процес термічного розкладу ксерогелю гідрату цитрату заліза відбувається просторово неоднорідно. Це є наслідком наявності щільної полімерної плівки на поверхні сформованих в структурі ксерогелю макропор різного діаметру, термічний розклад якої відбувається при відносно вищих температурах, ніж ксерогелю у внутрішніх шарах. Ос-



Рисунок 3.2 – ДТГ залежності отримані при терморозкладі ксерогелів системи *МПБ* серій 0.025М, 0.05М, 0.1М та 0.5М



Рисунок 3.3 – Втрати маси для ксерогелів цитрату заліза системи *МПБ* при терморозкладі в інтервалі 20-700°С в залежності від молярності вихідних прекурсорів

таточна декомпозиція металорганіки відбувається в діапазоні 250-330°С. Загальні втрати маси зразків ксерогелю цитрату заліза системи *МПБ* в результаті їх термічного розкладу в температурному інтервалі від 20°С до 700°С представлено на рисунку 3.3.

Використовуючи криві ДТА нами розраховано енергії активації реакції утворення оксиду заліза Fe₂O₃ при термічному розкладі кристалогідрату цитрату заліза. Для цього побудовано залежності типу $\ln(\Delta t) = f(1/T)$ функціональний зв'язок між якими задає рівняння Арреніуса:

$$\ln(\Delta t) = -(E/RT) + C \tag{3.1}$$

де Δt – глибина початкової вітки піка кривої ДТА пропорційна константі швидкості фазового переходу при температурі *T*; *E* – енергія активації; *R* – універсальна газова стала; *C* – константа.

Звідси енергія активації буде рівна:

$$E = -R \cdot tg\varphi \tag{3.2}$$

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

Розраховані значення енергій активації реакції утворення оксиду заліза приведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

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

Таким чином, для серій із вищою молярною концентрацією водних розчинів прекурсорів характерними є більші значення енергії активації, що пояснюється різною щільністю отриманих металорганічних ксерогелів, оскільки, при всіх інших рівних умовах, вона також буде визначатись молярною концентрацією розчинів нітрату заліза та лимонної кислоти. Втрата маси при піднятті температури вище 330° С, очевидно, пов'язана з процесом утворення оксидів FeO, що є ймовірним, оскільки проведення термогравіметричних досліджень здійснювалось в інертній атмосфері аргону (термічний аналізатор STA 449 F3 Jupiter) для видалення газоподібних продуктів терморозкладу. Відповідно до [268], енергія активації цього процесу 34,64 кДж.

На основі аналізу результатів термогравіметричних досліджень для отримання наноструктурованих оксидів заліза шляхом термічного розкладу зразків ксерогелю кристалогідрату цитрату заліза було вибрано наступний температурний діапазон відпалу від 125°С до 250°С з кроком $\Delta T = 25$ °С, який охоплює всі характерні етапи дегідратації та декомпозиції металорганіки.





Згідно результатів ХСФА (рис. 3.4, дифрактометр Rigaku D/Max 2200 PC Ultima III, мідний анод) прожарювання протягом 1,5 год аморфних зразків ксерогелів системи *МПБ* вже за температури 125°C призводить до формування слабокристалічного нанодисперсного магеміту [22]. При цьому збільшення температури прожарювання зразків у вибраному діапазоні практично не впливає на зафіксований склад та мікроструктуру отримуваних матеріалів.

θ,°

Кристалічна структура магеміту є ізоморфною до структури магнетиту (див. пп. 1.2.2), що утруднює його однозначну ідентифікацію на основі ХСФА аналізу. Відмінності у властивостях магеміту та магнетиту зумовлюються наявністю в структурі останнього іонів Fe^{2+} з більшим іонним радіусом. Однак, дифрактограма магеміту відрізняється від дифрактограми оберненої шпінелі Fe_3O_4 лише появою малоінтенсивних рефлексів (111), (222) та (511) внаслідок впорядкування кисневих вакансій при формуванні октаедричних позицій структури $\gamma - Fe_2O_3$ [279]. При аналізі дифрактограм ультрадисперсних зразків, для яких характерним є значне уширення ліній внаслідок прояву розмірного ефекту, ізоморфність структур магеміту та магнетиту не дозволяє проведення чіткої ідентифікації цих фаз методом ХСФА. При цьому, внаслідок наявності в структурі магнетиту іонів Fe^{2+} , їх електронна бу-

дова є різною, що зумовлює відмінні електропровідні властивості цих матеріалів. Ширина забороненої зони магнетиту становить 0,1 eB [280], а для мікрокристалічного магеміту -2,06 eB [281]. В результаті питома провідність магнетиту $10^2 \,\mathrm{Om^{-1} \cdot cm^{-1}}$ рівна від до 10³ Ом⁻¹·см⁻¹,а для магеміту відповідна величина є нижчою на 8-9 порядків [74].



Рисунок 3.5 – Частотні залежності дійсної складової питомої провідності для зразків системи *МПБ* отриманих при термороз-кладі за температури 250°С

На рис. 3.5 представлено частотні залежності дійсної частини питомої провідності $\sigma(\omega)$ досліджуваних зразків системи *МПБ*, які отримані методом імпедансної спектроскопії (імпедансний спектрометр AUTOLAB PGSTAT12, модуль FRA2, діапазон частот від 10⁻² Гц до 10⁵ Гц). В області низьких частот фіксуються частотно-незалежні горизонтальні ділянки кривих залежностей $\sigma(\omega)$. Їх екстраполяція до нульової частоти дає можливість визначити величи-

ну провідностей в режимі постійного струму, яка для досліджуваних зразків становить від 10⁻⁶ Ом⁻¹·см⁻¹ до 10⁻⁷ Ом⁻¹·см⁻¹ [3].

Таким чином, застосований спосіб перехресного аналізу взаємодоповнюючими методами ХСФА аналізу та імпедансної спектроскопії дозволяє однозначно ідентифікувати єдину кристалографічну фазу кінцевих продуктів терморозкладу ксерогелів цитрату заліза як магеміт з параметром гратки $a = 0,83388\pm0,00015$ нм. На дифрактограмах отриманих матеріалів також спостерігається гало дифузного розсіювання в області кутів від 10° до 20°, що засвідчує наявність в зразках рентгеноаморфної складової. Ймовірно, що перебіг процесу газовиділення запобігає укрупненню частинок в процесі відпалу та є причиною диспергування матеріалу. При цьому встановлено, що відмінностями в розмірах ОКР характеризуються лише зразки серії 0.5 М. Оцінені за допомогою побудови Вільямсона-Хола середньозважені розміри ОКР (*<D>*) для зразків серій 0.025 М, 0.05 М, 0.1 М та 0.3 М лежать в діапазоні від 6 нм до 10 нм, а для серії 0.5 М – від 10 нм до 12 нм (рис. 3.6) [22] (похибка розрахунку не більше $\pm 0,5$ нм). Розрахунки проводились на основі визначення ширини максимального за інтенсивністю рефлексу (311) з куто-

вим положенням в діапазоні 20 від 35,49° до 35,57°. Зважаючи близькість усереднених на розмірів ОКР для зразків серій 0.025 M, 0.05 M, 0.1 M та 0.3 М, надалі буде представлено результати досліджень зразків двох основних серій 0.3 М та 0.5 М, які характеризуються значними відмінностями, і здійснено їх порівняльний аналіз.



Рисунок 3.6 – Залежність усереднених розмірів ОКР для серій 0.3 М та 0.5 М від температури терморозкладу ксерогелю



Рисунок 3.7 – СЕМ зображення зразків серії 0.1М системи *МПБ* (результат терморозкладу ксерогелю при температурах від 125°С до 250°С)

Встановлено, що збільшення температури відпалу призводить до зростання усереднених розмірів ОКР матеріалів (рис. 3.6), однак при цьому спостерігається формування локальних мінімумів на кривих відповідних залежностей в діапазоні температур від 175°С до 200°С [8]. Зафіксований результат є наслідком одночасного перебігу в зразках при термічному розкладі двох процесів – укрупнення частинок внаслідок відпалу та диспергування матеріалу внаслідок дегазації. Реалізація такого механізму забезпечується просторовою неоднорідністю перебігу процесів терморозкладу в діапазоні температур 110-250°С, про що свідчить співставлення результатів термогравіметрії та ХСФА аналізу. При цьому, області, де розклад уже відбувся і сформувалися зародки фази магеміту співіснують з областями ксерогелю цитрату заліза.

Запропонований механізм термічного розкладу підтверджується прямими спостереженнями методом скануючої електронної мікроскопії (скануючий електронний мікроскоп SUPRA 40-25-50) (рис. 3.7). Вже при першій застосованій температурі відпалу 125°С зразка ксерогелю серії 0.1 М зафіксовано «розпушування» приповерхневих шарів частинок ксерогелю цитрату заліза внаслідок чого відбувається руйнування наявних в його структурі макропор (рис. 2.12, 3.7). При цьому спостерігається співіснування двох типів областей матеріалу, які являють собою відповідно зародки фази магеміту та ділянки щільної полімерної плівки цитрату заліза. Зафіксований результат для випадку макропор, очевидно, буде справедливим і у випадку мезопор, які з великою ймовірністю є наявними у структурі вихідних ксерогелів, оскільки видима спостережувана частина пористої структури ксерогелів характеризується значною дисперсією. При збільшенні температури відпалу дегазація часткове диспергування матеріалу внаслідок розкриття як зумовлює макропор так і мезопор. При цьому, отримуваний у - Fe₂O₃ зберігає мезопористу структуру вихідного ксерогелю і являє собою тримірну сітку типу «губка» з нанорозмірними порами для температур відпалу 175-250°С.

Для зразка серії 0.3 М отриманого в результаті терморозкладу при 125°С (рис. 3.8) характерною є більш щільна структура поверхні агломератів матеріалу, яка залишається неушкодженою при відпалі. При підвищенні температур терморозкладу спостерігається розтріскування приповерхневих шарів з утворенням в зонах руйнування кристалічної сітки магеміту внаслідок виносу з об'єму агломератів частинок диспергованої речовини. Очевидно, що саме в таких областях ефективність формування оксидних фаз, в нашому випадку – магеміту, є максимальною. Зафіксований механізм терморозкладу ксерогелів кристалогідрату цитрату заліза є ще одним підтвердженням неоднорідності їх внутрішньої структури. Наявність щільної полімерної плівки як на внутрішніх, так і на зовнішніх поверхнях розвинутої системи пор, діаметр яких варіює в широких межах, зумовлює необхідність застосування вищих температур для її терморозкладу порівняно з відпалом металорганіки із внутрішніх шарів ксерогелю. В результаті об'ємна дегазація із внутрішніх областей утвореної фази магеміту призводить до диспергування матеріалу при збереженні мезопористої структури.



Рисунок 3.8 – СЕМ зображення зразків серії 0.3М системи *МПБ* (температури терморозкладу 125°С, 150°С, 175°С, 200°С, 225°С та 250°С)

Для випадку серії 0.3 М системи *МПБ* практично повна декомпозиція поверхневої полімерної плівки спостерігається для температури відпалу 200°С, що відповідає мінімальному середньому розміру ОКР в цій серії зразків (близько 7 нм) та, відповідно, максимальній дисперсності матеріалу.

СЕМ зображення зразків серії 0.5 М (рис. 3.9) повністю узгоджуються та підтверджують запропонований вище механізм термічного розкладу ксерогелів цитрату заліза, сформованих на основі бідентатних комплексів.



Рисунок 3.9 – СЕМ зображення зразків серії 0.5М системи *МПБ* (результат терморозкладу при температурах від 125°С до 250°С)

Для матеріалів відпалених при температурах 125° C та 150° C чітко простежуються ділянки незруйнованої щільної полімерної плівки та внутрішні пористі області. Для зразка серії 0.5 М відпаленого при температурі 175° C характерним є повна декомпозиція поверхневої плівки та наявність сильно розвинутої мезопористої структури. При цьому для даного матеріалу зафіксовано мінімальний усереднений розмір ОКР серед зразків серії 0.5 М, який становить 10 нм. Подальше підняття температури відпалу призводить до формування на поверхні матеріалів серії 0.5 М квазіперіодичних структур. Для матеріалу цієї серії, відпаленого при температурі 200°C, чітко спостерігається його волокниста субструктура (рис. 3.9), яка трансформується при рості температури термообробки до 225°C в складний узор, сформований з областей магеміту внаслідок їх подальшого спікання між собою.

При застосуванні температури термообробки 250°С перебіг процесу спікання частинок фази магеміту є домінуючим для всіх досліджуваних серій зразків, що призводить до формування агломератів мікроскопічних розмірів з однорідними поверхневими шарами, для яких характерним є залишкове збереження мезопористої структури. Причому, ступінь її збереження зменшується із зростанням щільності ксерогелів від серії 0.1 М до 0.5М, яка, в свою чергу, визначається молярною концентрацією водних розчинів вихідних прекурсорів, що були застосовані при отриманні ксерогелів. Порівняно вища щільність ксерогелю серії 0.5 М зумовлює також вищу ступінь кристалічності отриманих матеріалів, про що свідчать їх дифрактограми, які характеризуються порівняно меншою шириною лінії дифракційних рефлексів.

Для детального дослідження морфологічних властивостей синтезованих матеріалів було застосовано метод ізотермічної адсорбції азоту (сорбометр Quantachrome Autosorb Nova 2200е), що дозволило встановити такі параметри пористої структури як питома площа поверхні, загальний об'єм пор та їх розподіл за розмірами. Отримані ізотерми адсорбції/десорбції для усіх зразків серій 0.3 М та 0.5 М характеризуються гістерезисом H4 типу за класифікацією IUPAC, який характерний для мезопористих матеріалів з
порами діаметром від 2 нм до 50 нм. Для зразка серії 0.5 М отриманого в результаті відпалу при температурі 200°С петля гістерезису починається при більшому відносному тиску р/р₀, ніж для відповідногозразка серії 0.3 М, що свідчить про менший ступінь агрегатованості частинок матеріалу.



Рисунок 3.10 – Залежність положення початку петлі гістерезису ізотерм адсорбції/десорбції азоту для зразків серії 0.5 М від температури відпалу



Рисунок 3.11 – Залежність величини площі петлі гістерезису ізотерм адсорбції/десорбції азоту для зразків серії 0.5 М від температури терморозкладу

Для серії 0.5 М виявлено температурну залежність початку петлі гістерезису (рис. 3.10). Її положення знижується від значення $p/p_0 = 0,69$ для зразка отриманого при температурі 125°C до $p/p_0 = 0,52$ у випадку зразка відпаленого при 200°C. Подальше підвищення температури відпалу призводить до зростання параметра p/p_0 досягаючи значення 0,59 при 250°C. Аналогічна залежність прослідковується і для величини площі петлі гістерезису (рис. 3.11), значення якої зростає з ростом температури відпалу досягаючи максимуму при 200°C, а при подальшому підвищенні – поступово зменщується. Отримані результати свідчать про перебіг процесів диспергування матеріалів в діапазоні температур відпалу від 125°C до 200°C. Натомість відпал при 225°C і 250°C призводить до часткового спікання частинок.

Встановлено, що усі синтезовані зразки системи *МПБ* є високопористими матеріалами. При цьому досягнуті значення площі питомих поверхонь є вищими порівняно з відомими літературними даними для випадку мезопористих оксидів заліза [282]–[283]. Для зразків серій 0.3 М та 0.5 М в залежності від температури термічного розкладу величина питомої площі поверхні змінюється в межах від 130 м²/г до 180 м²/г та від 115 м²/г до 135 м²/г відповідно (рис. 3.12) (похибка вимірювання не перевищує $\pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$).

Зафіксоване для серії 0.3 М різке зменшення значення площі питомої поверхні на 30 м²/г при збільшенні температури відпалу від 125°С до 150°С, очевидно, зумовлене частковим руйнуванням пористої структури матеріалу внаслідок перебігу швидкого фазового переходу кристалогідрату цитрату заліза в оксид заліза при температурі 125°С в ре-



Рисунок 3.12 – Залежність величини питомої площі поверхні зразків серій 0.3 М та 0.5 М від температури відпалу

зультаті просторової неоднорідності процесів формування областей з структурою магеміту. Залежності питомого об'єму пор від їх розміру для зразків цієї серії при температурах відпалу 125° C та 150° C характеризуються розподілом розмірів пор в інтервалі від 2 нм до 12 нм з кількома наявними максимумами в околі 2,5 нм, 3,5 нм та 5 нм (рис. 3.13). Як встановлено нами в роботі [55], максимальний вміст мезопор діаметром від 2 нм до 3 нм зафіксовано для температури відпалу 125° C. Подальший ріст температури терморозкладу призводить до їх повного руйнування вже за температури 225°C. При цьому відносний вміст пор з діаметрами 3,5 нм та 5 нм зростає набуваючи максимального значення для зразків відпалених при 200°C. Ці зразки характеризуються максимальним об'ємом пор в серії 0.3 М – 0,171 см³/г. Основний вклад вносять пори із діаметром в околі 5 нм.

Одночасно з цим для зразків даної серії зафіксовано збільшення величини питомої площі поверхні до 164 м²/г при відповідному зростанні температури відпалу від 150°С до 200°С [55]. Співвідношення середнього діаметру пор, їх повного об'єму та питомої площі поверхні зразків серії 0.3 М вказують на перебіг при терморозкладі металорганіки в усьому діапазоні температур відпалу двох конкуруючих процесів – диспергування матеріалу внаслідок його дегазації і часткового руйнування мезопористої структури та спікання утворених при цьому наночастинок магеміту.



Рисунок 3.13 – Функції розподілу пор за розмірами для зразків серій 0.3 М та 0.5 М системи *МПБ*

Для зразків серії 0.5 М картина термічного розкладу є ще більш складною (рис. 3.14). На початковому етапі відпалу 125-150°С при формуванні зародків магеміту має місце руйнування макропористої структури ксерогелю з одночасним диспергуванням матеріалу, на що вказують зменшення серед-





нього діаметру пор та зростання питомої площі поверхні відповідних зразків від 116 м²/г до 125 м²/г. При температурі 175°С активізація газовиділення веде до росту пористості матеріалу (рис. 3.13 та рис. 3.14). При подальшому піднятті температури відпалу до 225°С домінуючим процесом, очевидно стає спікання частинок за умови присутності в зразку органічної складової, про що свідчать синхронний спад значень середнього діаметру пор, їх повного об'єму та питомої площі поверхні матеріалу, а також зростання середнього розміру ОКР цих зразків. При відпалі за температури 250°С одночасний паралельний перебіг процесів диспергування матеріалу внаслідок активної дегазації та спікання утворених частинок магеміту призводить до формування матеріалу із максимальним для даної серії розміром ОКР – близько 12 нм. При цьому значення питомої площі поверхні становить 134 м²/г.

Максимальна пористість зразків обидвох серій зафіксована для температур відпалу 175°С та 200°С, які відповідають локальним максимумам величин питомої площі поверхні відповідних матеріалів (рис. 3.12). Для зразка серії 0.3 М відпаленого при 200°С об'єм пор рівний 0,171 см³/г, в той час як для зразка серії 0.5 М, відпаленого при тій же температурі – 0,145 см³/г.

Висновки щодо отримання високодисперсних зразків магеміту системи *МПБ* з частинками нанометричних розмірів підтверджуються результатами месбауерівської спектроскопії (рис. 3.15) (месбауерівський спектрометр MS1104Em, джерело Co⁵⁷(Cr), калібровка спектрів відносно металічного α -заліза). Для синтезованих серій зразків характерним є домінування на месбауерівських спектрах дублетної компоненти, яка відповідає іонам Fe³⁺ у суперпарамагнітному стані, що неодноразово було зафіксовано нами для такого типу матеріалів у роботах [1], [23]–[24], [31], [36], [40], [42]–[43], [55].

Наявність цієї складової МС спектрів пояснюється проявами явища суперпарамагнетизму [284]. Розмір монодоменних частинок, при якому відбувається фазовий магнітний перехід визначається при заданій температурі константою магнітної анізотропії, яка також є розмірно-чутливим параметром [1], [23]. Для об'ємних зразків її значення становить 4,7·10³ Дж/м³ [285]. При переході до систем нанорозмірних частинок величина константи магнітної



Рисунок 3.15 – МС спектри зразків серій 0.1М, 0.3М та 0.5М після відпалу ксерогелів при температурі 125°С [3]

анізотропії збільшується до величин порядку від 10^5 Дж/м^3 до 10^6 Дж/м^3 для випадку магеміту [286]. Нами для відповідних матеріалів, що містять в своєму складі наночастинки магеміту в суперпарамагнітному стані, за результатами месбауерівської спектроскопії при низьких температурах в роботах [1], [23] було встановлено наступне значення цього параметру $5 \cdot 10^5 \text{ Дж/м}^3$ при розмірах частинок від 4 до 5 нм. Літературні дані щодо характерних розмірів наночастинок фази магеміту, які відповідають переходу в суперпарамагнітний стан є неоднозначними, що зумовлено труднощами в синтезі монодисперсних систем. Однак, узагальнюючи їх можна стверджувати, що критичне значення знаходиться в діапазоні від 5 нм до 15 нм. З ростом молярної концентрації водних розчинів прекурсорів ймовірність появи в зразках частинок у магнітовпорядкованому стані зростає (рис. 3.15). Збільшення температури відпалу мало впливає на відносний вміст в спектрах зееманівських складових (рис. 3.16). При цьому для зразків серії 0.3 М магнітовпорядкована фаза фіксується тільки якісно при температурах терморозкладу 225°C та 250°C, тоді як спектри зразків серії 0.5 М є суперпозицією релаксаційних секстиплетів та дублетних компонент.



Рисунок 3.16 – МС спектри зразків серій 0.3 М та 0.5 М системи МПБ

На рис. 3.17 представлено результат типової розшифровки МС спектрів досліджуваних серій зразків 0.3 М та 0.5 М. Для всіх застосованих температурних режимів терморозкладу металорганічних ксерогелів серій 0.3 М та 0.5 М характерним є представлення центральної парамагнітної складової месбауерівських спектрів як суперпозиції двох дублетних компонент. При цьому для дублетів зафіксовано близькі значення ізомерних зсувів в околі $I_{\rm S} = 0,33$ мм/с. Натомість, значення квадрупольного розщеплення $Q_{\rm S}$ є відмінними і відповідно рівні 0,71 та 0,98 мм/с для зразків серії 0.3М і 0,57 та 0,92 мм/с для зразків серії 0.5М (похибки визначення параметрів МС спектрів не перевищують ±0,01 мм/с ($I_{\rm S}$, $Q_{\rm S}$), ±1 кЕ ($H_{\rm ep}$) та ±1% для значень відносного вмісту компонент). Відповідно до [287] характеристичні параметри зафіксованих нами дублетних компонент свідчать, що вони формуються іонами Fe³⁺, які знаходяться в тетраедричному оточенні у високоспіновому стані. Оскільки, згідно результатів ХСФА, єдиною рентгенокристалічною фазою у зразках є магеміт, то однозначно можна стверджувати, що обидві дублетні компоненти відповідають наночастинкам цієї фази, які перебувають у суперпарамагнітному стані.



Рисунок 3.17 – МС спектри (точки) зразків системи *МПБ* серій 0.3 М та 0.5 М отриманих відпалом при 200°С і результати їх апроксимації (лінії) (зверху) [8] та низькотемпературні МС спектри цих зразків (знизу).

Беручи до уваги, що значення $Q_{\rm S}$ визначається симетрією ближнього оточення резонансних ядер і, внаслідок чого, залежить від величини пружної

деформації гратки, яка зумовлена лапласівським тиском, що зростає обернено пропорційно до розмірів наночастинок, то тенденції до зменшення цього параметру будуть визначатися релаксацією кристалічної гратки матеріалу та зменшенням числа наночастинок з розмірами меншими за критичні. Відповідно до вищесказаного ймовірним є припустити, що зафіксовані нами дві дублетні компоненти з різними значеннями квадрупольного розщеплення формуються резонансними ядрами Fe⁵⁷ фази магеміту, які знаходяться в кристалічно нееквівалентних позиціях із різним ближнім оточенням. Параметри першого дублету, який спостерігається на спектрах обидвох серій зразків, очевидно відповідають добре закристалізованим центральним ядрам частинок магеміту і добре узгоджуються з літературними даними для наночастинок у-Fe₂O₃ у суперпарамагнітному стані [288]. При формуванні магеміту внаслідок терморозкладу має місце просторово неоднорідний перебіг процесу, що зумовлено одночасним спіканням та диспергуванням частинок матеріалу. При цьому ймовірним є формування проміжних приповерхневих структур із включенням в них домішкових атомів, що призводить до прояву реконструкційних ефектів на поверхні наночастинок магеміту [289]. Накопичення в приповерхневих областях структурних дефектів викликає зменшення симетрії ближнього оточення іонів Fe³⁺ і, як наслідок, зумовлює збільшення квадрупольного розщеплення суперпарамагнітних компонент МС спектрів. Таким чином, друга суперпарамагнітна компонента зразків обох серій формується в результаті резонансного поглинання ядрами Fe⁵⁷, які перебувають у несиметричному ближньому оточенні в дефектних приповерхневих шарах наночастинок магеміту.

Як було показано вище (рис. 3.16) збільшення температури відпалу практично не впливає на співвідношення інтегральних інтенсивностей суперпарамагнітних та зееманівських складових відповідних месбауерівських спектрів. Однак, при цьому прослідковується залежність зміни інтегральної інтенсивності обох дублетних компонент суперпарамагнітної складової МС спектрів зразків серій 0.3М та 0.5М від температури відпалу (рис.3.18).



Рисунок 3.18 – Залежність зміни інтегральної інтенсивності дублетних компонент суперпарамагнітної складової МС спектрів зразків системи *МПБ* серій 0.3М та 0.5М

Динаміка зміни відносної інтегральної інтенсивності першої дублетної компоненти, яка, згідно наших припущень, формується добре закристалізованими внутрішніми ядрами наночастинок магеміту, для обох серій зразків з ростом температури є схожою. При підвищенні температури від 125°С до 175°С спостерігаємо незначне її зростання, що викликано початком процесу формування фази магеміту. Однак, поведінка відповідних залежностей другої дублетної компоненти (рис.3.18) свідчить, що при низьких температурах терморозкладу має місце також конкуруючий процес диспергування матеріалу. Це супроводжується збільшенням відносної кількості ядер ⁵⁷Fe, які зосереджені у дефектних приповерхневих шарах. Максимальне домінування процесу диспергування спостерігається для температури 200°С, після чого спостерігається різке сповільнення його швидкості з наступною стабілізацією при температурах 225 та 250°С. Це також підтверджується тим фактом, що на відповідних залежностях для першої дублетної компоненти фіксується локальний мінімум при даній температурі з наступним її подальшим різким зростанням, яке вказує на початок процесів спікання матеріалу. Таким чином, при температурі 200°С завершується процес диспергування матеріалу в результаті терморозкладу металорганіки і домінуючим стає процес спікання наночастинок магеміту з формуванням мезопористої структури матеріалу. Одержані результати добре корелюють із вищеприведеними дослідженнями морфологічних характеристик цих серій зразків 0.3М та 0.5М системи *МПБ*. Адже саме для температури відпалу в околі 200°С нами зафіксовано мінімальні значення розмірів наночасток та максимальні величини питомої площі поверхні і пористості відповідних матеріалів.

Необхідно відзначити, що для зразка 0.3М отриманого після відпалу при температурі 125°С спостерігається початкове достатньо високе значення інтегральної інтенсивності другої дублетної компоненти, яка відповідає ядрам Fe⁵⁷ зосереджених у дефектних приповерхневих шарах, що повністю підтверджує початковий хід кривої залежності питомої площі поверхні зразків цієї серії від температури (рис.3.12).

Магнітовпорядкована складова месбауерівських спектрів зразків серій 0.3М та 0.5М являє собою суперпозицію уширених зееманівських релаксаційних секстиплетів, які формуються в результаті резонансного поглинання γ-квантів ядрами Fe⁵⁷ в наночастинках магеміту з розмірами, що відповідають перехідному стану між суперпарамагнітним та магнітовпорядкованим. При цьому на спектрах зразків серії 0.5М (рис.3.16 та 3.17) також наявна зееманівська складова характеристичні параметри якої відповідають фазі гематиту: $H_{\rm ed} = 514$ кЕ, $I_{\rm S} = 0.35$ мм/с та $Q_{\rm S} = -0.21$ мм/с. Близький набір параметрів $(H_{eb} = 515 \text{ кE}, I_{S} = 0.38 \text{ мм/с}$ та $Q_{S} = -0.24 \text{ мм/с})$ для фази мікрокристалічного гематиту α-Fe₂O₃ був зафіксований авторами [287]. Відносний вміст цієї фази незначний, він становить близько 3%. Очевидно, що саме із цієї причини на дифрактограмах відповідних зразків не було зафіксовано жодних рефлексів кристалічної структури фази α-Fe₂O₃. Тут потрібно відзначити практично повну відсутність впливу температури відпалу на відносний вміст гематиту у зразках серії 0.5М (рис.3.16), що вказує на ключовий фактор, який зумовлює формування цієї паразитної фази – збільшення молярної концентрація водних розчинів вихідних прекурсорів від 0,3М до 0,5М. Вміст фази гематиту є практично незмінним і при застосуванні низькотемпературних МС досліджень зразка серії 0.5М отриманого терморокладом при 200°С, він становить $\approx 3\%$.

Результати низькотемпературних МС досліджень зразка серії 0.3М отриманого терморокладом при 200°С повністю підтверджують його монофазний склад. Характеристичні параметри зееманівської складової, яка чітко фіксується вже при температурі кріозйомки 140 К і вміст якої зростає до $\approx 50\%$ при 88 К, становлять $H_{e\phi} = 473$ кЕ, $I_S = 0,44$ мм/с та $Q_S = 0,01$ мм/с і є типовими для шпінельної структури магеміту. При цьому МС спектр отриманий при температурі кріозйомки 88 К містить значну релаксаційну складову до $\approx 38\%$ та залишковий вміст суперпарамагнітної складової $\approx 17\%$, що, згідно проведених оцінок, вказує на наявність в складі зразка наночастинок із розмірами менше 4 нм. Схожа ситуація спостерігається і для зразка серії 0.5М отриманого терморокладом при 200°С (рис. 3.17). Сумарний залишковий вміст релаксаційної та суперпарамагнітної складових становить $\approx 40\%$ при температурі кріозйомки 88 К. При цьому, із зменшенням температури зйомок вміст магнітовпорядкованої складової зростає від 24% до 57%.

Важливим також є доведений нами факт відсутності в синтезованих зразках іонів Fe²⁺. Хоча з огляду на перебіг просторово неоднорідних процесів утворення фази магеміту, для яких характерним є формування проміжних приповерхневих структур з поступовим накопиченням дефектів, ймовірність фіксації на MC спектрах дублетної компоненти із $Q_{\rm S} \ge 2$ мм/с від іонів Fe²⁺ була доволі високою. На це вказують результати нашої роботи [4] по МС дослідженнях модельної структури епітаксійних плівок залізо-ітрієвого гранату, для яких було встановлено факт наявності навіть у високодосконалих структурах саме в приповерхневих шарах невеликої кількості іонів заліза із проміжним ступенем окислення між «+2» і «+3», що формують незначний парамагнітний дублет (2%). В результаті це призводило до порушення симетрії аніонної підгратки і, як наслідок, до формування додаткової магнітонееквівалентної *d*-позиції в структурі плівок, що значним чином впливало на їх магнітні властивості. Проте, на отриманих МС спектрах зразків системи МПБ серій 0.3М та 0.5М не зафіксовано жодних слідів дублетних компонент із квадрупольним розщепленням $Q_{\rm S} \ge 2$ мм/с, що свідчить

про дуже малу ймовірність наявності включень структурно близької фази магнетиту, а також можливої фази в'юститу, як результат недоокислення металорганічного прекурсору в киснезбідненій атмосфері при швидкому перебігу процесів терморозкладу.

3.1.2 Дослідження дефектності структури мезопористого магеміту методами оптичної спектроскопії. Модель формування мезопористої структури

Взаємозв'язок між лінійними розмірами наночастинок та електронною структурою відповідного матеріалу при переході системи в нанорозмірний стан, для якого характерним є наявність співмірних об'ємних частин кристалічних центральних ядер та дефектних поверхневих шарів, призводить до прояву розмірних ефектів, зокрема до зміни його оптичних властивостей [289]. При цьому ефективним засобом дослідження дефектності структури мезопористих оксидів заліза із частинками нанометричних розмірів та відповідних взаємозв'язків із умовами їх отримання стає метод спектрофотометрії у видимій та ближній інфрачервоній областях спектру (спектрометри USB 2000 Fiber Optic Spectrometer та ThermoNicolet 6700 відповідно).



Рисунок 3.19 – Оптичні спектри поглинання зразків системи *МПБ* серій 0.3М та 0.5М

Оптичні спектри поглинання, які являють собою залежності безрозмірного коефіцієнта оптичної густини пропускання A від довжини хвилі випромінювання λ , для зразків системи *МПБ* серій 0.3M та 0.5M для всього діапазону застосованих температур терморозкладу представлено на рис. 3.19. Слід відзначити значну схожість спектрів поглинання як між зразками однієї серії отриманих при терморозкладі металорганічних ксерогелів в застосованому діапазоні температур відпалу, так і між серіями 0.3М та 0.5М загалом.

Зв'язок між шириною забороненої зони напівпровідника E_{g} , коефіцієнтом оптичного поглинання α , який є прямопропорційним до коефіцієнта оптичної густини пропускання A, та частотою випромінювання ν виражається наступним чином:

$$\alpha = \sum \alpha_{i} = \sum \left[C_{i} (h\nu - E_{gi})^{mi} \right] / h\nu$$
(3.3)

де C_i – коефіцієнт; E_{gi} – енергія ширини забороненої зони; m_i – коефіцієнт, що визначає природу оптичного переходу (може приймати значення 1/2, 3/2, 2 або 3 для відповідно прямих дозволених, прямих заборонених, непрямих дозволених та непрямих заборонених переходів [290].

Перетворивши вираз (3.3) та застосувавши покроково логарифмування та диференціювання по (*hv*) отримаємо:

$$d(\ln(\alpha \cdot h\nu)) / d(h\nu) = m / (h\nu - E_g)$$
(3.4)

Таким чином, ширина забороненої зони може бути визначена за положенням максимумів залежності (3.4) як функції $f(hv) = m / (hv-E_g)$ [291].



Рисунок 3.20 – Функціональна залежність $d(ln(\alpha \cdot hv)) / d(hv) = m / (hv - E_g)$ для зразків серій 0.3М та 0.5М системи *МПБ*

Отримана на основі масиву експериментальних даних (рис. 3.19) функціональна залежність $f(hv) = d(ln(\alpha \cdot hv)) / d(hv) = m / (hv-E_g)$ (рис. 3.20) є немонотонною [44]–[45]. Наявність декількох максимумів вказує на складну будову електронної структури синтезованих матеріалів і можливість цілого ряду дозволених електронних переходів. Чітко виділяються два кардинально різних діапазони енергій. Для першого діапазону 1,45-1,65 еВ властивим є наявність двох різких максимумів E_{g1} і E_{g2} . В другому діапазоні 1,75-3,50 еВ спостерігаємо неперервну зміну функції $f(hv) = d(ln(\alpha \cdot hv)) / d(hv) = m / (hv-E_g)$ з кількома характерними локальними максимумами. Одне із зафіксованихзначень енергії локального максимуму на цьому діапазоні для всіх зразків обох серій становить 2,06 еВ, що чітко відповідає ширині забороненої зони мікрокристалічного магеміту E_g^{bulk} [281] (рис. 3.20).

Прояв розмірного ефекту для наночастинок напівпровідників детально розглядався в роботі [292]. Було виявлено, що при зміні розміру наночастинок відбувається зсув краю смуги поглинання і екситонного піку порівняно з їх положенням для об'ємного матеріалу. Взаємозв'язок між цими величинами задає формула Бруса:

$$\Delta E_{g} = \frac{h^{2}}{8R^{2}} \left[\frac{1}{m_{e}^{*}} + \frac{1}{m_{p}^{*}} \right] - \frac{1.8e^{2}}{4\pi\varepsilon\varepsilon_{0}R}$$
(3.5)

де $\Delta E_{\rm g} = E_{\rm g} - E_{\rm g}^{\rm bulk} - 3$ сув ширини забороненої зони; $E_{\rm g}^{\rm bulk} -$ ширина забороненої зони мікрокристалічного матеріалу; R – усереднений радіус частинки; $m_{\rm e}^*$ та $m_{\rm f}^*$ – ефективні маси електрона і дірки в напівпровіднику; ε – діелектрична проникність напівпровідника; ε_0 – діелектрична стала.

Вигляд функціональної залежності (3.5) для наночастинок магеміту представлено на рис. 3.21 (крива 1). Крива 2 демонструє модифіковану формулу Бруса, яка також приведена на рис. 3.21. Як бачимо, зсув ширини забороненої зони для наночастинок магеміту при зменшенні їх розмірів до порядку кількох нанометрів стрімко зростає. На основі формули Бруса проведено цілий ряд успішних досліджень морфологічних характеристик наночастинок оксидів заліза. В роботі [293] отримано практично повне співпадіння експериментальних значень величини енергії зсуву ширини забороненої зони від лінійних розмірів наночастинок гематиту та відповідної теоретичної кривої, яка побудована на основі цієї формули (рис. 3.22).

Таким чином, можна стверджувати, що при зменшенні лінійних розмірів наночастинок оксидів заліза очікується збільшення ширини забороненої зони відповідних матеріалів. Однак в нашій роспостерігається боті кардинально інша ситуація. Два найбільших чітких максимуми $E_{\rm g1}$ і $E_{\rm g2}$ знаходяться в області менших енергій за ширину забороненої зони мікрокристалічного магеміту E_g^{bulk}. Їх положення виявляли із застосуванням розділення суперпозицією функцій Гауса. Встановлено, що для зразків серії 0.3М вони відповідають значенням ширини забороненої зони $E_{g1} = 1,434-1,488 \text{ eB}$ та $E_{g2} = 1,572 - 1,586 \text{ eB},$ а для серії 0.5М відповідно вони рівні *E*_{g1} = 1,491-1,500 eВ та



Рисунок 3.21 – Розмірна залежність зсуву ширини забороненої зони для наночастинок магеміту на основі формули Бруса



Рисунок 3.22 – Розмірна залежність зсуву ширини забороненої зони для наночастинок гематиту (точки – експеримент, лінія – теоретична залежність розрахована на основі формули Бруса) [293]

 $E_{g2} = 1,577-1,584$ eB. Цікавим є факт схожої динаміки зміни величин E_{g1} і E_{g2} із ростом температури терморозкладу для обох серій зразків. Потрібно також відмітити різку зміну ходу побудованих кривих в діапазоні температур 200-225°C (рис.3.23). При цьому, значення E_{g2} , що відповідає найбільш інтенсивному максимуму, змінюється порівняно слабо і є приблизно рівним для обох серій зразків [54]. Схожі результати були отримані в ході досліджень проведених в роботі [289]. Авторами також фіксувалось зменшення ширини забороненої зони для нанодисперсного магеміту до 1,3 еВ порівняно з об'ємними мікрокристалічними зразками. Спостережувані зміни було пояснено «реконструкційними ефектами» в структурі поверхневих шарів наночастинки. Перебіг запропонованих процесів є можливим завдяки наявності в шпінельній кристалічній структурі магеміту хаотично розвпорядкованих катіонних вакансій у *B*-позиціях. Це відкриває можливості мінімізувати енергію дефектної структури поверхневих шарів наночастинок шляхом утворення проміжних структур та включенням домішкових атомів, так звані «реконструкційні ефекти». При цьому, спостерігається формуванння енергетичних станів, які є нехарактерними для мікрокристалічних зразків.

Очевидно, що зафіксовані нами результати стосовно зміщення найбільших чітких максимумів E_{g1} і E_{g2} в область менших енергій за ширину забороненої зони мікрокристалічного магеміту Eg bulk є наслідком схожих до запропонованих в [289] «реконструкційних ефектів». Значна відносна інтенсивність максимумів E_{g1} і E_{g2} дозволяє зробити припущення, що поверхневі шари з «реконструйованою» структурою становлять значну долю об'єму наночастинки. На це також вказують результати месбауерівської спектроскопії (див. пп. 3.1.1), згідно яких відносна інтегральна інтенсивність дублетної компоненти (№2), що відповідає ядрам Fe⁵⁷ зосереджених у дефектних приповерхневих шарах значно перевищує суперпарамагнітну компоненту (№1) від добре закристалізованих внутрішніх об'ємних шарів наночастинок магеміту. Ймовірним також видається припущення, що свою роль тут відіграє ще й формування мезопористої структури, адже вона, власне, і утворюється в результаті спікання наночастинок між собою за рахунок дефектних поверхневих областей. На підтвердження висловлених припущень варто відзначити той факт, що для зразків серії 0.5М з підвищенням температури відпалу спостерігається ріст інтегральної інтенсивності максимуму з енергією

2,06 eB. Це свідчить про зростання відносного вмісту фази мікрокристалічного магеміту та добре корелює із результатами МС та ХСФА.



Рисунок 3.23 – Зміна параметрів *E*_{g1} та *E*_{g2} з ростом температури відпалу для зразків серій 0.3М та 0.5М системи *МПБ*

Зважаючи на вищеприведені результати і припущення, очевидним стає необхідність проведення досліджень стану поверхні наночастинок. Відповідно до даних інфрачервоної спектроскопії (ІЧ) (рис.3.24), для синтезованих зразків системи *МПБ* характерним є наявність молекулярної недисоційованої води на поверхні наночастинок, на що вказує широка область поглинання в околі 3100–3600 см⁻¹, яка відповідає модам коливань v(H-O) [294]. Пік з максимумом при 1600-1650 см⁻¹ вказує також на присутність структур-

нозв'язаних ОН-груп. Інтенсивність поглинання для цих областей зменшується із збільшенням температури відпалу, що свідчить про поступову дегідратацію синтезованих зразків. Характерним для ІЧ-спектрів є також наявність СОО– симетричних коливних мод в околі 1400-1440 см⁻¹ [vs(COO–)] [295]. Разом із тим пік поглинання в



Рисунок 3.24 – ІЧ-спектри зразків серії 0.5М системи *МПБ* для застосованого діапазону температур терморозкладу

околі 1410 см⁻¹ є характерним для площинних зв'язків О–Н··O [296]. Характеристичні піки в областях 1465-1542 см⁻¹, 1430-1460 см⁻¹ та 860-885 см⁻¹ також вказують на високу ймовірність наявності на поверхні частинок матеріалу адсорбованих груп CO_3^{2-} [296] (рис.3.24). Таким чином, для мезопористої структури характерним є наявність сорбованих карбоксильних та гідроксильних груп в результаті недоокислення металорганічного прекурсору при достатньо низьких температурах терморозкладу.

Модель формування мезопористої структури магеміту.

Внаслідок газовиділення при відпалі макропористого ксерогелю кристалогідрату цитрату заліза матеріал диспергується, що призводить до формування розвиненої поверхні. При цьому саме макропориста структура ксерогелю забезпечує велику кількість центрів зародкоутворення фази магеміту, що дозволяє підібрати технологічні умови за яких ймовірність подальшого фазового переходу магеміт – гематит буде мінімальною. Однак, збільшення молярної концентрації водних розчинів вихідних прекурсорів до значення 0,5М призводить до формування більш щільної структури ксерогелю і, як результат, унеможливлює запобігти утворенню паразитної фази гематиту в кінцевому продукті. Поверхня наночастинок магеміту залишається вкритою карбоксильними та гідроксильними групами в результаті недоокислення металорганічного прекурсору в киснезбідненій атмосфері за умови перебігу процесів терморозкладу при достатньо низьких температурах. Одночасний паралельний перебіг процесів диспергування матеріалу внаслідок активної дегазації та спікання утворених при цьому частинок магеміту призводить до формування високодефектної мезопористої структури матеріалу, причому високоймовірним є входження в структуру домішкових атомів, зокрема вуглецю. В результаті просторової неоднорідності процесів формування областей з структурою магеміту матеріал стає фазово неоднорідним. Присутні як області з характеристиками властивими для об'ємної фази магеміту, про що яскраво свідчить широкий максимум в околі 2,06 еВ для усіх синтезованих зразків системи МПБ, який характеризує прямий дозволений перехід для термодинамічно стабільного мікрокристалічного магеміту, так і високодефектні зони, для яких є характерні значні зміни ширини забороненої зони при збереженні кристалічного впорядкування. Зсув цього параметру в область менших енергій очевидно зумовлений формуванням кількох квазістабільних станів внаслідок ефектів самовпорядкування в цих системах при утворенні мезопористої структури.

3.1.3 Система *МПТ* при формуванні ксерогелю цитрату заліза із тридентантних комплексів. Порівняльний аналіз стабільності мезопористих структур систем *МПБ* та *МПТ*

Основною ідеєю подальших досліджень є з'ясування можливостей формування мезопористої структури магеміту при збереженні монофазності та нанорозмірного стану кінцевого продукту за умови використання реакційного середовища із pH близьким до нейтрального. Реалізація цієї ідеї дозволить суттєво знизити рівень викидів кислих газів на етапі отримання металорганічного ксерогелю кристалогідрату цитрату заліза та підвищить екологічність запропонованої нами технології – цитратного золь-гель синтезу.

Беручи до уваги отримані нами результати щодо визначального впливу величини молярної концентрації водних розчинів вихідних прекурсорів $(\geq 0.5M)$ на щільність структури ксерогелю і, як наслідок, на ймовірність фази гематиту зародкоутворення паразитної кінцевому продукті В (див. пп. 3.1.1), для даного блоку досліджень синтез зразків здійснювався при застосуванні 0,3М розчинів прекурсорів. Згідно результатів досліджень процесів формування цитратних комплексів заліза проведених у розділі 2 при досягненні кислотності реакційного середовища pH > 6 відбувається повна дисоціація лимонної кислоти і, як наслідок, в розчині формуються міцні моноядерні тридентатні комплекси цитрату заліза [Fe(OH)₂(HL)³⁻(H₂O)]²⁻. При подальшому висушуванні застосування атмосфери з надлишковим тиском водяних парів забезпечує, як і у випадку синтезу системи МПБ, утворення ксерогелю з розвиненою макропористою структурою. Необхідно відзначити той факт, що для ксерогелів сформованої нами системи зразків *МПТ* (на основі моноядерних тридентатних комплексів) характерним є домінування макропор більшого діаметру, ніж у випадку системи *МПБ*.

Порівняльний дериватографічний аналіз систем зразків *МПБ* та *МПТ*, отриманих за умови приготування реакційних середовищ із 0,3М водних розчинів вихідних прекурсорів, свідчить про перебіг однакових процесів при терморозкладі відповідних ксерогелів. На це вказує однотипний хід термогравіметричних кривих відзнятих для обидвох систем (рис. 3.25, а).



Рисунок 3.25 – Результати порівняльного дериватографічного аналізу зразків систем *МПБ* та *МПТ*: ТГ криві (а), ДТГ криві (б)

Як було показано вище (рис. 3.2), ДТГ криві отримані при терморозкладі ксерогелів серій 0.025М, 0.05М, 0.1М та 0.3М системи *МПБ* є практично ідентичними. Перший максимум швидкості дегідратації спостерігається у вузькому околі температури 146°С (рис.3.2 та рис.3.25, б). Відмінності були зафіксовані тільки для серії 0.5М системи *МПБ*. Їх суть полягала у появі додаткового уширеного максимуму швидкості дегідратації в околі температури 107°С та перерозподілу інтенсивності решту зафіксованих піків (рис.3.2). Наявність додаткового максимуму в області низьких температур, ймовірно, зумовлена видаленням молекул води, які адсорбовані центральними об'ємними зонами відносно великих макроблоків ксерогелію при його формуванні. Для відносно менших макроблоків у випадку ксерогелів серій 0.025М, 0.05М, 0.1М та 0.3М системи *МПБ* цей процес завершується на етапі висушування. Схожа ситуація спостерігається нами і зараз для системи *МПТ*. Перший уширений максимум швидкості дегідратації невисокої інтенінтенсивність, відн. од. сивності формується в в околі 107°С (рис.3.25, б). При цьому інтенсивність основного максимуму втрати маси в результаті зневоднення ксерогелів в околі 146°С, який є типовим для сис-20 теми МПБ за умови низьких молярних концентрацій вихідних розчинів ≤ 0.3М, різко спадає. Натомість формується вистерігається значне виділення



Рисунок 3.26 – Дифрактограми зразків системи МПТ отриманих в результаті ізохронного відпалу протягом 1,5 год при вказаних температурах терморозкладу

сокоїнтенсивний максимум в околі 195°С, який відповідає в даному випадку перебігу двох одночасних процесів. По-перше, має місце фазовий перехід пентагідрату цитрату заліза $C_6H_5O_7Fe\cdot 5H_2O$ в тригідрат $C_6H_5O_7Fe\cdot 3H_2O$, що розпочинається ще при температурі 146°С. Тривалий характер цього фазового переходу зумовлений в даному випадку низькою швидкістю його перебігу внаслідок великих розмірів макроблоків, що гальмує швидке зневоднення їх центральних об'ємних зон. По-друге, на цьому етапі також сповуглекислого газу, ЩО свідчить про інтенсивний перебіг терморозкладу металорганіки з утворенням оксидних фаз. Зміщення області фазового переходу пентагідрату C₆H₅O₇Fe·5H₂O в тригідрат C₆H₅O₇Fe·3H₂O в сторону вищих температур унеможливлює формування центрів кристалізації фази магеміту при відпалі ксерогелю за температури 125°С на протязі 1,5 год. Це яскраво ілюструє вигляд відповідної дифрактограми (рис. 3.26), яка вказує на аморфну природу отриманого матеріалу. При цих же умовах для системи МПБ кінцевий продукт ідентифікувався як слабокристалічний магеміт (рис. 3.4). При цьому загальний вигляд МС спектрів і, відповідно, характеристичні параметри парамагнітної складової обидвох систем є аналогічними (рис. 3.27 та рис. 3.16).

Однак, вже при підвищенні температури відпалу ксерогелю системи *МПТ* до 150°С на відповідній дифрактограмі фіксуються інтенсивні уширені рефлекси фази магеміту (рис. 3.26). На МС спектрі цього зразка чітко спостерігається релаксаційний зееманівський секстиплет, що відповідає проміжному стану матеріалу між суперпарамагнітним і магнітного впорядкування (рис. 3.27). При цьому центральна частина спектру містить інтенсивний суперпарамагнітний дублет, який формується наночастинками фази магеміту. Подальше підвищення температури



Рисунок 3.27 – МС спектри зразків системи *МПТ* для застосованого діапазону температур терморозкладу

відпалу призводить до зростання відносної частки матеріалу, для якої характерним є стан магнітного впорядкування. Натомість, відповідні дифрактограми при підвищенні температур відпалу починаючи із 150°C і вище є практично ідентичними (рис. 3.26), за винятком незначного зростання інтенсивності основних рефлексів фази магеміту, що свідчить про перебіг малоінтенсивних процесів спікання матеріалу.

Зафіксовані відмінності між МС спектрами зразків систем *МПБ* та *МПТ*, що отримані за однакових температур відпалу визначаються, очевидно, різницею в розмірах частинок матеріалів. Матеріали системи *МПБ* отримані в результаті відпалу при температурах від 125° C до 250° C містять в своєму складі наночастинки, що перебувають в суперпарамагнітному стані за кімнатної температури. Для матеріалів системи *МПТ* відносний вміст зееманівської складової спектру монотонно збільшується з ростом температури відпалу, що також, як і результати ХСФА аналізу, вказує на укрупнення частинок магеміту. Причому ця компонента вже для матеріалу синтезованого при відпалі ксерогелю за температури 250° C стає домінуючою (рис. 3.27).



Рисунок 3.28 – Дифрактограми зразків систем *МПБ* та *МПТ* отриманих в результаті подальшого ізохронного відпалу протягом 1,5 год при температурах в діапазоні від 300°С до 500°С

Для встановлення структурної стабільності синтезованих матеріалів систем МПБ та МПТ зразки отримані в результаті відпалу при 250°С додатково прожарювались на повітрі при температурах 300-500°С протягом 1,5 год. Відповідні дифрактограми представлено на рис. 3.28. Відомо, що магеміт є метастабільною фазою і необоротно трансформується в гематит. Температура фазового переходу є розмірночутливим параметром. На неї також чинять вплив морфологічні характеристики матеріалу, стан поверхні та наявність і тип дефектів. Зокрема, авторами [297] для наночастинок у-Fe₂O₃ розмірами близько 25 нм фазовий перехід зформуванням гематиту фіксувався при температурі 500°С. Для мікрокристалічного магеміту, як свідчать результати роботи [298], характерним діапазоном температур для фазового переходу магеміт – гематит є 510 – 660°С. У роботі [299] встановлено, що при зменшенні розмірів наночастинок температура фазового переходу знижується. Для матеріалу, що містить наночастинки розмірами від 5 нм до 50 нм перехід розпочинається при температурі нижче 250°С і завершується вже після відпалу при 450°С. Отриманий результат було пояснено початком переходу γ -Fe₂O₃ $\rightarrow \alpha$ -Fe₂O₃ для частинок мінімальних розмірів, що призводило до подальшої кристалізації фази гематиту на цих зародкових центрах.

В нашому випадку підвищення температури відпалу до 300°С для зразка системи *МПБ* призводить до появи слідів формування магнітовпоряд-

кованої складової матеріалу, яка відповідно до значень характеристичних параметрів зееманівського секстиплету є фазою гематиту (рис. 3.29). Повна фазова трансформація γ -Fe₂O₃ $\rightarrow \alpha$ -Fe₂O₃, згідно результатів ХСФА аналізу та МС спектроскопії, відбувається в діапазоні температур 350-400°С. МС спектр зразка отриманого в результаті прожарювання при температурі 400°С свідчить про повне магнітне впорядкування матеріалу і є типовим для фази мікрокристалічного гематиту. Подальше підвищення температури відпалу до 450°С стимулює подальше укрупнення мікрокристалітів гематиту, на що вказують звуження ширин основних рефлексів цієї фази на дифрактограмі (рис. 3.28) та ліній характерного зееманівського секстиплету (рис. 3.29).

Застосовуючи формулу Дебая-Шерера були простежені зміни розмірів ОКР для фаз γ -Fe₂O₃ та α -Fe₂O₃ (рис. 3.30). Розрахунки здійснено на основі визначення ширин найбільш інтенсивних рефлексів відповідно (220), (311) та (511) для фази γ -Fe₂O₃ та (012), (104), (110) та (116) для фази α -Fe₂O₃. Розраховані розміри ОКР для фаз γ -Fe₂O₃ та α -Fe₂O₃ системи *МПБ* становлять відповідно – 7-10 нм і 20-27 нм.



Рисунок 3.29 – МС спектри зразків систем *МПБ* та *МПТ* отриманих в результаті відпалу при температурах від 300°С до 500°С

Необхідно відзначити наступний надзвичайно цікавий результат. Згідно даних МС спектроскопії зразків системи *МПБ* (рис. 3.29), фазовий перехід магеміт – гематит відбувається практично без укрупнення наночастинок магеміту (рис. 3.30). Тобто, підвищення температури відпалу до 300°С не призводить до їх спікання, а одразу стимулює початок фазової трасформації. При вищій



Рисунок 3.30 – Залежність розмірів ОКР для фази магеміту в зразках систем *МПБ* та *МПТ* від температур відпалу (для системи *МПБ* розмір ОКР при температурі 400°С відповідає фазі гематиту)

температурі 350°С ситуація повторюється. Спостерігаємо перебіг фазового переходу без збільшення розмірів частинок залишкової фази магеміту. Однак, при цьому має місце укрупнення кристалітів фази гематиту. Зафіксований результат свідчить на користь хорошої структурної стабільності мезопористого формування на основі наночастинок фази магеміту, що дозволяє прогнозувати швидкий іонний транспорт в катодних композиціях на основі такого типу матеріалів. При цьому встановлене нами в пп. 3.1.2 зменшення ширини забороненої зони для зразків системи *МПБ* дозволяє також припускати значне покращення також і електронного транспорту по високодефектних приповерхневих шарах.

Для системи *МПТ* початок фазового переходу магеміт – гематит, згідно результатів ХСФА аналізу та месбауерівської спектроскопії, однозначно фіксується тільки починаючи із температури відпалу 450°С. Кінцева застосована температура прожарювання 500°С не призводить до закінчення повного фазового переходу. При цьому, домінуючою фазою є магеміт. Необхідно також відзначити, що для фази γ -Fe₂O₃ зразків системи *МПТ* в усьому застосованому діапазоні температур відпалу від 150°С до 500°С середні розміри наночастинок змінюються незначним чином (рис.3.30). Розраховані розміри ОКР для фаз γ -Fe₂O₃ та α -Fe₂O₃ системи *МПТ* знаходяться в діапазоні 8-10 нм та 30-35 нм відповідно. При цьому середні розміри ОКР фази магеміту системи *МПТ* переважно для всіх температур відпалу від 150°С до 500°С є більшими за відповідні значення для зразків системи *МПБ*.

Встановлені результати повністю узгоджуються із даними про термостимульовані зміни морфологічних характеристик досліджуваних систем. Було проведено порівняльний аналіз динаміки змін питомих площ поверхонь зразків систем МПБ і МПТ від температури відпалу (рис. 3.31). Встановлено, що для зразків системи *МПТ* до температури 250°С спостерігається практично лінійне зростання питомої площі поверхні. Максимальне зафіксоване значення становить 75 м²/г, що є вдвічі менше за максимальну питому площу поверхні досягнуту для системи МПБ. При цьому залежність питомого об'єму пор від їх роз-



Рисунок 3.31 – Залежність питомої площі поверхні зразків систем *МПБ* та *МПТ* від температур відпалу



Рисунок 3.32 – Розподіл пор за розмірами зразка системи *МПТ*, відпал при 200°С

міру для системи *МПТ* характеризується наявністю мезопор розміром 3-8 нм (рис. 3.32). Основний вклад у об'єм пор системи *МПТ* вносять мезопори розміром 3-4 нм. При температурах вищих 300°C для цієї системи намічається подальша тенденція до спаду значень питомої площі поверхні.

Для системи МПБ застосування високих температур відпалу 300-500°С призводить до різкого зниження питомої площі поверхні до значень характерних для відповідних зразків системи МПТ. Основною причиною, очевидно, є зародження великої кількості центрів кристалізації фази гематиту, що й призводить до часткового руйнування мезопористої структури відповідних матеріалів із зменшенням їх питомої площі поверхні. Відносна втрата маси в діапазоні температур 125–250°С для обох систем становить близько 38 % (рис. 3.25, а). Видається очевидним, що відмінності в морфологічних характеристиках матеріалів цих двох систем МПБ та МПТ зумовлені різною будовою металорганічних ксерогелів до чого призводить перебіг відмінних процесів ще на стадії поліконденсації золю.

В кислому середовищі (pH < 3) основним лімітуючим фактором процесу формування гелю є Рисунок 3.33 – СЕМ зображення поверхні зразків системи МПТ отриманих в результаті терморозкладу металорганічного відповідного ксерогелю при 125°С, 150°С та 200°С

швидкість реакції поліконденсації. При цьому характерним є формування по всьому об'єму золю великої кількості мономерів та олігомерів з реакційними групами. Їх об'єднання призводить до формування слаборозгалужених полімерних ланцюгів. Результатом є конденсація кластерів з формуванням



полімерної сітки з порами малого радіусу [300]. Таким чином, для випадку системи *МПБ* реалізовується реакція обмеженої агрегації кластерів. Натомість при pH > 6 лімітуючим фактором процесу формування гелю є гідроліз. Утворення кластерів здійснюється шляхом об'єднання мономерів. В результаті полімерна сітка формується великими макроблоками, а для гелю характерним є наявність пор відносно великого радіусу. Таким чином, реалізовується реакція обмеженого росту кластерів з мономерів (механізм Ідена) [300]. При цьому тримірна просторова сітка гелю утворюється в результаті взаємодії окремих кластерів, що і спостерігається для системи *МПТ*.

Запропоновані механізми формування внутрішньої будови ксерогелів систем *МПБ* та *МПТ* підтверджуються прямими СЕМ зображеннями їх поверхні. Зокрема, для системи *МПБ* зафіксовано формування в результаті висушування в атмосфері насиченої водяної пари складної розвиненої макропористої структури ксерогелю з сферичними пустотами різного діаметру (рис. 2.12). Також слід відмітити наявність щільної полімерної плівки як на внутрішніх, так і на зовнішніх їх поверхнях. Для системи *МПТ* при температурі терморозкладу відповідних ксерогелів 125°С сформовані, згідно механізму Ідена [300], структурні макроблоки залишаються неушкодженими з наявністю характерної поверхневої полімерної «кірки» (рис. 3.33). Початок їх руйнування фіксується при температурі 150°С. В діапазоні температур 175-250°С процеси газовиділення різко інтенсифікуються, в результаті чого матеріал диспергується при збереженні блочної макроструктури.

3.2 Структурно-морфологічні параметри та магнітна мікроструктура нанодисперсних оксидів заліза отриманих термічним розкладом ксерогелів цитрату заліза висушених у вакуумі

Основною ідеєю наступних етапів досліджень було з'ясування можливості суттєвого скорочення тривалості етапу формування металорганічного ксерогелю за умови збереження заданих морфологічних характеристик кінцевого продукту. Для її реалізації на етапі висушування було застосовано розрідження повітряної атмосфери (вакуумне висушування, 0,1 атм.). Такий підхід прогнозовано дозволить суттєво підвищити рівень економічності запропонованої технології.

3.2.1 Система *МДБ* отримана за умови рівності молярного співвідношення метал / цитрат-аніон

Система зразків *МДБ* (магеміт нанодисперсний, бідентатні цитратні комплекси) синтезована при молярному співвідношенні вихідних прекурсорів в реакційному середовищі Fe/L = 1/1, що відповідало кислотності останнього pH < 3 (див. табл. 2.3). Застосовано молярні концентрації водних розчинів прекурсорів 0,1М, 0,3М та 0,5М з відповідним позначенням зразків. Формування ксерогелю відповідно проводилось в умовах розрідженої атмосфери (0,1 атм.). Висушування у вакуумі призводить до формування щільного ксерогелю у вигляді пористих скловидних агломератів (рис. 2.11). Беручи до уваги результати вищепроведених досліджень, терморозклад металорганіки здійснювався при понижених температурах для уникнення можливості перебігу фазового переходу магеміт – гематит. Для отримання при цих умовах монофазних кінцевих продуктів було застосовано стадійний термічний відпал по наступній схемі:

 $(100^{\circ}\text{C} - 2 \text{ год}) \rightarrow (125^{\circ}\text{C} - 2 \text{ год}) \rightarrow (150^{\circ}\text{C} - 2 \text{ год})$

Згідно даних ХСФА аналізу синтезованих зразків, отримані дифрактограми містять всі основні рефлекси фази магеміту (рис. 3.34). Жодних інших рефлексів, які б свідчили про утворення додаткових фаз, не виявлено. Необхідно відмітити, що дифрактограми зразків 0.1М, 0.3М та 0.5М є практично ідентичними, що вказує на схожість їх морфологічних характеристик. Розраховані за допомогою побудови Вільямсона-Хола середні розміри ОКР для системи *МДБ* становлять 8, 6 та 7 нм відповідно для зразків 0.1М, 0.3М та 0.5М, що також підтверджує це припущення. Як бачимо, встановлення верхньої границі температур відпалу в околі 150°С та застосування стадійного термічного відпалу з відповідними витримками є дієвим фактором стосовно уникнення формування паразитної фази гематиту. Також цим самим, очевидно, ми запобігаємо стадії спікання матеріалів. На цей факт вказують дещо менші розміри ОКР зразка 0.5М даної системи (7 нм) порівняно із відповідним зразком системи *МПБ* (11 нм).



Рисунок 3.34 – Дифрактограми (зліва) та МС спектри (справа) зразків системи *МДБ* отриманих за умови молярної концентрації водних розчинів прекурсорів відповідно 0,1M, 0,3M та 0,5M (температура відпалу 150°C)

На відміну від результатів ХСФА аналізу, дані МС спектроскопії свідчать про наявність суттєвих відмінностей між отриманими спектрами для відповідних зразків (рис. 3.34), а також виявляють присутність паразитних іонів Fe²⁺. Основна відмінність між спектрами зразків системи *МДБ* полягає у наявності зееманівського секстиплету, що відповідає магнітовпорядкованому стану матеріалу. Так, для зразка 0.3М, для якого характерними є найменші розміри ОКР (6 нм), властивим є формування суперпарамагнітного стану матеріалу (рис. 3.34). Фіксуються лише сліди незначної ($\approx 8\%$) релаксаційної складової. Для зразків 0.1М та 0.5М незначне збільшення розмірів ОКР до відповідно 8 нм та 7 нм призводить до формування зееманівських секстетів із сумарною відносною інтегральною інтенсивністю відповідно 29% та 39%. При цьому обидва спектри містять також релаксаційні складові – 10% та 20% відповідно. Висока роздільна здатність MC спектроскопії дозволила виявити формування близько 2% магнітовпорядкованої фази гематиту у цих зразках.

На спектрах усіх зразків фіксується дублетна компонента, що відповідає іонам Fe²⁺. Їх вклад становить 13, 9 та 10% відповідно для зразків 0.1М, 0.3М та 0.5М. Наявність іонів Fe²⁺, найбільш ймовірно, зумовлена відновленням іонів Fe³⁺ при умові вигорання вуглецевого скелету металорганічного прекурсору в киснезбідненій атмосфері. Зафіксований результат, очевидно, є проявом застосування вакуумного висушування, внаслідок чого макропориста структура відповідних ксерогелів є частково вакуумована, що власне і призводить до нестачі кисню при відпалі. Підтвердженням цьому є результати проведеного аналізу елементного складу синтезованих матеріалів, згідно якого всі матеріали містять домішкові атоми вуглецю: 14, 11 та 10% відповідно для зразків 0.1М, 0.3М та 0.5М (похибка визначення не більше ±1%).



Рисунок 3.35 – Енергетичний розподіл *Fesd*- та *Ор*-електронів зразків системи *МДБ* відповідно 0.1M, 0.3M та 0.5M

Зниження ступеня окислення іонів заліза підтверджено методом Хпроменевої емісійної спектроскопії [41] (рис. 3.35). Для зразка 0.1М характерним є звуження розподілу Fesd- електронів в короткохвильовій області за рахунок їх зміщення в сторону високих енергій. Як виявило порівняння OK_{α} смуг, для серії 0.5М спостерігається звуження енергетичного розподілу *Op*електронів у високоенергетичній області за рахунок їх перерозподілу в область низьких енергій. В той же час для системи 0.3M, яка характеризується мінімальними розмірами частинок звуження розподілу відбувається в низь-



коенергетичній області спектру і енергетичне положення цих електронів зростає, що відображає зміщення центру ваги ОКа в високоенергетичну область.

Рисунок 3.36 – Результати низькотемпературних месбауерівських досліджень зразків 0.3М та 0.5М системи *МДБ*

Застосування низькотемпературної МС спектроскопії дало змогу більш детально проаналізувати умови формування суперпарамагнітного стану зразків системи *МДБ*. Для зразка 0.5М цієї системи зниження температури зйомки до -183°С (90 К) призводить до практично повного заморожування релаксацій магнітного моменту монодоменних наночастинок (рис. 3.36). Відносна інтегральна інтенсивність залишкового суперпарамагнітного дублету становить менше 7%. Це дозволяє, беручи до уваги результати отримані нами в роботі [9], стверджувати, що в основному даний зразок містить у своєму складі наночастинки магеміту з розмірами від 4 нм до 7 нм. Для зразка 0.3М при отриманні спектру за температури -183°С (90 К) також спостерігається формування зееманівського секстету, що відповідає магнітовпорядкованій складовій матеріалу. Однак, в цьому випадку її вклад становить лише близько 70%, що відповідає наночастинкам розміром від 4 нм до 6 нм. Решту 30% матеріалу складаються із наночастинок із розмірами меншими за 4 нм і при температурі 90 К залишаються в суперпарамагнітному стані.

Для встановлення морфологічних характеристик досліджуваних зразків системи МДБ було застосовано метод ізотермічної адсорбції азоту. В результаті зафіксовано, що для всіх зразків притаманні достатньо високі значення питомої площі поверхні, які знаходяться в діапазоні від 82 до 121 м²/г. При цьому максимальне значення було встановлено для зразка 0.3М, що добре корелює із розмірами наночастинок цієї системи. Прямим підтвердженням зафіксованим результатам є ТЕМ зозразків (рис. 3.37), браження ЯКІ яскраво свідчать, що розміри наночастинок усіх зразків є меншими за 10 нм, а також вказують на наявність формувань по типу агломератів цих наночастинок. Отриманий розподіл пор за розмірами (рис. 3.38) однозначно вказує, що ці агломерати є мезопористими утвореннями, як і для випадку систем МПБ та МПТ.



Рисунок 3.37 – ТЕМ зображення зразків системи *МДБ*

Необхідно відмітити, що для зразків 0.3М та 0.5М динаміка формування мезопористої структури є дуже близькою, про що свідчать схожі розподіли пор за розмірами. Вони вказують на наявність домінуючих в цих матеріалах пор розмірами від 3 до 4 нм. Інша ситуація спостерігається для зразка 0.1М, для якого розподіл пор є достатньо рівномірним для широкого діапазону від2 до 8 нм. Ймовірно, що це зумовлено наявністю в складі цього матеріалу значної кількості домішкової вуглевмісної компоненти та паразитних аморфних фаз, що містять іони Fe²⁺. Внаслідок цього можливим є блокування як питомої поверхні зразка, так і його мезопористої структури.

Таким чином, застосування запропонованих змін в умовах синтезу дозволило отримати матеріал (зразок 0.3М



Рисунок 3.38 – Розподіл пор за розмірами зразків системи *МДБ*

система MДБ) з високим ступенем дисперсності при збереженні його мезопористої структури. При цьому характерним є високе значення питомої площі поверхні 121 м²/г за умови, що основний вклад у об'єм пор вносять мезопори розміром 3-4 нм. Однак, в кінцевому продукті виявлено достатньо вагомий залишковий вміст вуглевмісної компоненти та наявність в складі іонів Fe²⁺. Зважаючи на його застосування в якості катодів ЛДС, це може стати додатковими позитивними характеристиками, які прогнозовано повинні покращити електронний транспорт в цьому матеріалі. Зокрема, наявність іонів Fe²⁺ відкриває можливість перебігу перколяційного механізму провідності, а вуглецева компонента буде виступати в ролі струмопровідної добавки.

3.2.2 Система ГДА отримана за умови надлишку цитрат-аніонів в реакційній суміші

Завданням даного блоку досліджень стало з'ясування можливостей формування при застосуванні запропонованої нами технології цитратного золь-гель методу мезопористого гематиту із нанорозмірними частинками (система ГДА – гематит дисперсний, автогоріння). Для цього за основу взято умови синтезу, які були застосовані при отриманні зразка 0.1М системи МДБ,

однак змінено співвідношення вихідних прекурсорів в реакційному середовищі (табл. 2.3). Реалізувалась ситуація надлишку цитрат-аніонів в реакційній суміші в кількості Fe / L = 1 / 4. Беручи до уваги результати наших робіт [5], [15], такий підхід дозволить реалізувати процес автогоріння в дрібнодисперсних локальних областях ксерогелю із суттєвим підвищенням температури фронту горіння, що створює необхідні умови для формування фази гематиту.





Згідно даних ХСФА аналізу синтезованого матеріалу, отримана дифрактограма є типовою для фази гематиту (рис. 3.39). Жодних інших рефлексів, які б вказували на утворення додаткових фаз, не виявлено. Оцінка середніх розмірів ОКР, проведена за допомогою побудови Вільямсона-Хола, свідчить про формування частинок гематиту достатньо великих розмірів – близько 16 нм. Зафіксовані результати підтверджуються також даними месбауерівської спектроскопії, згідно яких більша частина матеріалу ($\approx 60\%$) знаходиться в стані магнітного впорядкування (рис. 3.39), шо відповідає частинкам з розмірами ≥ 15 нм. Характеристичні параметри відповідного зееманівського секстиплету $H_{e\phi} = 512$ кЕ, $I_{\rm S} = 0,37$ мм/с та $Q_{\rm S} = -0,21$ мм/с однозначно вказують на їх приналежність фазі гематиту. На спектрі присутня також суперпарамагнітна компонента, вміст якої становить $\approx 32\%$, що свідчить про наявність в матеріалі також наночастинок менших розмірів. Разом із тим, вміст релаксаційної складової при цьому є незначним ($\approx 8\%$). Ситуація, що склалась пояснюється наступним чином: матеріал складається із двох чітко розділених фракцій, основна їх відмінність полягає у розмірі утворених частинок. Очевидно, що в процесі синтезу при досягненні критичної температури, яка характеризує момент початку процесу автогоріння, в матеріалі формується велика кількість центрів зародко-



Рисунок 3.40 – СЕМ зображення поверхні матеріалу системи ГДА

утворення фази гематиту. На наступному етапі, при поширенні фронту горіння, подальше формування гематиту здійснюється за механізмом приростання більш дрібних утворень до бічних граней більших за розмірами центрів кристалізації за умови локалізації перебігу процесу в невеликих об'ємах. Таким чином, в даному випадку це, очевидно, призводить до відсутності стадії спікання і, внаслідок чого, спостерігається чітке розділення матеріалу на дві фракції із відповідними характеристичними розмірами частинок. Однак на жаль, це також унеможливлює формування в матеріалі мезопористої структури. Свідченням цьому є отримане СЕМ зображення поверхні матеріалу (рис. 3.40). Переважно спостерігаються добре закристалізовані макроблоки розмірами порядку 5 мкм з характерною оплавленою поверхнею, що вказує на високі значення температури фронту горіння. Ще одним підтвердженням відсутності в матеріалі макропористої структури стало встановлене значення питомої площі поверхні, яке рівне всього лиш 18 м²/г.

3.3 Нанодисперсний гематит (система ГДХ): кристалічна та магнітна мікроструктура, морфологія

Невдала спроба синтезу гематиту із розвиненою макропористою структурою (див. пп. 3.2.2) поставила нову ціль досліджень – отримання високодисперсної системи на основі фази гематиту із частинками нанометричних розмірів. Для цього було застосовано метод хімічного осадження
при умові реалізації оригінальних ідей авторів [275]–[277]. Детально схема синтезу та його основна ідея приведені в пп. 2.3. Позначення зразків – система ГДХ – гематит нанодисперсний, хімічно осаджений. Очікуваний розмір наночасток гематиту порядку кількох нанометрів.

Прогнозовані результати підтверджуються даними ХСФА аналізу (рис. 3.41). Отримана дифрактограма для синтезованого матеріалу свідчить про його рентгеноаморфний стан. Фіксуються лише незначні сліди основних найбільш інтенсивних рефлексів (104) та (110) слабкокристалізованої фази гематиту. Розмір частинок цієї рентгенокристалічної складової матеріалу, згідно побудови Вільямсона-Хола, становить близько 10 нм. Власне ці наночастинки і формують магнітовпорядковану складову на месбауерівському спектрі, відносний вміст якої становить ≈ 17% (рис. 3.41).





Характеристичні параметри зееманівського секстиплету $H_{e\phi} = 513$ кЕ, $I_{\rm S} = 0,37$ мм/с та $Q_{\rm S} = -0,22$ мм/с однозначно підтверджують їх приналежність фазі гематиту. На спектрі присутня також високоінтенсивна парамагнітна компонента, вміст якої становить $\approx 83\%$.

На високу ступінь дисперсності отриманої системи вказує виміряне за допомогою методу ізотермічної адсорбції азоту значення питомої площі поверхні матеріалу, яке становить $S_{\text{пит}} = 280 \text{ м}^2/\text{г}$. Також це підтверджується отриманим ТЕМ зображення зразка (рис. 3.42), згідно якого середній розмір утворених домінуючих частинок становить близько 3-4 нм.

Для уточнення фазового складу матеріалу було проведено термогравіметричні дослідження отриманого матеріалу (рис. 3.43). Встановлено, що в діапазоні температур від кімнатної до 360°С зразок втрачає близько 15% своєї маси, причому інтенсивність втрати маси є максимальною в діапазоні від 20°С до 200°С. Цьому процесу відповідає зафіксований ендопік в околі температури 150°С. Таким чином, високоймовірним є, що парамагнітна складова формується резонансними ядрами Fe⁵⁷, які входять до складу однієї із модифікацій фази FeOOH. Розраховані втрати маси цієї фази при дегідратації з утворенням гематиту становлять близько 10%, а при утворенні сполуки FeO – 19%.

Для підтвердження факту формування фази FeOOH та встановлення її мо-



Рисунок 3.42 – ТЕМ зображення матеріалу системи ГДХ



Рисунок 3.43 – Дериватограма системи ГДХ: ДТА (а) та ТГ криві (б)

дифікації було застосовано низькотемпературні МС дослідження зразка системи ГДХ (рис. 3.44). Встановлено, що при всіх застосованих температурах кріозйомок в діапазоні від кімнатної до температури рідкого азоту відносна інтегральна інтенсивність зееманівського секстету, який відповідає магнітовпорядкованій фазі гематиту із частинками розміром 10 нм, залишається практично незмінною і становить близько 17% (рис. 3.45, а). При цьому, починаючи із температури 190 К намічається тенденція до розділення цієї складової на два секстети, що відрізняються значеннями квадрупольного розщеплення відповідно $Q_{\rm S} = -0,21$ мм/с та $Q_{\rm S} = +0,21$ мм/с (рис. 3.45, б). При застосуванні температур зйомок 120 К та 88 К їх вклад стає практично співмірним. Зафіксований результат слугує ще одним незаперечним доказом відповідності цих компонент фазі гематиту. Адже він повністю логічно пояснюється на основі будови магнітної структури цієї фази. Гематит є антиферомагнетиком в якому дві магнітні підгратки повністю компенсують одна одну. При цьому спостерігається незначна деформація октаедрів, що призводить до квадрупольного розщеплення із значенням модуль якого рівний 0,21 мм/с. Однак, теплові осциляції іонів гратки за кімнатної температури не дозволяють розділити вклад цих двох магнітних підграток. При зниженні температури теплові осциляції іонів сповільнюються і з'являється можливість фіксації двох відповідних секстетів, що і демонструє графік на рис. 3.45, б. Застосування температури кріозйомок 120 К забезпечує повне зняття відповідного виродження з чіткою фіксацією двох магнітних підграток



Рисунок 3.44 – МС спектри системи ГДХ: низькотемпературні зйомки вихідного зразка (зліва) та зразків відпалених при температурах від 200°С до 500°С (справа)

При зниженні температури зйомок починаючи із 140 К також спостерігається значний перерозподіл відносних інтегральних інтенсивностей парамагнітної та релаксаційної компонет відповідних месбауерівських спектрів в сторону збільшення останньої (рис. 3.45, а). Залишковий вміст парамагнітної складової спектру при температурі зйомок 88 К складає 8%. При цьому, релаксаційна складова являє собою суперпозицію уширених значним чином зееманівських секстиплетів із параметрами $I_{\rm S} = 0,39$ мм/с, $Q_{\rm S} = -0,26$ мм/с та розподілом значень ефективних магнітних полів на резонансних ядрах в діапазоні від 212 кЕ до 446 кЕ з максимумами в околі $H_{\rm ep} = 257$ кЕ, 359 кЕ та 437 кЕ. Отриманий результат для релаксаційної складової є характерним для фази лепідокрокіту γ -FeOOH із температурою Нееля 77 К.





Підтвердженням цьому слугують також практично ідентичні МС спектри зареєстровані в базі даних мінеральної спектроскопії Марсу (Mars Mineral Spectroscopy Database), які отримані для модельної суміші, що містила у співвідношенні один до одного синтетичний гематит (<5 мкм) і сілезський лепідокрокіт (HMM 81159) (рис. 3.46) [301]. Однак, в нашому випадку фаза γ-FeOOH є набагато дисперснішою, оскільки формування характерних зееманівських складових починається при суттєво нижчих температурах зйомки в діапазоні 120-88 К. Необхідно відмітити, що на спектрі модельної

суміші, який отриманий за температури зйомки 190 К, також, як і у нашому випадку, фіксувалось зняття виродження для фази гематиту з чіткою фіксацією двох магнітних підграток.



Рисунок 3.46 – МС спектри для модельної суміші (1:1) синтетичний гематит (<5 мкм) і сілезський лепідокрокіт (HMM 81159) [301], температури реєстрації 270 К (зліва) та 190 К (справа)

Для встановлення ступеня структурної стабільності матеріалу було застосовано відпал при високих температурах в діапазоні від 200°С до 500°С. Відповідні МС спектри представлено на рис. 3.44. В результаті зафіксовано, що відпал при температурі 200°С супроводжується лише незначним перерозподілом ($\approx 5\%$) вмісту парамагнітної та магнітовпорядкованої складових (рис. 3.47, а). Однак, при цьому спостерігається значний ріст значення величини ефективного магнітного поля відповідного зееманівського секстету магнітовпорядкованої компоненти до 550 кЕ (рис. 3.47, б). Зафіксовані результати свідчать, що за даної температури відпалу наночастинки фази лепідокрокіту γ-FeOOH є достатньо структурно стабільними і практично всією своєю масою залишаються у вихідному стані. В цей же час відбувається відпал структурних дефектів в мікрокристалітах фази гематиту, що сприяє підвищенню ступеня структурної досконалості останніх і, як наслідок, росту значення величини ефективного магнітного поля відповідної зееманівської складової. Подальше підвищення температур відпалу до вибраних, згідно термогравіметричних досліджень (рис. 3.43), характерних значень 320°С, 360°С та 500°С призводить до прогнозованого перебігу фазового

переходу γ -FeOOH $\rightarrow \alpha$ -Fe₂O₃. При цьому перехід є тривалим і застосована кінцева температура відпалу 500°C не забезпечує повноти його перебігу. Відповідний залишковий вміст парамагнітної компоненти становить 11%.



Рисунок 3.47 – Динаміка змін відносної інтегральної інтенсивності магнітовпорядкованої і парамагнітної складових МС спектрів зразка системи ГДХ (а) та ефективного магнітного поля магнітовпорядкованої складової (б) в залежності від температури відпалу

Необхідно відмітити, що для процесу відпалу характерним є відсутність на спектрах відповідних зразків релаксаційної складової (рис. 3.44), яка б свідчила про пряме перетворення наночастинок γ -FeOOH у відповідні частинки α -Fe₂O₃ з наступним їх спіканням та формуванням мікрокристалітів. В даному випадку, як і у пп. 3.2.2, має місце механізм росту кристалітів гематиту за рахунок приростання наночастинок фази γ -FeOOH з одночасним трансформуванням їх кристалічної структури до бічних граней більших за розмірами частинок фази α -Fe₂O₃. Значення середньозваженої величини ефективного магнітного поля відповідного зееманівського секстету магнітовпорядкованої компоненти на початку перебігу фазового переходу знижується до рівня 498 кЕ (рис. 3.47, б) внаслідок формування дефектних міжзеренних областей в кристалітах при їх рості і залишається практично незмінним впродовж всього подальшого процесу відпалу. Таким чином, в результаті проведених в розділі комплексних досліджень взаємозв'язків між структурно-фазовим станом, морфологією, магнітною та електронною структурою синтезованих матеріалів з однієї сторони та умовами їх отримання з іншої, нами встановлено механізми формування наноструктурованого стану оксидів заліза та запропоновано відповідні моделі їх утворення. При цьому досягнуто наступних результатів:

1. Встановлено взаємозв'язок між будовою макропористої структури металорганічних ксерогелів та морфологічними характеристиками отриманих в результаті їх терморозкладу відповідних систем зразків мезопористого магеміту. При відпалі реалізується механізм паралельного перебігу процесів диспергування матеріалу внаслідок активної дегазації та спікання утворених при цьому частинок магеміту, що й призводить до формування високодефектної мезопористої структури. Макропориста структура ксерогелю забезпечує велику кількість центрів зародкоутворення фази магеміту.

2. Запропоновано ефективний спосіб синтезу мезопористого магеміту, що дозволяє отримувати матеріали із контрольованим значенням питомої площі поверхні в межах 160-170 м²/г, розподілом пор в діапазоні 2-7 нм і розміром наночастинок близько 7 нм.

3. Встановлено, що збільшення щільності ксерогелю призводить до зміщення області фазового переходу $C_6H_5O_7Fe\cdot 5H_2O \rightarrow C_6H_5O_7Fe\cdot 3H_2O$ в сторону вищих температур, що унеможливлює формування центрів кристалізації фази магеміту при відпалі за низьких температур внаслідок паралельного перебігу процесів дегідратації, терморозкладу і диспергації. В результаті це зумовлює збільшення розмірів наночастинок та підвищує ймовірність формування в кінцевому продукті домішкової фази гематиту.

4. Формування металорганічного ксерогелю на основі тридентатних цитратних комплексів заліза призводить до збільшення щільності його внутрішньої структури внаслідок зміни механізму поліконденсації золю – реалізується реакція обмеженого росту кластерів при якій полімерна сітка

формується відносно великими макроблоками, а для гелю характерним є наявність пор відносно великого радіусу.

5. Застосування вакуумного висушування золю призводить до формування металорганічного ксерогелю у вигляді скловидних агломератів, що дозволяє отримати мезопористу структуру магеміту з діаметром пор 3-4 нм, питомою площею поверхні до 121 м²/г і розміром наночастинок ≤ 6 нм. Однак, для цього матеріалу також характерним є залишковий вміст вуглецьвмісної компоненти ($\approx 11\%$) та наявність в складі іонів Fe²⁺ ($\approx 9\%$), як наслідок неповного вигорання вуглецевого скелету цитрату заліза.

6. Встановлено зменшення ширини забороненої зони для мезопористого магеміту, що зумовлено високим ступенем дефектності приповерхневих шарів наночастинок та формуванням в результаті цього енергетичних станів, які є нехарактерними для мікрокристалічного матеріалу.

7. Методом хімічного осадження синтезовано високодисперсний нанокомпозит із значенням питомої площі поверхні $S_{\text{пит}} = 280 \text{ м}^2/\text{г}$, який являє собою суміш нанокристалітів гематиту ($\approx 10 \text{ нм}$) та фази FeOOH (3-4 нм). Встановлено структурно-фазову стабільність матеріалу при відпалі за температур $\leq 200^{\circ}$ С, що вказує на перспективність його застосування в ЛДС.

Література до розділу

1, 3-5, 8, 9, 15, 21-24, 31-36, 40-45, 54, 55, 74, 268, 275-277, 279-301.

РОЗДІЛ 4

ОТРИМАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ФТОРИДІВ ЗАЛІЗА РІЗНОГО СТУПЕНЯ ГІДРАТАЦІЇ ТА КОМПОЗИТІВ ІЗ ВУГЛЕЦЕМ НА ЇХ ОСНОВІ

При синтезі безводних фторидів заліза характерним є ряд особливостей, які необхідно враховувати для успішної реалізації поставленої мети. Поперше, це надзвичайна гігроскопічність безводних модифікацій трифториду заліза, що зумовлює високу ймовірність самовільних оборотних фазових переходів при контакті із молекулами води. По-друге, це можливий перебіг процесу пірогідролізу підчас дегідратації з утворення паразитної фази гематиту [194]. Як було показано нами в пп. 1.3.3, отримання трифторидів заліза рідкофазними гідрохімічними методами є достатньо продуктивним з точки зору формування нанорозмірних систем, але при цьому утворюються гідратовані кінцеві продукти [302], що потребують подальшої дегідратації.

Детальний аналіз літературних даних показує, що на даний час не існує єдиної теорії стосовно перебігу процесу дегідратації кристалогідратів трифторидів заліза. При цьому, приведені результати по даному напрямку досліджень є доволі різнорідними та часто суперечливими. Таким чином, основними задачами на даному етапі досліджень є встановлення механізмів дегідратації кристалогідратів трифторидів заліза та розробка методик формування наноструктурованого стану в цих матеріалах при заданому ступені гідратації і нанокомпозитів підвищеної електропровідності на їх основі. При цьому на передній план висуваються умови забезпечення монофазності кінцевих продуктів та отримання матеріалів заданої морфології.

4.1 Механізми терморозкладу кристалогідрату трифторида заліза в різних атмосферах: на повітрі, в атмосфері продуктів розкладу, в потоці аргону

Для встановлення механізмів дегідратації кристалогідратів трифторидів заліза було застосовано ступеневий термогравіметричний аналіз з відбором проб для фазового аналізу в наступних атмосферах: на повітрі, в атмосфері продуктів розкладу, в потоці інертного газу (аргон, швидкість подачі $42 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{c}$). В ролі модельного зразка було використано комерційний матеріал FeF₃·3H₂O (ЗАТ Хімреактиви, хч). На етапі тестування вихідного зразка виникла проблема з однозначною ідентифікацією кристалічної структури фази β-FeF₃·3H₂O методами Х-променевого структурно-фазового аналізу, вирішенню якої і присвячений наступний параграф.

4.1.1 Дослідження проблеми однозначної ідентифікації методами Х-променевого аналізу кристалічної фази β-FeF₃·3H₂O

При розшифровці отриманої для вихідного матеріалу дифрактограми (рис. 4.1) за умови застосування кристалографічного базису фази кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O, наведеного в роботі [303] (PDF: 85-0404, ICSD #14134), встановлено, що на теоретично розрахованій дифрактограмі відсутній рефлекс (101) та перерозподілена інтенсивність решту основних рефлексів при збереженні їх кутових позицій. Згідно аналізу літературних даних [187], [199], [214], [220], [304] та ін. така ситуація є типовою для робіт пов'язаних із

дослідженнями матеріалів даного типу. При ідентифікації тригідрату трифториду заліза β-модифікації ними застосовувалась занесена в базу даних PDF експериментальна дифрактограма фази β-FeF₃·3H₂O із [305] (PDF: 32-0464), яка містить високоінтенсивний (101)рефлекс (рис. 4.1), проте інформація про кристалографічний базис шiєï структури відсутня.



Рисунок 4.1 – Експериментальні (вихідний матеріал та PDF: 32-0464 [305]) і теоретична (PDF: 85-0404 [303]) дифрактограми фази кристалогідрату β-FeF₃·3H₂O

Згідно із [171], в структурі фази β-FeF₃·3H₂O із кристалографічним базисом [303] має місце спотворення октаедричних позицій іонів Fe³⁺ шляхом зміщення екваторіальної площини (рис. 4.2, а), яке пов'язане із розорієнтацією молекул води в гратці кристалогідрату відносно екваторіальної площини в чотирьох позиціях (8g). В результаті проведеного моделювання кристалічної структури фази β- $FeF_3 \cdot 3H_2O$ (puc. 4.2, б) нами запропоновано частково усунути це спотворення, припускаючи наявність надструктурного впорядкування молекул води в позиціях (8g), шляхом варіації координат іонів F та О²⁻ в цих позиціях по осі ОZ в процесі розшифровки. Встановлена таким чином модифікація кристалографічного базису фази β-FeF₃·3H₂O є наступною: зміна зна-



Рисунок 4.2 — Моделі кристалічної структури кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O при застосуванні кристалографічного базису з роботи [303] (а) та запропонованого в даній роботі (табл. 4.1) (б).

чень координат для іонів F⁻ та O²⁻ в позиціях (8g) із (0,2754; 0,1025; 0,1394) [303] на (0,2754; 0,1025; 0,8794) (табл. 4.1) [12]. При застосуванні цього базису нами було отримано задовільне наближення експериментальної (точки) і розрахункової (лінія) дифрактограм фази β-FeF₃·3H₂O (рис. 4.1). Аналізуючи моделі структур цієї фази отриманих при використанні базису [303] та запропонованого нами необхідно відмітити, що експериментально встановлені нові значення координат іонів F⁻ та O²⁻ в позиціях (8g) призводять до повного усунення спотворення відповідних структурних октаедрів (рис. 4.2).

Таким чином можна стверджувати, що для даної структури в багатьох випадках характерним є формування надструктурного впорядкування молекул води в позиціях (8g), що зумовлює відповідну зміну міжатомних відстаней (табл. 4.1) порівняно із результатами роботи [303]. Внаслідок цього для експериментальних дифрактограм фази β -FeF₃·3H₂O характерним є поява рефлексу (101) та перерозподіл інтенсивності решту основних рефлексів. Параметри кристалічної структури вихідного зразка β -FeF₃·3H₂O розраховані на основі отриманих дифрактометричних даних приведено в табл. 4.1. Середні розміри ОКР, оцінені на основі побудови Вільямсона-Хола, становлять 53 нм. Величина питомої площі поверхні матеріалу становить $S_{пит} = 2 \text{ м}^2/\text{г}.$

Таблиця 4.1 – Кристалографічний базис, міжатомні відстані та розраховані параметри кристалічної структури для фази β-FeF₃·3H₂O (просторова група Р 4/n S (85)) комерційного зразка кристалогідрату трифторида заліза.

Атом	#	Ст.ок.	Поз.	x	у		z	SOF	Η	ITF(B)
Fe	1	+3	2c	0	0,5	0,	1453(12)	1	0	1,29
F	1	-1	2c	0	0,5	0,0	6421(42)	1	0	1,34
0	1	-2	2b	0	0		0,5	1	H_2	1,75
0	2	-2	8g	0,2754(9)	0,1025(9)) 0,8	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 β-FeF ₃ ·3H ₂ O, Å										
Fe – (1)F	1,	9509	(2) O, F - (1)	F 2	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	2) O ,I	F 1,	9394	(2) O,F –(2) O	D,F	2,7394	(1) 0 -	-(1)0		3,8770
Зразок			Фазов	ий склад	Вміст	,%	*Пара	аметри	граті	ки, Å
Вихідн	ний		β-FeI	$F_3 \cdot 3H_2O$	100)	<i>a</i> = 7,821	<i>b</i> = 7,	821	<i>c</i> = 3,871

*похибка визначення не більше ±0,0005 Å.

Для отримання додаткової інформації про кристалічну та магнітну структуру вихідного зразка була застосована месбауерівська спектроскопія. Отриманий при кімнатній температурі МС спектр є симетричним дублетом з квадрупольним розщепленням $Q_{\rm S} = 0,62$ мм/с та значенням ізомерного зсуву $I_{\rm S} = 0,42$ мм/с (калібровка відносно металічного Fe⁵⁷). Зафіксовані характеристичні параметри є типовими для гідратованих форм трифторидів заліза і добре узгоджуються із даними роботи [175]. Відсутність уширення ліній підтверджує зафіксовані згідно даних ХСФА аналізу характерні значення середніх розмірів ОКР.

4.1.2 Термогравіметричний аналіз розкладу сполуки β-FeF₃·3H₂O на повітрі та в атмосфері продуктів розкладу

Механізми дегідратації фази β -FeF₃·3H₂O на повітрі та в атмосфері продуктів розкладу досліджувалися методом термогравіметричного аналізу в діапазоні температур 20-600°C (рис. 4.3).

За умови застосування повітряної атмосфери в температурному діапазоні від 20°С до 125°С втрати маси зразка не фіксується (рис. 4.3, а). Різка зміна ходу ТГ кривої спостерігається вже після підвищення температури вище 125°С, яка відповідає початку процесу дегідратації. Зневоднення зразка фіксується в температурному інтервалі 125-225°С, при цьому загальна втрата маси становить 34,3%. Для процесу дегідратації у вказаному діапазоні температур характерним є наявність двох основних максимумів на ДТГ



Рисунок 4.3 – Дериватографічний аналіз дегідратації фази β-FeF₃·3H₂O на повітрі (а) та в атмосфері продуктів розкладу (б)

кривій в околі температур 154°С та 200°С, що відповідає різним значенням швидкості втрати маси зразком. У вказаному температурному діапазоні також зафіксовано інтенсивний асиметричний ендопік на ДТА кривій з максимумом в околі 190°С. В результаті проведеного моделювання його було

представлено як суперпозицію двох гаусіан із відповідними значеннями положення їх центрів 159°С та 198°С, що дуже добре узгоджується із положеннями максимумів на ДТГ кривій. Таким чином, зафіксовані результати однозначно вказують на перебіг в діапазоні температур 125-225°С двох послідовних розділених фазових переходів β -FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O та HTB-FeF₃·0,33H₂O \rightarrow FeF₃ з максимальними швидкостями їх перебігу в околі температур відповідно 154-159°С та 198-200°С. Згідно розрахунків втрата маси при цьому повинна становити 32,3 %, що є дуже близьким до зафіксованого нами значення 34,3 %. При подальшому підвищенні температури до 600°C хід ТГ кривої стає більш плавним, що відповідає зменшенню швидкості втрати маси, і супроводжується появою екзомаксимумів на ДТА кривій в околі температур 330°С та 510°С. Зафіксована втрата маси на цьому температурному інтервалі становить 12,2%. Це вказує на перебіг процесу пірогідролізу з утворенням фази гематиту. Отримані результати підтверджуються даними ХСФА аналізу та МС спектроскопії (рис. 4.4, а, б), згідно яких до складу кінцевого продукту при досягненні температури 600°С входять фази *r*-FeF₃ та α-Fe₂O₃. Характеристичні параметри відповідних зееманівських секстетів (рис. 4.4, а) становлять $I_{\rm S} = 0,47$ мм/с, $Q_{\rm S} = -0,01$ мм/с, $H_{\rm eb} = 410$ кЕ та $I_{\rm S} = 0,36$ мм/с, $Q_{\rm S} = -0,21$ мм/с, $H_{\rm eb} = 511$ кЕ. Їх вміст відповідно складає 40 та 60%. Середні розміри ОКР для фаз r-FeF₃ та α-Fe₂O₃ є близькими і становлять ≈ 32 нм. Слідів фази FeF₂ внаслідок перетворення FeF₃ \rightarrow FeF₂, про що зауважувалось авторами [187, 306], не зафіксовано.

Мікроскопічні зображення нанокомпозиту вказують на наявність типово різних областей, що відповідають фазам *r*-FeF₃ (рис. 4.4, в) та α -Fe₂O₃ (рис. 4.4, г). Для *r*-FeF₃ характерним є формування макропористої структури в результаті невпорядкованого об'єднання сферичних наночастинок розмірами 30-50 нм. Агломерати гематиту являють собою щільні утворення основним структурним елементом яких є пластинчасті наночастинки квасолеподібної форми з лінійними розмірами у площині спостереження 35 х 100 нм. При цьому встановлено, що макропористі утворення фази *r*-FeF₃ хаотично



розміщені у вигляді своєрідної «шуби» на поверхні щільних агломератів гематиту. Величина питомої площі поверхні композиту становить $S_{\text{пит}} = 28 \text{ m}^2/\text{г}.$

Рисунок 4.4 – Дифрактограма (а), МС спектр (б) та СЕМ зображення нанокомпозиту отриманого при дегідратації β-FeF₃·3H₂O на повітрі з швидкістю нагріву 5°C/хв до 600°C ((в) – *r*-FeF₃, (г) – α-Fe₂O₃)

Таким чином, можна стверджувати, що в процесі дегідратації матеріалу перебіг реакції пірогідролізу із утворенням гематиту за умови вільного доступу молекул кисню має більш інтенсивний характер саме в щільних глибинних шарах вихідного кристалогідрату внаслідок утрудненого транспорту молекул структурної води на поверхню макроблоків. Видалення молекул структурної води із позицій (2b) є також причиною, яка призводить до подрібнення частинок вихідного кристалогідрату та зумовлює формування макропористої структури фази *r*-FeF₃ на поверхні агломератів гематиту.

При застосуванні для дегідратації фази β-FeF₃·3H₂O атмосфери продуктів розкладу, яка являє собою атмосферу насиченої водяної пари, початок втрати маси фіксується в околі температури 105°С (рис. 4.3, б). Основні втрати маси спостерігаються в діапазоні температур 105-235°С. При цьому нахил ТГ кривої на цій ділянці є дещо меншим, що, очевидно, і пояснює зміщення кінцевої температури на 10°С в сторону вищих значень. Зафіксована втрата маси на даному етапі становить 27,1%, що є на 7,2% менше ніж для випадку застосування терморозкладу на повітрі. Встановлені результати свідчать на користь більш плавного процесу дегідратації, що, очевидно, зумовлено надлишковим тиском водяних парів на межу розділу атмосфера – тверде тіло зі сторони атмосфери. Внаслідок цього значно зменшується швидкість фазового переходу β -FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O, на що вказує відсутність характерного піку на відповідній ДТГ кривій. Натомість, фіксується асиметричний пік із максимумом в околі 195°С, який являє собою суперпозицію двох гаусіан із значеннями положення їх центрів 160°С та 199°С. Таким чином, спостерігається перерозподіл інтенсивностей цих двох основних піків на ДТГ кривій порівняно із випадком застосування повітряної атмосфери, що відповідають фазовим переходам β -FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O та *HTB*- $FeF_3:0,33H_2O \rightarrow FeF_3$. Очевидно, що наявність водяних парів призводить до розширення діапазону трансформації β -FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O в сторону високих температур за рахунок зменшення значення швидкості його перебігу. А це, в свою чергу, призводить до паралельного одночасного перебігу цих двох фазових переходів починаючи із температури 170°С.

Запропонований механізм дегідратації за умови застосування атмосфери продуктів розкладу підтверджується також наявністю тільки одного ендопіку на відповідній ДТА кривій в околі 210°С, що свідчить на користь припущення про паралельний перебіг обидвох відповідних фазових переходів. Зафіксований зсув положення максимуму ендопіка на 20°С в сторону більших температур вказує також на розширення загалом температурного діапазону процесів дегідратації, що призводить до ймовірного залишкового вмісту молекул води поза його верхньою межею. На це вказує також менша на 7,2% втрата маси зразком на етапі дегідратації в даному випадку. При подальшому зростанні температури до 500°С загальні втрати маси становлять 36,1%. В діапазоні температур від 500°С до 600°С маса зразка є практично незмінною. В околі 435°С та 480°С наявні незначні ендо- і екзоефект, що відповідають фазовим переходам *HTB*-FeF₃·0,33H₂O \rightarrow FeF₃ та FeF₃ $\rightarrow \alpha$ -Fe₂O₃.

Встановлені механізми перебігу процесів дегідратації та пірогідролізу при проведенні термоаналізу в атмосфері продуктів розкладу, підтверрезультатами джуються ХСФА аналізу відібраних відповідних проб при температурах 400, 425, 450, 500 та 600°C (рис. 4.5, табл. 4.2). Матеріал отриманий при досягненні температури 400°С в атмосфері продуктів розкладу є склад-



Рисунок 4.5 – Дифрактограми β-FeF₃·3H₂O і проб відібраних в процесі дериватографічних досліджень в атмосфері продуктів дегідратації (знизу приведено еталонні дифрактограми гідратованих і безводної форм трифториду заліза та гематиту)

ним композитом, що містить близько 25 % залишкового вмісту фази β -FeF₃·3H₂O. Однак, вже за температури 425°C її слідів не фіксується. В пробах відібраних при температурах 400°C, 425°C, 450°C та 500°C наявна фаза із структурою *HTB*, однак встановити методом ХСФА ступінь її гідратованості є неможливим внаслідок ізоморфності кристалічних структур фаз *HTB*-FeF₃ та *HTB*-FeF₃·0,33H₂O. Остаточне її перетворення у безводну фазу *r*-FeF₃ відбувається тільки при 600°C. Фаза *r*-FeF₃ є присутньою в усіх відібраних пробах, причому її вміст різко збільшується від 27 до 80% в температурному інтервалі 450-500°C (табл. 4.2). Наявний в околі температури 480°C екзоефект, що відповідає перебігу процесу пірогідролізу, призводить до формування 4% фази гематиту у зразку отриманому при досягненні температури 500°C, а вже при 600°C її вміст становить 9%.

2norow	Фалорий октор	Prior %	Параметри гратки			
эразок	Фазовий Склад	DMICI, 70	<i>a</i> , Å	b , Å	<i>c</i> , Å	
вихідний	β-FeF ₃ ·3H ₂ O	100	7,821	7,821	3,871	
	β -FeF ₃ ·3H ₂ O	25	7,829	7,829	3,889	
400°C	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	58	7,396	12,772	7,551	
	r-FeF ₃	17	5,266	5,266	13,533	
425°C	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	76	7,394	12,767	7,553	
423 C	r-FeF ₃	24	5,261	5,261	13,487	
450°C	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	73	7,401	12,791	7,566	
430 C	r-FeF ₃	27	5,283	5,283	13,413	
	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	16	7,358	12,940	7,551	
500°C	r-FeF ₃	80	5,214	5,214	13,274	
	α -Fe ₂ O ₃	4	5,027	5,027	13,786	
600°C	r-FeF ₃	91	5,201	5,201	13,295	
000 C	α -Fe ₂ O ₃	9	5,026	5,026	13,743	

Таблиця 4.2 – Результати ХСФА аналізу продуктів термоіндукованого розкладу фази β-FeF₃·3H₂O в атмосфері продуктів розкладу

Розділити вміст двох ізоморфних за кристалічною структурою фаз *HTB*-FeF₃ та *HTB*-FeF₃·0,33H₂O дозволяє метод месбауерівської спектроскопії. Резонансні ядра Fe⁵⁷, що входять до складу обидвох фаз, формують на відповідних їм MC спектрах за кімнатної температури парамагнітні дублети. Однак, якщо у випадку фази *HTB*-FeF₃ типове значення квадрупольного розщеплення становить близько 0,10 мм/с, то наявність молекул води в структурі фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O призводить до асиметрії локального оточення резонансних ядер і, як результат, до збільшення значення квадрупольного розщеплення до $Q_{\rm S} = 0,60$ мм/с.

Таким чином, в результаті застосованого перехресного порівняльного аналізу даних отриманих методом ХСФА (рис. 4.5, табл. 4.2) та МС спектроскопії (рис. 4.6, табл. 4.3) встановлено, що остаточне зневоднення матеріалу фіксується при досягненні температури 450°С. В пробах відібраних при 400°С та 425°С міститься близько \approx 33 % гідратованих форм фторидів заліза.

Для температури 400°С характерним є формування наступного композиту: β-FeF₃·3H₂O (25%); HTB-FeF₃·0,33H₂O (8%); HTB-FeF₃ (50%) i r-FeF₃ (17%). Проба відібрана при 425°С містить *НТВ*-FeF₃·0,33H₂O (32%); HTB-FeF₃ (44%) i r-FeF₃ (24%), причому частинки фази *r*-FeF₃ перебувають в суперпарамагнітному стані. Вміст цієї фази при переході до наступної температури 450°С змінюється незначним чином і становить 27%, при цьому характерним є збереження суперпарамагнітного стану частинок. Другою складовою цієї проби є інша безводна форма- *HTB*-FeF₃ (73%). Ця фаза також є наявною у пробі отриманій при 500°С, її вміст становить 16 %. Згідно результатів месбауерівської



Рисунок 4.6 – МС спектри фази β -FeF₃·3H₂O і проб відібраних в процесі проведення дериватографічних досліджень в атмосфері продуктів розкладу

спектроскопії при 500°С також зафіксовано утворення магнітовпорядкованої фази гематиту ≈ 12 %, що є на 8% більше ніж фіксується методом ХСФА і вказує на рентгеноаморфний стан більшої частини сформованого гематиту. В пробі відібраній за кінцевої температури досліджень 600°С вміст гематиту зростає до ≈ 19 % і повністю завершується фазовий перехід з трансформацією кристалічної структури *HTB*-FeF₃ \rightarrow *r*-FeF₃. Середні розміри ОКР оцінені за допомогою побудови Вільямсона-Хола для сформованих фаз гематиту та *r*-FeF₃ становлять відповідно 39 та 34 нм, що є дещо більшим за відповідні значення, які отримані при застосуванні повітряної атмосфери терморозкладу. Однак, в даному випадку вміст паразитної фази гематиту є на 40% меншим. Також необхідним є відмітити, що різке збільшення вмісту фази *r*-FeF₃ від 27 до 80% в температурному інтервалі 450-500°С супроводжується збільшенням розміру її частинок, на що вказує їх перехід із суперпарамагнітного стану в магнітовпорядкований. Магнітовпорядкована складова MC спектрів проб отриманих за температур 500°C та 600°C (за виключенням чітко відокремленого секстету фази гематиту) типово є суперпозицією двох зееманівських секстетів з відмінними значеннями ефективних магнітних полів на резонансних ядрах 396-398 кЕ та 407-408 кЕ за умови рівності решту параметрів. Для цих зразків також характерним є наявність на MC спектрах дублетної компоненти ($\approx 2\%$) з параметрами $I_S = 0,47$ мм/с та $Q_S = 2,04$ мм/с, яка формується іонами заліза із ступенем окислення близьким до +2. Найбільш ймовірною причиною цього є формування високодефектної аморфної складової матеріалу з частковим відновленням іонів заліза.

Таблиця 4.3 – Характеристичні параметри месбауерівських спектрів продуктів термоіндукованого розкладу фази β-FeF₃·3H₂O в атмосфері продуктів розкладу та їх фазова приналежність

2norow	Фазорий склад	Вм.,	$I_{\rm S}$,	Q_{S} ,	$H_{e\phi},$	ω,
эразок	Фазовий склад	%	мм/с	мм/с	ĸЕ	мм/с
вихідний	β-FeF ₃ ·3H ₂ O	100	0,42	0,62	_	0,37
400°C	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O+ <i>HTB</i> -FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	33	0,45	0,60	_	0,36
400 C	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	67	0,47	0,17	_	0,26
425°C	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O+ <i>HTB</i> -FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	32	0,43	0,59	_	0,38
425 C	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	68	0,47	0,16	_	0,26
450°C	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	100	0,47	0,14	_	0,40
	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	16	0,48	0,09	_	0,37
	<i>r</i> -FeF ₃ (секстет 1)	27	0,47	0,01	396,0	0,43
500°C	<i>r</i> -FeF ₃ (секстет 2)	43	0,47	0,02	408,4	0,29
	α -Fe ₂ O ₃	12	0,36	-0,24	502,8	0,41
	Fe (+2+3)	2	0,47	2,04	_	0,20
600°C	<i>r</i> -FeF ₃ (секстет 1)	30	0,47	0,01	398,0	0,31
	<i>r</i> -FeF ₃ (секстет 2)	49	0,47	0,01	407,5	0,24
	α -Fe ₂ O ₃	19	0,37	-0,20	511,2	0,29
	Fe (+2+3)	2	0,46	2,03	_	0,20

Таким чином, застосування атмосфери із надлишковим парціальним тиском водяних парів на межу розділу атмосфера – тверде тіло зменшує швидкість перебігу процесу дегідратації порівняно із повітряною атмосферою. Внаслідок цього температура фазового переходу β -FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O зміщується в сторону більших значень. А це, в свою чергу, при-

зводить до паралельного одночасного перебігу двох цих фазових переходів починаючи із температури 170° С розширюючи при цьому межі існування фази кристалогідрату β-FeF₃·3H₂O та метастабільної структури *HTB*-FeF₃.

4.1.3 Термогравіметричні дослідження процесів дегідратації фази β-FeF₃·3H₂O в потоці аргону

Результати термогравіметричних досліджень процесів дегідратації фази β -FeF₃·3H₂O в потоці аргону представлено на рис. 4.7. Найбільш інтенсивна втрата маси зразка фіксується приблизно в тому самому діапазоні від 115°C до 225°C, що й у випадку терморозкладу на повітрі та при використанні повітряної атмосфери. Однак, при цьому механізм дегідратації є кардинально іншим. На ДТГ кривій наявним є високоінтенсивний асиметричний

пік із чітко вираженим максимумом в околі 170°С та зміщеним центром ваги в його нижній частині в сторону високих температур. При представленні його у вигляді суперпозиції двох гаусіан відповідні значення положення їх центрів на температурній шкалі становлять 171°С та 182°С.



Рисунок 4.7 – Дериватографічний аналіз дегідратації β-FeF₃·3H₂O в потоці аргону

Таким чином, спостерігається перерозподіл інтенсивностей цих двох основних піків на ДТГ кривій, що відповідають фазовим переходам β-FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O та *HTB*-FeF₃·0,33H₂O \rightarrow FeF₃, порівняно із застосуванням двох інших атмосфер. Швидке виведення водяної пари із зони перебігу дегідратаційних процесів в результаті застосування інертного транспортного газу (аргону) сприяє різкому зростанню інтенсивності перебігу фазового переходу β-FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O у вузькому околі температури 171°С із втратою більшої кількості гідратованої води (2,67 молекули H₂O на формульну одиницю FeF₃·3H₂O). Втрати маси при цьому повинні становити 28,8% згідно [307]. Одночасно з цим спостерігається зсув в низькотемпературну область положення другого максимуму ДТГ кривої, що відповідає фазовому переходу *HTB*-FeF₃·0,33H₂O \rightarrow FeF₃. Таким чином, у випадку застосування терморозкладу в потоці аргону температурний зсув між цими двома фазовими переходами становить всього лиш близько $\approx 10^{\circ}$ C.

Запропонований механізм дегідратації підтверджується фіксацією тільки одного високоінтенсивного асиметричного піку із максимумом в околі 176°С та зміщеним центром ваги в сторону високих темперасвідчить тур, ЩО про близькі значення температур перебігу відповідних фазових переходів. Наявний зсув положення максимуму



Рисунок 4.8 – Дифрактограми β-FeF₃·3H₂O і проб відібраних в ході проведення дериватографічних досліджень в потоці аргону

ендопіка в сторону низьких температур порівняно із застосуванням двох інших атмосфер вказує на звуження температурного діапазону процесів дегідратації та більш повного видалення молекул H₂O із структури кристалогідрату в діапазоні від 115°С до 225°С. Це підтверджується також зафіксованим значенням загальної втрати даному маси зразком В температурному діапазоні, яке становить близько 30%. При зростанні температури до 450°С спостерігається подальша втрата маси зразком близько 5-6%. При цьому на ДТА кривій фіксується наявність незначних ендо- і екзоефекту при температурах відповідно 425°С та 450°С, які відповідають остаточному завершенню фазового переходу HTB-FeF₃·0,33H₂O \rightarrow FeF₃ та перебігу процесу пірогідролізу $FeF_3 \rightarrow \alpha$ -Fe₂O₃. В діапазоні від 450°C до 600°C маса зразка є незмінною, температурних ефектів не фіксується.

Buston	Фазорий силон	Buier %	Параметри гратки		
эразок	Фазовий Склад	DMICI, 70	<i>a</i> , Å	b, Å	<i>c</i> , Å
вихідний	β-FeF ₃ ·3H ₂ O	100	7,821	7,821	3,871
	β -FeF ₃ ·3H ₂ O	5	7,825	7,825	3,877
$400^{\circ}C$	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	81	7,388	12,743	7,539
	r-FeF ₃	14	5,261	5,269	13,371
425°C	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	77	7,401	12,759	7,557
423 C	r-FeF ₃	23	5,260	5,2600	13,366
450°C	r-FeF ₃	98	5,206	5,206	13,281
430 C	α -Fe ₂ O ₃	2	5,034	5,034	13,753
500°C	<i>r</i> -FeF ₃	97	5,203	5,203	13,271
300 C	α -Fe ₂ O ₃	3	5,021	5,021	13,795
600°C	r-FeF ₃	97	5,200	5,200	13,262
000 C	α -Fe ₂ O ₃	3	5,009	5,009	13,854

Таблиця 4.4 – Результати ХСФА аналізу продуктів термоіндукованого розкладу фази β-FeF₃·3H₂O в потоці аргону

Результати ХСФА аналізу (рис. 4.8, табл. 4.4) підтверджують звуження температурного діапазону процесів дегідратації та більш повного видалення молекул H₂O із структури кристалогідрату при терморозкладі в потоці аргону. Для проби відібраній при температурі 400°С характерним є наявність всього лиш 5% залишкового вмісту фази β-FeF₃·3H₂O на відміну від зафіксованих 25% при застосуванні атмосфери продуктів розкладу. Це також призводить до завершення фазових переходів вже при досягненні температури 450°С з формуванням безводної фази *r*-FeF₃. При цьому проба містить близько 2-3% фази гематиту. Подальші відібрані проби при вищих температурах 500°С та 600°С по складу є аналогічними до даного зразка. Зростання температури терморозкладу призводить до відпалу дефектної складової частинок фази r-FeF₃, що супроводжується зменшенням лінійних розмірів параметрів кристалічної гратки цієї фази (рис. 4.9). Характерним при цьому є зафіксований різкий синхронний спад значень обидвох параметрів при зростанні температури відбору проб від 425°С до 450°С, що відповідає зменшенню об'єму кристалічної гратки при повному обезводнюванні структури фази *г*- FeF₃. Також необхідним є відмітити, що в зразках відібраних при 400°C та 425°C домінуючою є складова із структурою *HTB*, відповідно 81% та 77%.

Для кількісної оцінки вмісту двох ізоморфних за кристалічною структурою фаз *HTB*-FeF₃ та *HTB*-FeF₃·0,33H₂O також застосовано метод месбауерівської спектроскопії (рис. 4.10, табл. 4.5). В результаті перехресного порівняльно



Рисунок 4.9 – Динаміка зміни параметрів гратки фази *r*-FeF₃ в пробах відібраних в процесі дериватографічного аналізу в потоці аргону

таті перехресного порівняльного аналізу встановлено, що в зразку відібраному при 425°C в наявності є близько 4% фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O.

Brazow	Фазорий склад	Вм.,	$I_{\rm S},$	Qs,	$H_{e\phi},$	ω,
эразок	Фазовий Склад	%	мм/с	мм/с	ĸЕ	мм/с
вихідний	β-FeF ₃ ·3H ₂ O	100	0,42	0,62	_	0,37
400°C	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O + HTB-FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	5	0,40	0,61	_	0,30
400 C	(HTB-FeF ₃)+(r-FeF ₃)	95	0,47	0,12	—	0,60
425°C	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O + HTB-FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	4	0,40	0,62	_	0,22
423 C	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	96	0,47	0,12	_	0,60
	r-FeF ₃ (секстет 1)	52	0,46	-0,01	393,0	0,45
450°C	r-FeF ₃ (секстет 2)	30	0,47	-0,01	404,5	0,24
	α -Fe ₂ O ₃	12	0,37	-0,18	492,6	0,28
	Fe (+2+3)	6	0,46	1,97	_	0,20
500 ⁹ 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
300 C	α -Fe ₂ 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
	α -Fe ₂ O ₃	14	0,36	-0,21	502,3	0,36
	Fe (+2+3)	6	0,46	2,02	_	0,19

Таблиця 4.5 – Характеристичні параметри MC спектрів продуктів терморозкладу фази β-FeF₃·3H₂O в потоці аргону та їх фазова приналежність

Домінуючою в зразках відібраних при температурах 400°С та 425°С є метастабільна безводна поліморфна форма трифториду заліза *HTB*-FeF₃, яка необоротно трансформується у фазу *r*-FeF₃. Причому до складу зразка 400°С входить також і фаза *r*-FeF₃, вміст якої становить 14%, а частинки перебувають у суперпарамагнітному стані. Для фази *r*-FeF₃ температура Нееля становить 90°С і за кімнатної температури для цього матеріалу характерним є стан магнітного впорядкування. При цьому, значення квадрупольного розщеплення відповідного зееманівського секстету є близьким до нуля.



Рисунок 4.10 – МС спектри фази β -FeF₃·3H₂O і продуктів її дегідратації в потоці аргону

Водночас, в [173] було зафіксовано зменшення температури Нееля для фази r-FeF₃ в кілька разів при переході від мікрокристалічного до нанодисперсного стану матеріалу, який характеризується зниженням структурного впорядкування. При цьому матеріал формується топологічно випадковою сіткою з фторидних октаедрів [FeF₆], які формують 3-6 ланкові кільця, і для нього характерними є значення квадрупольного розщеплення 0,55-0,60 мм/с [308].

Для проби відібраної при температурі 425°С спостерігається ріст вмісту фази *r*-FeF₃ до 23%. Частинки цієї фази також знаходяться в суперпарамагнітному стані. Їх розмір не перевищує 16 нм [182], що узгоджується із результатами розрахунку середнього розміру ОКР за побудовою Вільямсона-Хола для цієї фази, який дає значення близько 17 нм. При температурі 450°С на кривій ДТА спостерігається незначний екзопік, що вказує на формування зародків фази гематиту (α -Fe₂O₃). Згідно даних МС спектроскопії відносний вміст цієї фази становить близько 12%. Частинки гематиту, які формуються в результаті пірогідролізу трифториду заліза в водяній парі, перебувають як у рентгенокристалічному (2%, ОКР 14 нм), так і в рентгеноаморфному ($\approx 10\%$) стані. Водночас на цьому етапі завершуються переходи *HTB*-FeF₃·0,33H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃ \rightarrow *r*-FeF₃. Окрім того, зафіксовано близько 6% складової, яка містить іони заліза із ступенем окислення, що приймає проміжні значення між +3 і +2. Ця складова швидше за все зумовлена формуванням високодефектних зародків фази α -Fe₂O₃, які перебувають в суперпарамагнітному стані [309]. Характерним для цього матеріалу також є перехід фази *r*-FeF₃ у магнітовпорядкований стан, що є наслідком росту розмірів частинок від 17 нм до 25 нм. Це повністю узгоджується із фіксацією різкого спаду значень лінійних розмірів параметрів кристалічної гратки фази *r*-FeF₃ при досягненні температури відбору проби 450°C, що відповідає зменшенню об'єму гратки при повному обезводнюванні структури фази *r*-FeF₃ та відпалом дефектної складової фази *r*-FeF₃ з наступним спіканням наночастинок.

Проби відібрані при температурах 500 та 600°С характеризуються близьким фазовим складом. Спостерігається тільки невеликий ріст процентного вмісту фази гематиту в рентгеноаморфному стані до 14%. Середній розмір ОКР фази r-FeF₃ залишається рівним близько 25 нм. Однак, при цьому спостерігається перерозподіл інтегральної інтенсивності зееманівських секстиплетів, що формуються складовими фази r-FeF₃ з різним ступенем структурної досконалості, в сторону більш досконалої кристалічної структури.

Підсумовуючи, слід відмітити перспективність матеріалу відібраного при температурі 450°С для подальших тестувань в ЛДС. З метою встановлення ступеня розвиненості питомої поверхні матеріалу було отримано його мікроскопічні зображення (рис. 4.11) та проведено вимірювання значення величини питомої площі поверхні, яке становить $S_{\text{пит}} = 30 \text{ м}^2/\text{г}.$

Рисунок 4.11 – СЕМ зображення поверхні матеріалу відібраного при термоаналізі за 450°С

На отриманій мікрофотографії чітко прослідковується сформована губчаста структура поверхні матеріалу, яка, очевидно, 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 в результаті спікання нанорозмірних частинок основної фази цього матеріалу *r*-FeF₃. Тобто, спостерігається схоже, як для випадку оксидів заліза, формування макропористої структури матеріалу із частинками нанометричних розмірів.

4.1.4 Методи отримання $FeF_3 \cdot nH_2O$ (*n* = 0; 0,33; 3) стадійним термічним відпалом в різних атмосферах комерційних зразків фази β-FeF₃·3H₂O (системи *FK* та *S*)

Основним завданням даного етапу роботи є розробка простих та низькозатратних способів отримання нано- та ультрадисперсних форм трифториду заліза різної ступені гідратації за умови формування монофазних кінцевих продуктів. Для цього було сконструйовано лабораторний реактор на базі трубчастої печі, який забезпечував можливість застосування в процесі відпалу заданих атмосфер. Вихідний матеріал β-FeF₃·3H₂O (ЗАТ Хімреактиви, хч) поміщався у термічно та хімічно стійкий корундовий тигель і відпалювався при заданих температурних режимах в наступних атмосферах: на повітрі, в атмосфері продуктів розкладу, в потоці аргону (42·10⁻⁹ м³/с).

Вибір температур відпалу здійснювався на основі результатів відповідних термогравіметричних досліджень (див. пп. 4.1.2 та 4.1.3). Зважаючи на складний фазовий склад проб відібраних в процесі термоаналізу, нами було застосовано двохстадійний термічний відпал у відповідних атмосферах (система *FK*). Для всіх зразків температура першої стадії відпалу становила 150°С. Вибір даної конкретної температури здійснено на основі наступних міркувань. Для всіх застосованих атмосфер відпалу початок процесів дегідратації спостерігається при завідомо нижчих температурах в інтервалі 105-125°С. Таким чином, це забезпечує попередню дегідратацію вихідного матеріалу з видаленням більшої кількості гідратованої води (2,67 молекули H_2O на формульну одиницю FeF₃·3H₂O) в результаті перебігу фазового переходу β-FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O. При цьому, ми також практично унеможливлюємо перебіг наступного дегідратаційного фазового переходу *HTB*-FeF₃·0,33H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃ внаслідок того, що вибрана температура першої стадії відпалу є значно меншою за значення температур 182-199°C, при яких спостерігаються максимальні швидкості перебігу цього фазового переходу в застосованих атмосферах відпалу. Для забезпечення повноти видалення молекул структурної води час витримки на першій стадії становив 2 год.

Таблиця 4.6 – Умови отримання $FeF_3 \cdot nH_2O$ (n = 0; 0,33; 3) та фторидів заліза змішаної валентності на основі комерційного β -FeF₃·3H₂O

1. Метод термічного розкладу (система FK)						
<u>спосіб 1</u>	<u>спосіб 2</u>					
безперервний нагрів	двостадійний термічний розклад:					
швидкість 5°С/хв	150°С (2 год), задана температура (2 год)					
охолодження контрольоване 5°С/хв	охолодження разом із реактором					
тип застосованої атмосфери						
потік аргону	атмосфера продуктів розкладу					
швидкість 42·10 ⁻⁹ м ³ /с	(насичена водяна пара)					
кінцева задана температура	температура 2 стадії відпалу					
в потоці аргону та атмосфері продуктів	в усіх застосованих атмосферах*					
розкладу – 400, 425, 450, 500, 600°С;	200, 250, 300, 350,					
на повітрі — 600°С	400, 425, 450, 500°C					
2. Метод сонохімічного синтезу (система S)						
1 етап	2 етап					
ультразвукова обробка колоїду (80°С, 1 год)	просущування гель $(70-80^{\circ}\text{C})$					
склад колоїду: оцтова кислота та зразок	(2pazor S1)					
отриманий по способу 2 (200°С, повітря)	(59450K 51)					
ультразвукова обробка колоїду (80°С, 1 год)	просушування гелю (70-80°С)					
склад колоїду: оцтова кислота, ацетиленова	(зразок S2)					
сажа (10%), ПАР та зразок отриманий по	відпал зразка S2 (150°С, 1 год)					
способу 2 (200°С, повітря)	(зразок S3)					
	· •					

<u>*Примітка</u>. В атмосфері продуктів розкладу додатково застосовано одностадійний термічний розклад з витримкою 2 години при температурах 100, 125, 140 та 145°C.

На другій стадії проводився власне сам відпал на протязі 2 годин при заданій температурі (200, 250, 300, 350, 400, 425, 450 та 500°С) (табл. 4.6). Для отримання гідратованих форм фторидів заліза змішаної валентності (система *S*) додатково було застосовано метод сонохімічного синтезу основні етапи якого також представлено в табл. 4.6.

4.2 Синтез фторидів заліза гідротермальним методом (система *FG*). Термогравіметричний аналіз процесів дегідратації наноструктурованого кристалогідрату β-FeF₃·3H₂O з ламелярною структурою в потоці аргону

Для формування наноструктурованого стану кристалогідрату трифториду заліза FeF₃·3H₂O застосовано поєднання рідкофазного та гідротермального методів. Перший етап передбачає отримання свіжоосадженого гідроксиду заліза Fe(OH)₃. Для цього у 0,1 М водний розчин Fe(NO₃)₃ крапельно вводили 25 % розчин аміаку в надлишку із застосуванням інтенсивного перемішування до випадання осаду гідроксиду заліза Fe(OH)₃. Після витримки осаду впродовж 4 годин в маточному розчині проводилась його декантація до нейтрального pH = 6.7. На другому етапі свіжоосаджений гідроксид заліза Fe(OH)₃ розчиняли у 40 % фтороводневій кислоті до утворення прозорого безбарвного розчину катіонів FeF₆³⁻. Гідротермальна витримка отриманого розчину в автоклаві протягом 10 годин при 70°С з безперервним перемішуванням зумовлювала зміну забарвлення розчину в рожевий колір, що свідчить про закінчення процесів поліконденсації з формуванням центрів кристалізації фази FeF₃·3H₂O. Наступне концентрування гелю шляхом упарювання на повітрі при 80°С призводило до випадання рожевого осаду FeF₃·3H₂O. Залишки непрореагованої фтороводневої кислоти і води видалені шляхом висушування отриманого матеріалу FeF_3 ·3H₂O (зразок FG3, цифра вказує на ступінь гідратації) при 80°С впродовж 12 годин у вакуумній печі.

Згідно з результатами ХСФА аналізу (рис. 4.12) отриманий зразок *FG*3 являє собою фазу β -FeF₃·3H₂O із модифікованим нами кристалографічним базисом (табл. 4.1). Однак, адекватна інтерпретація даних ХСФА аналізу цієї структури може бути забезпечена тільки в припущенні наявності текстури типу переважаючої орієнтації частинок пластинчастої форми з площиною зрізу (100), модель якої розроблена авторами [310]. Застосування цієї моделі дозволяє отримати задовільне наближення експериментальної і розрахункової дифрактограм внаслідок перерозподілу інтенсивностей основних рефлексів фази β -FeF₃·3H₂O, зокрема рефлексу (101). В нашому випадку в площині переважаючої орієнтації частинок (100) вздовж кристалографічної осі [001] розташовані октаедри [Fe(H₂O)₂F₂F₂], що формують структурні ланцюжки вздовж їх аксіальної осі, завдяки об'єднанню через спільні аніони F⁻ в аксіальних вершинах октаедрів. Це підтверджується результатами месбауерівської спектроскопії (рис. 4.12, вставка), згідно яких основним структурним елементом синтезованого матеріалу є октаедри із центральним катіоном Fe³⁺, які зумовлюють формування дублетної компоненти з ха-

рактеристичними параметрами $I_{\rm S} = 0,42$ мм/с та $Q_{\rm S} = 0,61$ мм/с. Зафіксовані значення параметрів вказують також на рівноймовірхарактер заповнення ний екваторіальної площини октаедрів іонами F^- та O^{2-} . При цьому, структурні ланцюжки октаедрів розділені молекулами H₂O в позиціях (2b), які також розміщені вздовж осі [001] з довжиною зв'язку 3,8770 Å.



Рисунок 4.12 – Дифрактограма зразка FG3 (точки) та результати її повнопрофільного аналізу (лінія). Знизу наведена експериментальна дифрактограма авторів [305] (PDF: 32-0464). На вставці МС спектр матеріалу

На мікрофотографії (рис. 4.13, а) чітко виділяються макроблоки у формі паралелепіпеда та їх окремі фрагменти, що відповідає тетрагональній структурі фази β -FeF₃·3H₂O [13]. Усереднені значення лінійних розмірів цих макроблоків становлять 1 х 1 х 5 мкм. Схожі результати отримано авторами робіт [187, 202, 214], які відмічали, що основними структурними елементами фази β -FeF₃·3H₂O є тетрагональні блоки мікронних розмірів. Однак, в даному випадку має місце формування ламелярної структури в матеріалі, на що вказує збільшене зображення поверхні окремого вибраного макроблоку зразка *FG*3 (рис. 4.13, б). Середні значення поперечних розмірів пластинчастих частинок становлять 150 х 500 нм, що повністю підтверджує нашу гіпотезу про наявну текстуру типу переважаючої орієнтації частинок пластинчатої форми з площиною зрізу (100). Утворення ламелярної структури також фіксувалось нами при постановці модельного синтезу фази LiFePO₄ [28].

Формування пластинчастих частинок зумовлено утворенням великої кількості центрів зародкоутворення в маточному розчині по всьому об'єму після гідротермальної витримки в автоклаві. Доказом можна вважати зміну кольору розчину із безбарвного на рожевий як резуль-





Рисунок 4.13 – СЕМ зображення зразка FG3 (а) і (б) відповідно різне масштабування 1 мкм та 100 нм

тат перебігу поліконденсаційних процесів та формування ланцюжків октаедрів [Fe(H₂O)₂F₂F₂]. В умовах кислого середовища ступінь гідролізації реакційної суміші порівняно невелика, тому можна стверджувати, що в оточенні іонів заліза практично відсутні групи OH⁻ і абсолютно переважають молекули води. В результаті упарювання окремі ланцюги об'єднюються між собою за рахунок ван-дер-ваальсових взаємодій між молекулами H₂O на їх бічних поверхнях в приповерхневій області розчину, з якої відбувається інтенсивне випаровування, з формуванням частинок пластинчастої морфології.

Таким чином, застосовані умови синтезу ініціювали появу переважаючого напрямку росту частинок в площині (100). При подальшому концентруванні розчину шляхом випарювання відбувається осадження фази βFeF₃·3H₂O у вигляді тетрагональних призм, які є результатом агломерації пластинчастих частинок. При цьому розміри OKP становлять близько 42 нм, що дає уявлення про товщину пластин в напрямку осі [001] і їх структуру – пластини являють собою сукупність окремих OKP у формі спотворених кубів (близькі до сферичної форми) об'єднаних в площині (100) в один чи декілька шарів. Величина питомої площі поверхні синтезованого матеріалу встановлена за допомогою методу ізотермічної адсорбції азоту рівна 2 м²/г.

Вибір умов отримання матеріалів FeF₃:0,33H₂O (*FG*0.33) та FeF₃ (*FG*0) здійснювався на основі проведених термогравіметричдосліджень процесів них дегідратації синтезованого β-FeF₃·3H₂O з ламелярною структурою (рис. 4.14) [50]. 3 метою максимального унеможливлення перебігу пірогідролізу з утворенням



Рисунок 4.14 – Дериватографічний аналіз синтезованого гідротермальним методом зразка β-FeF₃·3H₂O в потоці аргону

фази гематиту [194], було застосовано атмосферу інертного газу – аргону.

Початок процесу дегідратації зафіксовано при температурі 100°С. Має місце зсув інтервалу основної втрати маси зразка порівняно із випадком комерційного β -FeF₃·3H₂O [12] на \approx 15°С в сторону нижчих температур. Ймовірно, спостерігається комплексний вплив двох причин. По-перше, відмінність в розмірах як первинних частинок, так і агломератів – для комерційного матеріалу розміри OKP становлять близько 52 нм, тоді як для синтезованого близько 42 нм. Структура матеріалу в обох випадках формується пакетами октаедрів [Fe(H₂O)₂F₂F₂], між якими локалізовані молекули води. При термообробці відбувається розшарування кристалітів по сімейству площин (110) з видаленням частини молекул H₂O з новоутворених поверхонь в процесі

трансформації структури з тетрагональної в орторомбічну. Ефективність цього процесу визначатиметься розмірами кристалітів. По-друге, для синтезованого матеріалу спостерігається формування агломератів з частинок ламелярної морфології в результаті чого між окремими пластинами можуть бути наявні сорбовані молекули води, що призводить до зміщення області дегідратації в бік нижчих температур. В подальшому характерним є чітке розділення температурних діапазонів перебігу основних дегідратаційних фазових переходів:

- видалення адсорбованих молекул H₂O та груп OH⁻ в інтервалі 100-167°C, що підтверджується наявністю незначного ендопіку та локального максимуму в околі 159°C відповідно на ДТА та ДТГ кривих. При цьому має місце зміна кута нахилу ТГ кривої в околі 167°C (втрата маси – 8,6 %);
- перебіг фазового переходу β -FeF₃·3H₂O \rightarrow FeF₃·0,33H₂O із видаленням структурної води у вузькому околі температури 175°C, про що свідчить відповідний високоінтенсивний ендопік на ДТА кривій. При цьому фіксується найбільш потужний максимум швидкості втрати маси зразка на кривій ДТГ в околі 180°C. Видалення молекул води, які відповідають цьому процесу, продовжується до температури 215°C. Втрати маси зразка на даному етапі становлять 28,8%, що віповідає теоретично розрахованому значенню при видаленні 2,67 H₂O на формульну одиницю FeF₃·3H₂O;
- перебіг фазового переходу *HTB*-FeF₃·0,33H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃ в околі 198°C. Видалення молекул H₂O, що відповідають цьому процесу, триває впродовж зростання температури до 400°C. Про це свідчить відповідна ділянка ТГ кривої в інтервалі температур 215-400°C, кут нахилу якої є набагато меншим ніж на попередньому етапі, що вказує на низьку швидкість цього процесу. Втрата маси при цьому становить ≈ 4 %, що також добре узгоджується із розрахованим значенням. Фаза *HTB*-FeF₃ є метастабільною і необоротно перетворюється в ромбоедричну модифікацію *r*-FeF₃;
- подальше зростання температури до 500°С вказує на відсутність будь-яких змін матеріалу та характеризується нульовою втратою маси зразка.

Результати термогравіметричного аналізу процесу дегідратації синтезованого гідротермальним методом β-FeF₃·3H₂O лягли в основу вибору стратегії отримання FeF₃·0,33H₂O та FeF₃. Застосовано наступні режими:

– для отримання FeF₃·0,33H₂O (зразок *FG*0.33) застосовано дегідратацію в атмосфері інертного газу (аргон) при температурі 180°C впродовж 4 год;

 – для отримання безводного FeF₃ (зразок FG0) застосовано термічний відпал в потоці аргону при температурі 400°С протягом 4 год.

Для забезпечення монофазності кінцевих продуктів час витримки було збільшено до 4 год при заданих температурах дегідратації порівняно із запропонованою нами схемою в пп. 4.1.4. При цьому було взято до уваги значну тривалість температурних діапазонів 167-215°C та 215-400°C видалення молекул H₂O, що відповідають фазовим переходам FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O та *HTB*-FeF₃·0,33H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃ в даному випадку.

4.3 Синтез трифторидів заліза сольвотермальним методом із застосуванням поверхнево-активних речовин (система FS)

Для отримання нанорозмірної фази β -FeF₃·3H₂O було реалізовано метод сольвотермального синтезу із застосуванням ПАР (ЦТАБ –цетилтриамоній бромід). ПАР була застосована для обмеження областей росту частинок синтезованого матеріалу та забезпечення однорідності фазового складу та морфологічних характеристик. При цьому, дисоційовані молекули ПАР виступають в ролі центрів поліконденсації та подальшого зародкоутворення.

Реакційна суміш була підготовлена шляхом крапельного змішування 100 мл 0,5 M розчину Fe(NO₃)₃·9H₂O в етанолі (96 мас. %) та 40 мл 0,01 M розчину ЦТАБ у фтороводневій кислоті (40 мас. %). На наступному етапі було застосовано витримку отриманого маточного розчину в автоклаві протягом 4 годин при 80°C з безперервним перемішуванням. В результаті отримано рожевий осад, що являє собою фазу β-FeF₃·3H₂O. Для видалення залишків непрореагованої фтороводневої кислоти та надлишку води проводилась декантація осаду із застосуванням етанолу. В подальшому дегідратація синтезованого матеріалу проводилась кількома наступними способами.

1. Двостадійний термічний відпал FeF₃·3H₂O в аргоновій атмосфері:

- висушування при 100°С впродовж 1 год (зразок FS3);

– відпал впродовж 12 год зразка FS3 при 150 та 180°С (зразок FS0);

Термічний відпал FeF₃·3H₂O в аргоновій атмосфері при температурі
180°C впродовж 6, 12 та 18 годин без попереднього висушування.

3. Додаткова витримка осаду $FeF_3 \cdot 3H_2O$ в етанолі впродовж 24 год у масовому співвідношенні 1:10 для повного видалення молекул ПАР із складу кінцевого продукту. Після чого проводилась дегідратація в аргоновій атмосфері впродовж 4 год при температурах 150°C та 250°C (зразок *FS*0.33).

4.4 Формування нанокомпозитів FeF₃·*n*H₂O (*n* = 0; 0,33; 3)/С методом ультразвукового диспергування

Для формування нанокомпозитів типу $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n = 0; 0,33; 3)/С з підвищеною електропровідністю було застосовано метод ультразвукового диспергування (диспергатор УЗДН-А, робоча частота 22 кГц).

Система FG. На першому етапі попередньо проводилась ультразвукова обробка зразків системи FG (FG0, FG0.33 та FG3) впродовж 10 год в дисперсійному середовищі ацетону для руйнування агломератів частинок, що можуть утворюватися в процесі синтезу, та встановлення впливу ультразвуку на морфологічні властивості матеріалів (зразки FG0U, FG0.33U та FG3U).

На другому етапі було сформовано нанокомпозити FeF₃·nH₂O (n = 0; 0.33; 3)/С шляхом ультразвукового диспергування впродовж 2 год механічних сумішей відповідно зразків *FG*0U, *FG*0.33U і *FG*3U та струмопровідної добавки (ацетиленова сажа) у масовому співвідношенні 4:1 в середовищі ацетону (позначення нанокомпозитів *FG*0/C, *FG*0.33/C та *FG*3/C).

Система FS. Нанокомпозити $FeF_3 \cdot nH_2O$ (n = 0; 0,33; 3) / C на основі системи *FS* сформовано аналогічно як і для системи *FG* (позначення нано-композитів *FS0*/C, *FS*0.33/C та *FS*3/C).

Підсумовуючи, слід відзначити наступні отримані в розділі результати:

1. Запропоновано модифікацію кристалографічного базису структури фази β -FeF₃·3H₂O за умови надструктурного впорядкування молекул H₂O. Застосування нових координат іонів F⁻ та O²⁻ в позиціях (8g) призводить до зсуву екваторіальної площини координаційних октаедрів [FeF₄(H₂O)₂] вздовж аксіальної осі, усуваючи наявне в базисах PDF #85-0404 та ICSD #14134 октаедричне спотворення, та забезпечує адекватну інтерпретацію даних ХСФА.

2. З'ясовано механізми дегідратації комерційного β-FeF₃·3H₂O із частинками мікронних розмірів на повітрі, в атмосфері продуктів розкладу та в потоці аргону. Встановлено, що перебіг двох основних фазових переходів β- $FeF_3 \cdot 3H_2O \rightarrow HTB - FeF_3 \cdot 0,33H_2O \ i \ HTB - FeF_3 \cdot 0,33H_2O \rightarrow HTB - FeF_3 \ mac$ micue b діапазоні від 105°С до 235°С, однак видалення молекул H₂O із зразків матеріалів має тривалий характер і продовжується до температур 450-500°С. При застосуванні термічного розкладу на повітрі відповідні фазові переходи характеризуються приблизно однаковою інтенсивністю. Максимальна швидкість їх перебігу зафіксована відповідно в околі температур 154-159°С та 198-200°С. При цьому наявний екзопік на ДТА кривій в околі 330°С свідчить про високу ймовірність перебігу процесу пірогідролізу з утворенням фази гематиту за достатньо низьких температур та збільшення його швидкості за умови подальшого зростання температури відпалу. Застосування атмосфери із надлишковим парціальним тиском водяних парів на межі розділу атмосфера – тверде тіло зумовлює більш плавний хід дегідратаційних процесів внаслідок зменшення їх швидкості за низьких температур порівняно із повітряною атмосферою. При цьому точка фазового переходу β -FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O зміщується в сторону більших значень, що призводить до паралельного одночасного перебігу обидвох дегідратаційних фазових переходів починаючи із 170°С і розширює таким чином області існування фаз кристалогідрату β-FeF₃·3H₂O та метастабільної структури *HTB*-FeF₃ в сторону більш високих температур. Застосування інертного транспортного газу для видалення водяної пари із зони перебігу дегідратаційних процесів сприяє
зростанню інтенсивності трансформації β -FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O у вузькому околі температури 171°C. Одночасно спостерігається зсув в низькотемпературну область точки фазового переходу *HTB*-FeF₃·0,33H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃, що зумовлює звуження температурного діапазону дегідратації та забезпечує більш повне видалення молекул H₂O. Перекривання ендо- та екзопіків на ДТА кривій (\approx 425-450°C) унеможливлює отримання монофазного *r*-FeF₃.

3. При відпалі на повітрі за умови сталої швидкості зміни температури 5°С/хв до досягнення 600°С отримано нанокомпозит r-FeF₃ / α -Fe₂O₃, що являє собою щільні агломерати гематиту покриті хаотично розміщеними макропористими утвореннями фази r-FeF₃ із наночастинок розмірами 30-50 нм. При цьому, основним структурним елементом агломератів гематиту є пластинчасті наночастинки квасолеподібної форми з лінійними розмірами 35 х 100 нм. Величина питомої площі поверхні матеріалу $S_{nur} = 28 \text{ м}^2/\text{г}.$

4. В результаті термічної дегідратації за умови сталої швидкості зміни температури 5°С/хв до досягнення 450°С в потоці аргону отримано наноструктурований безводний трифторид заліза *r*-FeF₃, для якого характерним є формування макропористої структури в результаті часткового спікання наночастинок розміром близько 25 нм. Величина питомої площі поверхні матеріалу становить $S_{\text{пит}} = 30 \text{ м}^2/\text{г}.$

5. Методом гідротермального синтезу отримано монофазний кристалогідрат β -FeF₃·3H₂O з ламелярною морфологією і розміром первинних частинок близько 42 нм, форма яких близька до сферичної. З'ясовано, що при його терморозкладі в аргоновій атмосфері характерним є чітке розділення двох основних дегідратаційних фазових переходів β -FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O (167-215°C) та *HTB*-FeF₃·0,33H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃ (215-400°C), а це відкриває можливість отримання монофазних наноструктурованих трифторидів заліза заданого ступеня гідратованості.

Література до розділу

12, 13, 28, 50, 171, 173, 175, 182, 187, 194, 199, 202, 214, 220, 302-310.

РОЗДІЛ 5

СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН, МОРФОЛОГІЯ ТА МАГНІТНА МІКРОСТРУКТУРА НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ФТОРИДІВ ЗАЛІЗА РІЗНОГО СТУПЕНЯ ГІДРАТАЦІЇ ТА КОМПОЗИТІВ ІЗ ВУГЛЕЦЕМ НА ЇХ ОСНОВІ

5.1 Трифториди заліза FeF₃·nH₂O (n = 0; 0,33; 3) отримані в результаті двостадійного термічного відпалу комерційного матеріалу β-FeF₃·3H₂O в різних атмосферах

Для отримання нано- та ультрадисперсних форм трифториду заліза різної ступені гідратації за умови формування монофазних кінцевих продуктів нами було застосовано двохстадійний термічний відпал комерційного матеріалу β -FeF₃·3H₂O у відповідних атмосферах (система *FK*). Для всіх зразків температура першої стадії відпалу становила 150°C, що забезпечує попередню дегідратацію вихідного матеріалу з видаленням більшої кількості гідратованої води (2,67 молекули H₂O на формульну одиницю FeF₃·3H₂O) в результаті перебігу фазового переходу β -FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O. Для забезпечення повноти видалення молекул структурної води із об'єму матеріалу час витримки на першій стадії становив 2 години. На другій стадії проводився відпал на протязі 2 годин при заданій температурі (табл. 4.6).

Трифториди заліза отримані на повітрі. В кисневмісній атмосфері, як і передбачалось, застосування першої стадії відпалу при температурі 150°С на протязі 2 годин забезпечує інтенсивну дегідратацію тригідрату трифторида заліза з видаленням 2,67 H₂O ат./форм. од. і утворенням фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O, вміст якої становить 68% (рис. 5.1 та 5.2, табл. 5.1 та 5.2). Однак, при цьому також фіксується утворення 7% та 25% відповідно фаз *HTB*-FeF₃ та *r*-FeF₃. Оцінені за допомогою побудови Вільямсона-Хола середні розміри OKP ізоморфних фаз із структурою *HTB* становлять 29 нм. Наночастинки безводної модифікації *r*-FeF₃ з розмірами OKP 9 нм Наявність невеликого вмісту метастабільної фази *HTB*-FeF₃, очевидно, зумовлена незавершеним фазовим переходом *HTB*-FeF₃ \rightarrow *r*-FeF₃ внаслідок подальшої дегідратації фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O. Ймовірність цього процесу, згідно пп. 4.1.2 є достатньо малою при 150°C, однак ненульовою, прояв чого і фіксується нами для цього зразка у вигляді формування трьохфазної системи.

Застосування 2 стадії відпалу з витримкою впродовж 2 годин при температурах 200°С, 250°С та 300°С дозволяє отримати зразки, які являють собою двохфазні системи – *HTB*-FeF₃·0,33H₂O та *r*-FeF₃. Покроковий відпал із підвищенням температури від 200°С до 300°С забезвмісту печує зменшення гідратованої фази HTB-FeF₃·0,33H₂О від 65% ДО



Рисунок 5.1 – Дифрактограми зразків отриманих стадійним термічним відпалом на повітрі комерційного матеріалу β-FeF₃·3H₂O

46%. При цьому, відповідно, в двохфазних системах фіксується зростання на 19% фази *r*-FeF₃. Середні розміри ОКР ідентифікованих фаз в усіх цих трьох зразках є практично незалежними від температури відпалу і становлять 26 нм та 10 нм для *HTB*-FeF₃: $0,33H_2O$ та *r*-FeF₃ відповідно.

При відпалі за температури 2 стадії 350°С фіксується формування фази гематиту у кількості близько 55%, що чітко відповідає зафіксованому нами у пп. 4.1.2 екзоефекту в околі 330°С, який пов'язаний із перебігом процесу пірогідролізу трифториду заліза. При цьому для цієї фази є характерним як магнітовпорядкований (22%) так і суперпарамагнітний (33%) стан. Середні розміри ОКР гематиту становлять 10 нм.

При витримці за температури 350°С також фіксуємо завершення процесу дегідратації матеріалу в результаті повного фазового переходу *HTB*-

FeF₃·0,33H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃. Вміст цієї фази становить 45%, а середні розміри ОКР залишаються рівними 26 нм. Аналізуючи дані табл. 5.1 та 5.2 приходимо до висновку, що пірогідролізу піддається саме фаза *r*-FeF₃. На користь цього твердження також свідчать однакові розміри OKP фази *r*-FeF₃ (у випадку зразка при 300°C) та наночастинок гематиту, які рівні 10 нм.

	X		Параметри гратки			
Зразок	Фазовий склад	Вміст, %	<i>a</i> , Å	b , Å	<i>c</i> , Å	
вихідний	β-FeF ₃ ·3H ₂ O	100	7,821	7,821	3,871	
15000	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	75	7,393	12,791	7,534	
130 C	r-FeF ₃	25	5,410	b, Å b, Å 7,821 12,791 5,410 712,777 5,357 212,770 5,231 212,765 25,222 12,774 5,021 512,802 25,032 75,027 5,030	12,706	
200°C	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	65	7,407	12,777	7,540	
200 C	r-FeF ₃	35	5,357	Параметри грa, Åb, Å7,8217,8217,39312,7915,4105,4107,40712,7775,3575,3577,36212,7705,2315,2317,38212,7655,2225,2227,35112,7745,0215,0217,37612,8025,0325,0325,0275,0275,0305,030	12,883	
25090	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	62	7,362	12,770	7,517	
230 C	r-FeF ₃	38	Параметри грa, Åb, Å7,8217,8217,39312,7915,4105,4107,40712,7775,3575,3577,36212,7705,2315,2317,38212,7655,2225,2227,35112,7745,0215,0217,37612,8025,0275,0275,0275,0275,0305,030	13,208		
200°C	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	46	7,382	12,765	7,538	
300 C	r-FeF ₃	54	5,222	Параметри грa, Åb, Å7,8217,8217,39312,7915,4105,4107,40712,7775,3575,3577,36212,7705,2315,2317,38212,7655,2225,2227,35112,7745,0215,0217,37612,8025,0325,0325,0275,0275,0205,030	13,250	
250°C	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	45	7,351	12,774	7,517	
550 C	α -Fe ₂ O ₃	55	5,021	5,021	13,760	
400°C	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	30	7,376	12,802	7,560	
400 C	α -Fe ₂ O ₃	70	5,032	5,032	13,774	
425°C	α -Fe ₂ O ₃	100	5,027	5,027	13,774	
450°C	α-Fe ₂ O ₃	100	5,027	5,027	13,767	
500°C	α -Fe ₂ O ₃	100	5,030	5,030	13,773	

Таблиця 5.1 – Результати ХСФА аналізу продуктів термоіндукованого стадійного розкладу фази β-FeF₃·3H₂O на повітрі

При витримці за температури 400°С спостерігається зменшення частки фази *HTB*-FeF₃ до 30% внаслідок фазового переходу *HTB*-FeF₃ $\rightarrow \alpha$ -Fe₂O₃. При цьому середні розміри OKP фази *HTB*-FeF₃ зростають до 34 нм. Слідів фази *r*-FeF₃, згідно даних ХСФА, не виявлено. Це підтверджується також результатами MC спектроскопії (рис. 5.2, табл. 5.2). В МСспектрі даного зразка чітко розділяються дві зееманівські компоненти, які відповідають ядрам Fe⁵⁷ в структурі гематиту. При цьому характерним є наявність двох різних типів ближнього оточення резонансних ядер – відносно досконале кристалічне ядро наночастинок (24%) та їх високодефектні приповерхневі шари (18%). Також необхідно відмітити факт зменшення кількості наночастинок гематиту, які перебувають в суперпарамагнітному стані, до 28%.

В зразках отриманих за температур 2 стадії 425°С, 450°С та 500°С єдиною зафіксованою рентгенокристалічною фазою є гематит. МС спектри цих усіх зразків містять два зееманівських секстети, що формуються резонансними ядрами, які входять до складу, відповідно, відносно досконалих кристалічних ядер наночастинок та їх високодефектних приповерхневих шарів. Із зростанням температури відпалу від 425°С до 500°С інтенсивність 3 секстету характеристичними параметрами $H_{ed} \ge 500$ кЕ, $I_{\rm S} = 0.37$ мм/с та $Q_{\rm S} = -0.21$ мм/с, який відповідає досконалій кристалічній структурі наночастинок



Рисунок 5.2 — MC спектри комерційного β -FeF₃·3H₂O і продуктів дегідратації на повітрі

гематиту, зростає від 25% до 51%. На цей факт також вказує зростання середніх розмірів ОКР цієї фази з 16 нм до 23 нм та зменшення вмісту суперпарамагнітної складової месбауерівських спектрів від 23% до 9% відповідно.

Для цих зразків також характерним є наявність на месбауерівських спектрах дублетної компоненти з характеристичними параметрами $I_{\rm S} = 0,34$ -0,47 мм/с та $Q_{\rm S} = 1,81$ -2,54 мм/с, яка формується в результаті резонансного поглинання γ -квантів ядрами іонів заліза із ступенем окислення $\approx +2$. Найбільш ймовірною причиною цього є формування високодефектної аморфної складової матеріалу з частковим відновленням іонів заліза при видаленні фтороводню в результаті повної деструкції фази *HTB*-FeF₃ внаслідок пірогідролізу при переході від температури відпалу 400°C до 425°C. Підтвердженням цього припущення може слугувати зменшення вмісту цієї компоненти із ростом температури відпалу від 18% до 4% в результаті подальшого окислення іонів заліза при застосуванні кисневмісної атмосфери.

2nonow	———— Фазорий склал	Вм.,	<i>I</i> _S ,	Q_{S} ,	$H_{e\phi},$	ω,
эразок	Фазовий склад	%	мм/с	мм/с	ĸЕ	мм/с
вихідний	β-FeF ₃ ·3H ₂ O	100	0,42	0,62	—	0,37
15000	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O)+(<i>HTB</i> -FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	68	0,43	0,59	_	0,48
130 C	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	32	0,48	0,12	—	0,78
20000	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O)+(<i>HTB</i> -FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	65	0,42	0,59	—	0,54
200 C	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	35	0,47	0,13	_	0,76
250°C	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O)+(<i>HTB</i> -FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	62	0,43	0,64	—	0,42
230 C	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	38	0,47	0,19	_	0,28
200°C	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O)+(<i>HTB</i> -FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	46	0,35	0,91	_	0,74
300 C	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	54	0,47	0,22	_	0,56
	α -Fe ₂ O ₃ (секстет)	22	0,40	-0,23	477	0,77
350°C	α -Fe ₂ O ₃	33	0,24	0,49	_	0,77
	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	45	0,50	0,05	—	0,64
	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 1)	24	0,38	-0,22	497	0,39
400°C	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 2)	18	0,33	-0,19	455	0,78
400 C	α -Fe ₂ O ₃	28	0,29	0,68	_	0,70
	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	30	0,51	0,09	_	0,77
	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 1)	25	0,37	-0,22	502	0,27
425°C	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 2)	34	0,37	-0,19	478	0,78
425 C	α -Fe ₂ O ₃	23	0,36	0,76	_	0,40
	Fe (+2+3)	18	0,34	1,81	_	0,78
	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 1)	31	0,37	-0,21	504	0,27
450°C	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 2)	47	0,38	-0,19	485	0,78
430 C	α -Fe ₂ O ₃	14	0,38	0,77	_	0,41
	Fe (+2+3)	8	0,42	2,18	_	0,77
	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 1)	51	0,37	-0,21	509	0,32
500°C	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 2)	36	0,35	-0,19	492	0,64
300 C	α -Fe ₂ O ₃	9	0,37	0,74	_	0,29
	Fe (+2+3)	4	0,47	2,54	_	0,21

Таблиця 5.2 – Характеристичні параметри MC спектрів продуктів стадійного розкладу фази β-FeF₃·3H₂O на повітрі та їх фазова приналежність

Таким чином, при застосуванні відпалу на повітрі перебіг дегідратаційних процесів є надзвичайно складним з формуванням багатофазних систем [37]. Визначальну роль при цьому відіграє паразитний процес пірогідролізу розпочинаючи із температур вищих 330°C, а вже при 425°C спостерігається повне його домінування.

Фториди заліза отримані в атмосфері продуктів розкладу. При застосуванні атмосфери продуктів розкладу для проведення дегідратації комерційного матеріалу β -FeF₃·3H₂O результатом першої стадії відпалу при 150°C на протязі 2 год є формування монофазної системи єдиною рентгенокристалічною фазою якої є *HTB*-FeF₃·0,33H₂O (рис. 5.3 та 5.4, табл. 5.3 та 5.4) із середніми розмірами ОКР 38 нм. Для більш детального дослідження умов перебігу фазового переходу β -FeF₃·3H₂O $\rightarrow \rightarrow HTB$ -FeF₃·0,33H₂O було застосовано також відпал вихідного зразка в заданій атмосфері за більш низьких температур 100, 125, 140 та 145°C при збереженні його тривалості (2 год).

Відпал за температур ≤145°С не призводить до жодних фазових трансформацій матеріалу. Однак, згідно результатів ХСФА, було зафіксовано зменшення середніх розмірів ОКР від 53 нм до 38 нм в діапазоні температур відпалу від 100°С до 145°С. Очевидно, що причиною цього є видалення молекул структурної води із позицій (2b) вздовж кристалографічної осі [001]



Рисунок 5.3 – ХСФА аналіз зразків отриманих одностадійним (100-150°С) та двохстадійним (200-500°С) термічним відпалом в атмосфері продуктів розкладу комерційного кристалогідрату β-FeF₃·3H₂O

на початковому етапі дегідратації. В результаті має місце процес розшарування кристалітів фази β-FeF₃·3H₂O по сімейству площин (110), що фіксується як диспергування вихідного зразка.

При цьому, наявність надлишкового парціального тиску водяних парів на межі розділу атмосфера – тверде тіло запобігає інтенсивній дегідратації кристалогідрату при температурах $\leq 145^{\circ}$ С, що й призводить до плавного ходу зменшення середніх розмірів ОКР вихідного зразка. Одночасно, це забезпечує умови для стрибкоподібного повного фазового переходу β-FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O у вузькому діапазоні температур 145-150°C. І цей же фактор, очевидно, є визначальним для подальшого стабільного існування фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O при зростанні температур відпалу від 150°C до

250°С. Середні розміри ОКР цієї фази у вказаному температурному діапазоні залишаються незмінними і становлять 38 нм.

		D • • • • (Параметри гратки			
Зразок	Фазовий склад	Вміст, %	<i>a</i> , Å	b , Å	<i>c</i> , Å	
вихідний	β-FeF ₃ ·3H ₂ O	100	7,821	7,821	3,871	
100°C	β-FeF ₃ ·3H ₂ O	100	7,830	7,830	3,875	
125°C	β-FeF ₃ ·3H ₂ O	100	7,830	7,830	3,877	
140°C	β-FeF ₃ ·3H ₂ O	100	7,817	7,817	3,871	
145°C	β-FeF ₃ ·3H ₂ O	100	7,821	7,821	3,872	
150°C	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	100	7,369	12,817	7,519	
200°C	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	100	7,366	12,797	7,517	
250°C	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	100	7,366	12,797	7,517	
	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	45	7,394	12,771	7,548	
300°C	<i>r</i> -FeF ₃	10	5,330	5,330	13,172	
	α -Fe ₂ O ₃	45	Параметри грa, Åb, Å7,8217,8217,8307,8307,8307,8307,8177,8177,8177,8177,8217,8217,36912,8177,36612,7977,36612,7977,36612,7977,39412,7715,3305,3305,0255,0257,41612,8095,3485,0375,0375,0377,39612,7315,0285,0275,0275,0275,0325,032	13,880		
	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	39	7,416	12,809	7,576	
350°C	<i>r</i> -FeF ₃	12	5,348	5,348	13,161	
	α -Fe ₂ O ₃	49	5,037	5,037	13,862	
400°C	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	10	7,396	12,731	7,549	
400 C	α -Fe ₂ O ₃	90	5,028	,821 7,821 ,830 7,830 ,830 7,830 ,830 7,830 ,830 7,830 ,817 7,817 ,821 7,821 ,369 12,817 ,366 12,797 ,366 12,797 ,394 12,771 ,330 5,330 ,025 5,025 ,416 12,809 ,348 5,348 ,037 5,037 ,396 12,731 ,028 5,028 ,027 5,027 ,032 5,032	13,786	
425°C	α -Fe ₂ O ₃	100	5,027	5,027	13,773	
450°C	α -Fe ₂ O ₃	100	5,027	5,027	13,767	
500°C	α -Fe ₂ O ₃	100	5,032	5,032	13,769	

Таблиця 5.3 – Результати ХСФА аналізу продуктів термоіндукованого стадійного розкладу фази β-FeF₃·3H₂O в атмосфері продуктів розкладу

Також необхідно відмітити, що і характеристичні параметри відповідних дублетних компонент МС спектрів цих зразків залишаються практично незмінними і становлять $I_{\rm S} = 0,42$ -0,43 мм/с та $Q_{\rm S} = 0,59$ -0,61 мм/с (табл. 5.4), що підтверджує факт наявності гідратованої фази та стабільності її кристалічної структури. Зафіксоване при цьому уширення ліній дублетних компонент $\omega = 0,48$ -0,51 мм/с свідчить про високий ступінь дисперсності систем.

Згідно даних ХСФА, параметри сталих граток зафіксованої фази із структурою *НТВ* для зразків отриманих за температур 2 стадії відпалу 200°С та 250°С також залишаються незмінними. Отримані результати добре корелюють із даними термогравіметричних досліджень в застосованій в даному випадку атмосфері відпалу, згідно яких основна втрата маси (27,1 %) зразка зафіксована в температурному діапазоні 105-235°С.

При цьому відповідний інтенсивний ендопік зареєстровано в околі 210°С, а максимум швидкості зменшення маси при 195°С. Очевидно, що наявність насиченої водяної пари в атмосфері відпалу призводить до встановлення динамічної рівноваги між процесами дегідратації та зворотнього утворення фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O при відпалі в діапазоні 150-250°С. Цей фактор також є визначальним при застосуванні подальших температур 2 стадії від- $\pi a n y \ge 300^{\circ} C$, оскільки за даних умов високою є ймовірність перебігу процесу пірогідролізу. В результаті отримані за температур 300, 350 та 400°С зразки являють собою складні багатофазні системи.



Рисунок 5.4 – МС спектри комерційного β-FeF₃·3H₂O і продуктів його дегідратації в атмосфері продуктів розкладу

Так у випадку зразка 300°С отримуємо композит наступного складу: (18%) HTB-FeF₃·0,33H₂O, (27%) HTB-FeF₃, (10%) г-FeF₃ та (45%) гематиту. Середні розміри OKP фаз із структурою *HTB* не змінюються і становлять 38 нм, а для новоутворених фаз *r*-FeF₃ та α -Fe₂O₃ відповідні значення рівні 24 та 14 нм. Згідно даних месбауерівської спектроскопії (рис. 5.4 та табл. 5.4) наночастинки фази *r*-FeF₃ цього зразка знаходяться в суперпарамагнітному стані. Як було зафіксовано в пп. 4.1.3, для наночастинок розмірами 25 нм характерним є формування магнітовпорядкованого стану. Таким чином, нами встановлено розмірну межу фазового переходу другого роду, яка розділяє два стани даного матеріалу з різними типами магнітного впорядкування. При збільшенні розмірів наночастинок від 24 нм до 25 нм відбувається перехід від суперпарамагнітного до магнітовпорядкованого стану матеріалу. Месбауерівський спектр цього зразка також містить два зееманівських секстета, що формуються резонансними ядрами в структурі гематиту з двома типами ближнього оточення – центральна кристалічна частина (12%) та порушений поверхневий шар (33%) наночастинок.

Таблиця 5.4 – Характеристичні параметри МС спектрів продуктів термоіндукованого стадійного розкладу фази β-FeF₃·3H₂O в атмосфері продуктів розкладу та їх фазова приналежність

Snazov	Фазовий склал	Вм.,	$I_{\rm S}$,	Qs,	$H_{e\phi},$	ω,
эразок	Фазовий склад	%	мм/с	мм/с	ĸЕ	мм/с
вихідний	β-FeF ₃ ·3H ₂ O	100	0,42	0,62	—	0,37
150°C	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O+ <i>HTB</i> -FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	100	0,43	0,59	—	0,48
200°C	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O+ <i>HTB</i> -FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	100	0,43	0,61	—	0,49
250°C	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O+ <i>HTB</i> -FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	100	0,42	0,60	_	0,51
	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O+ <i>HTB</i> -FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	18	0,45	0,69	—	0,30
200°C	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	37	0,47	0,20	_	0,35
300 C	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 1)	12	0,38	-0,23	501	0,42
	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 2)	33	0,34	-0,23	478	0,68
	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O+ <i>HTB</i> -FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	13	0,43	0,69	_	0,32
250°	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	38	0,47	0,14	—	0,34
330 C	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 1)	30	0,36	-0,21	506	0,68
	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 2)	19	0,38	-0,21	479	0,36
	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	10	0,47	0,15	_	0,32
400°C	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 1)	49	0,36	-0,20	508	0,34
400 C	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 2)	35	0,39	-0,21	485	0,68
	α -Fe ₂ O ₃	6	0,37	0,78	—	0,36
	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 1)	59	0,37	-0,21	510	0,31
425°C	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 2)	33	0,37	-0,20	488	0,65
	α -Fe ₂ O ₃	8	0,37	0,73	—	0,28
	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 1)	65	0,37	-0,21	510	0,32
450°C	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 2)	30	0,36	-0,20	490	0,65
	α -Fe ₂ O ₃	5	0,36	0,71	—	0,34
	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 1)	73	0,37	-0,21	512	0,30
500°C	α -Fe ₂ O ₃ (секстет 2)	25	0,34	-0,20	491	0,59
	α -Fe ₂ O ₃	2	0,36	0,65	_	0,20

Для зразка 350°С фіксується прогнозована тенденція до подальшої дегідратації та збільшення інтенсивності процесу пірогідролізу: (13%) *HTB*-FeF₃·0,33H₂O, (26%) *HTB*-FeF₃, (12%) *r*-FeF₃ та (49%) α -Fe₂O₃. При цьому зростає ступінь кристалічності фази α -Fe₂O₃, на що вказують як збільшення розмірів OKP (17 нм) так і перерозподіл інтегральної інтенсивності складових месбауерівського спектру на користь зееманівського секстету, що відповідає об'ємним кристалічним областям наночастинок гематиту.

При зростанні температури відпалу до 400°С в зразку домінує фаза гематиту. Її вміст становить близько 90% при середніх розмірах ОКР 20 нм.

Також у зразку наявні залишки фази *HTB*-FeF₃. За температур відпалу $\geq 425^{\circ}$ C внаслідок завершення перебігу процесу пірогідролізу зразки являють собою монофазний гематит, для якого властивим є подальше зростання ступеня кристалічності структури при зростанні температур відпалу, на що вказують відповідне збільшення розмірів ОКР та зростання процентного вмісту характерного секстету.

Трифториди заліза отримані в потоці аргону. На рис. 5.5 та 5.6, а також у табл. 5.5 та 5.6 приведено результати перехресного порівняльного аналізу зразків отриманих стадійним термічним відпалом в діапазоні температур 150-500°С в потоці аргону методами ХСФА та месбауерівської спектроскопії. При витримці вихідного кристалогідрату за температури 150°С впродовж 2 годин більша частину матеріалу (≈ 91%) не піддається

фазовій трансформації. При цьому утворюється близько 9% суперпарамагнітної фази r-FeF₃ із середнім розміром ОКР 5 нм без формування прогнозованих проміжних фаз із структурою *HTB*. Підвищення температури відпалу до 200°С зумовлює ріст відносного вмісту фази r-FeF₃ до 23-24% з одночасним укрупненням розмірів відповідних ОКР до 9 нм.



Рисунок 5.5 – Дифрактограми зразків отриманих стадійним термічним відпалом в потоці аргону комерційного матеріалу β-FeF₃·3H₂O

Слідів фаз із структурою НТВ в даному зразку також не виявлено.

Застосування 2 стадії відпалу при температурі 250° С приводить до формування складної багатофазної системи: (45%) β-FeF₃·3H₂O, (16%) *HTB*-FeF₃·0,33H₂O, (9%) *HTB*-FeF₃, (30%) *r*-FeF₃. При цьому розміри кристалітів вихідного кристалогідрату зменшуються у два рази (від 53 нм до 27 нм), а

середні розміри ОКР фази *r*-FeF₃ зростають до 11 нм. При підвищенні температури відпалу до 300°С чотирьохфазний склад отриманої системи зберігається за умови перерозподілу процентного вмісту фаз відповідно: (28%) β-FeF₃·3H₂O, (27%) *HTB*-FeF₃·0,33H₂O, (2%) *HTB*-FeF₃, (43%) *r*-FeF₃. Також фіксується подальше укрупнення наночастинок фази *r*-FeF₃ від 11 нм до 13 нм. При цьому середні розміри ОКР фази β-FeF₃·3H₂O та фаз із структурою *HTB* є практично рівними між собою і залишаються незмінними порівняно із попередньою температурою відпалу (≈ 27 нм).

2	x v		Параметри гратки			
Зразок	Фазовий склад	Вміст, %	<i>a</i> , Å	b , Å	<i>c</i> , Å	
вихідний	β-FeF ₃ ·3H ₂ O	100	7,821	7,821	3,871	
150° C	β-FeF ₃ ·3H ₂ O	91	7,845	7,845	3,869	
130 C	r-FeF ₃	9	5,173	метри г <i>b</i> , Å 7,821 7,845 5,173 7,865 5,090 7,840 12,836 5,218 7,837 12,846 5,234 12,791 5,248 12,791 5,248 12,751 5,237 5,218 5,032 5,214 5,028 5,206 5,033	14,206	
200°C	β -FeF ₃ ·3H ₂ O	77	7,865	аметри гр b, Å 7,821 7,845 5,173 7,865 5,090 7,840 12,836 5,218 7,837 12,846 5,234 12,791 5,248 12,751 5,237 5,218 5,032 5,214 5,028 5,206 5,033	3,877	
200 C	<i>r</i> -FeF ₃	23	5,090		14,279	
	β -FeF ₃ ·3H ₂ O	45	7,840	7,840	3,874	
250°C	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	25	7,385	12,836	7,546	
	r-FeF ₃	30	5,218	5,218	13,494	
	β -FeF ₃ ·3H ₂ O	28	7,837	7,837	3,869	
300°C	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	29	7,369	12,846	7,554	
	<i>r</i> -FeF ₃	43	5,234	5,234	13,302	
350°C	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	41	7,399	12,791	7,553	
330 C	r-FeF ₃	59	5,248	5,248	13,337	
400°C	$(HTB-FeF_3)+(HTB-FeF_3\cdot 0,33H_2O)$	40	7,379	12,751	7,543	
400 C	r-FeF ₃	60	5,237	5,237	13,223	
425°C	r-FeF ₃	93	5,218	5,218	13,265	
423 C	α -Fe ₂ O ₃	7	5,032	$ \begin{array}{c cccc} \mathring{A} & & & & & & & & \\ \hline 21 & 7,821 \\ \hline 45 & 7,845 \\ \hline 73 & 5,173 \\ \hline 65 & 7,865 \\ \hline 90 & 5,090 \\ \hline 40 & 7,840 \\ \hline 85 & 12,836 \\ \hline 18 & 5,218 \\ \hline 37 & 7,837 \\ \hline 69 & 12,846 \\ \hline 34 & 5,234 \\ \hline 99 & 12,791 \\ \hline 48 & 5,248 \\ \hline 79 & 12,751 \\ \hline 37 & 5,237 \\ \hline 18 & 5,218 \\ \hline 32 & 5,032 \\ \hline 14 & 5,214 \\ \hline 28 & 5,028 \\ \hline 06 & 5,206 \\ \hline 33 & 5,033 \\ \hline \end{array} $	13,830	
450°C	r-FeF ₃	84	5,214	5,214	13,267	
430 C	α -Fe ₂ O ₃	16	a, Åb, Å $7,821$ $7,821$ $7,845$ $7,845$ $5,173$ $5,173$ $5,173$ $5,173$ $7,865$ $7,865$ $5,090$ $5,090$ $7,840$ $7,840$ $7,840$ $7,840$ $7,385$ $12,836$ $5,218$ $5,218$ $7,369$ $12,846$ $5,234$ $5,234$ $7,399$ $12,791$ $5,248$ $5,237$ $5,218$ $5,218$ $7,379$ $12,751$ $5,218$ $5,218$ $5,032$ $5,032$ $5,214$ $5,214$ $5,028$ $5,028$ $5,033$ $5,033$	13,809		
500°C	<i>r</i> -FeF ₃	85	5,206	5,206	13,289	
300 C	α -Fe ₂ O ₃	15	5,033	5,033	13,778	

Таблиця 5.5 – Результати ХСФА аналізу продуктів термоіндукованого стадійного розкладу фази β-FeF₃·3H₂O в потоці аргону

Застосування 2 стадії відпалу при температурі 350° С призводить до завершення фазової трасформації кристалогідрату β-FeF₃·3H₂O з формуванням двохфазної системи: 40% - HTB-FeF₃·0,33H₂O і 60% - r-FeF₃. Розміри OKP зафіксованих фаз залишаються незмінними. При цьому наночастинки фази *r*-FeF₃ розміром 13 нм залишаються в суперпарамагнітному стані. Для зразка 400° С характерним є подальше обезводнення в результаті видалення

молекул кристалічнозв'язаної води із структури фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O з формуванням 30% метастабільної фази *HTB*-FeF₃. Залишковий вміст кристалогідрату *HTB*-FeF₃·0,33H₂O становить \approx 10%. Вміст *r*-FeF₃ та середні розміри OKP усіх встановлених фаз не змінюються.

Для більш детального встановлення фазового складу цього зразка та умов формування суперпарамагнітного стану фази *r*-FeF₃ було застосовано низькотемпературні месбауерівські дослідження (рис. 5.6, б). Отримані результати підтверджують наявність у складі зразка близько 10% гідратованої фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O, на що вказує характерна дублетна компонента із параметрами $I_S = 0,41$ мм/с та $Q_S = 0,64$ мм/с, яка є присутньою при всіх застосованих температурах кріозйомок.



Рисунок 5.6 – МС спектри β -FeF₃·3H₂O і продуктів його дегідратації в потоці аргону (а) та кріозйомки зразка отриманого відпалом при 400°C (б)

Необхідно відмітити, що для цієї фази температура Нееля становить -144°С (129 К) [190]. Однак, очевидно внаслідок прояву розмірних ефектів, частинки фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O продовжують формувати характерний парамагнітний дублет ($\approx 10\%$) на спектрах отриманих при нижчих температурах 100 К та 88 К. Для основної фази цього зразка *r*-FeF₃ з наночастинками в суперпарамагнітному стані характерним є формування незначної магнітовпорядкованої складової близько 20% та 25% на спектрах відповідно отриманих за температур 150 К та 125 К за рахунок переходу частини цієї фази у магнітовпорядкований стан при заморожуванні теплових осциляцій магнітного моменту монодоменних частинок відповідних розмірів.

Таблиця 5.6 – Параметри МС спектрів продуктів стадійного терморозкладу β-FeF₃·3H₂O в потоці аргону та їх фазова приналежність

Bussow	Фазовий смлал	Вм.,	<i>I</i> _S ,	Qs,	$H_{e\phi},$	ω,
эразок	Фазовий склад	%	мм/с	мм/с	ĸЕ	мм/с
вихідний	β-FeF ₃ ·3H ₂ O	100	0,42	0,62	_	0,37
150 ⁰ C	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O+ <i>HTB</i> -FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	91	0,44	0,60	_	0,46
130 C	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	9	0,45	0,15	_	0,40
200°C	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O+ <i>HTB</i> -FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	76	0,45	0,62	_	0,48
200 C	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	24	0,47	0,15	_	0,40
250°C	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O+ <i>HTB</i> -FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	61	0,45	0,65	—	0,50
230 C	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	39	0,48	0,17	—	0,43
200°C	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O+ <i>HTB</i> -FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	55	0,44	0,63	_	0,55
300 C	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	45	0,48	0,15	—	0,41
250°C	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O+ <i>HTB</i> -FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	40	0,38	0,67	_	0,68
350 C	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	60	0,47	0,14	_	0,50
400 ⁰ C	$(\beta$ -FeF ₃ ·3H ₂ O+ <i>HTB</i> -FeF ₃ ·0,33H ₂ O)	10	0,41	0,64	_	0,70
400 C	$(HTB-FeF_3)+(r-FeF_3)$	90	0,48	0,06	—	0,53
	<i>r</i> -FeF ₃ (секстет 1)	50	0,47	0,01	401	0,40
	<i>r</i> -FeF ₃ (секстет 2)	28	0,50	0,02	376	0,74
425°C	α -Fe ₂ O ₃ (секстет)	8	0,41	-0,10	486	0,46
	α -Fe ₂ O ₃	12	0,39	0,63	—	0,48
	Fe (+2+3)	2	0,47	1,99	—	0,21
	<i>r</i> -FeF ₃ (секстет 1)	51	0,47	0,01	409	0,38
	<i>r</i> -FeF ₃ (секстет 2)	23	0,50	0,02	390	0,71
450°C	α -Fe ₂ O ₃ (секстет)	20	0,38	-0,18	496	0,52
	α -Fe ₂ O ₃	2	0,37	0,79	_	0,25
	Fe (+2+3)	4	0,47	2,05	_	0,21
	<i>r</i> -FeF ₃ (секстет 1)	59	0,43	0,01	411	0,38
	<i>r</i> -FeF ₃ (секстет 2)	13	0,47	0,17	379	0,78
500°C	α -Fe ₂ O ₃ (секстет)	22	0,38	-0,18	500	0,46
	α -Fe ₂ O ₃	1	0,32	0,75	_	0,21
	Fe (+2+3)	5	0,47	2,05	_	0,21

Проведення коректного аналізу для магнітовпорядкованих складових месбауерівських спектрів отриманих при температурах кріозйомки 100 К та 88 К в рамках даного дослідження є утруднене по кількох наступних причи-

нах. Спостерігається суперпозиція зееманівських секстетів від двох фаз *r*-FeF₃ та *HTB*-FeF₃. Для випадку *r*-FeF₃ це зумовлено подальшим заморожуванням теплових осциляцій магнітного моменту монодоменних частинок меншої за розмірами фракції, в результаті формується як магнітовпорядкована так і релаксаційна складова спектрів. Одночасно із цим фіксуємо накладання зееманівської складової від метастабільної фази *HTB*-FeF₃ внаслідок досягнення точки Нееля для цієї структури, яка становить -168°C (105 K) [190], що зумовлює фазовий перехід парамагнітний стан – магнітовпорядкований стан. Таким чином, в результаті складної картини формування магнітовпорядкованих складових цих спектрів проведення адекватної кількісної оцінки процентного вмісту відповідних фаз є неможливим.

Застосування 2 стадії відпалу при 425°С зумовлює кардинальні зміни фазового складу отриманого матеріалу. Зразок повністю дегідратований, причому домінуючою є фаза *r*-FeF₃. Зафіксовано різке зростання середніх розмірів ОКР цієї фази від 13 нм до 25 нм, яке призводить до фазового переходу суперпарамагнетизм – магнітовпорядкований стан з формуванням зееманівських складових на відповідному МС спектрі. Чітко розділяються два зееманівських секстета, які відповідають двом типам ближнього оточення резонансних ядер в структурі *r*-FeF₃ – центральна кристалічна частина (50%) та порушений поверхневий шар (28%) наночастинок. Зафіксовано також зееманівську складову (8%) фази α -Fe₂O₃, середні розміри ОКР якої становлять 14 нм. Отримані результати добре корелюють із даними термогравіметричного аналізу вихідного матеріалу в даній атмосфері, згідно яких саме при 425-450°С спостерігається перебіг процесу пірогідролізу трифториду заліза.

Окрім того, МС спектр містить суперпарамагнітний дублет (12%) від наночастинок гематиту з параметрами $I_{\rm S} = 0,39$ мм/с та $Q_{\rm S} = 0,63$ мм/с. Також необхідно відмітити наявність іонів заліза із ступенем окислення, що приймає проміжні значення між +3 і +2, відносний вміст яких становить 2% і виходить за межі похибки реєстрації. Очевидно, це є свідченням формування зародків фази α -Fe₂O₃ в суперпарамагнітному стані.

Подальше зростання температури 2 стадії відпалу до 450°С та 500°С характеризується незмінним складом отриманих зразків. Фіксується прогнозоване зростання ступеня кристалічності наявних фаз, на що вказують зростання середніх розмірів ОКР обидвох фаз (31 та 18 нм відповідно для *r*-FeF₃ та α -Fe₂O₃). Також на користь цього факту свідчить збільшення інтегральної інтенсивності до 59% зееманівського секстету фази r-FeF₃ з нульовим квадрупольним розщепленням, який відповідає досконалим кристалічним областям наночастинок, та звуження ширин ліній цього секстету. По цій же причині спостерігаємо практично повний перехід суперпарамагнітної фази α-Fe₂O₃ в магнітовпорядкований стан. Слід відмітити, що для цих зразків також характерним є зростання до $\approx 4-5\%$ інтегральної інтенсивності дублетних компонент відповідних месбауерівських спектрів з параметрами $I_{\rm S} = 0,47$ мм/с та $Q_{\rm S} = 2,05$ мм/с, які формуються іонами заліза із ступенем окислення близьким до +2. Найбільш ймовірною причиною цього є формування високодефектних аморфних областей зародкоутворення фази α-Fe₂O₃ у цих зразках внаслідок подальшого повільного перебігу процесів пірогідролізу трифториду заліза, на що власне вказує зафіксоване зростання їх процентного вмісту.

Таким чином, повністю підтверджується висновок (див. розділ 4), щодо заперечення можливості отримання монофазного безводного матеріалу *r*-FeF₃ шляхом дегідратації комерційного мікрокристалічного кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O внаслідок сумісного перебігу процесів остаточної дегідратації та пірогідролізу в діапазоні температур $\approx 425-450^{\circ}$ C.

5.2 Порівняльний аналіз кінцевих продуктів термічного розкладу комерційного мікрокристалічного матеріалу β-FeF₃·3H₂O в різних атмосферах (система *FK*)

Проведені дослідження в пп. 5.1.1-5.1.3 структурно-фазового стану, морфології та магнітної мікроструктури матеріалів отриманих в результаті дегідратації комерційного мікрокристалічного матеріалу β-FeF₃·3H₂O в



різних атмосферах за умови застосування двостадійного термічного відпалу вказують на достатньо складну картину формування кінцевих продуктів.

На рис. 5.7 представлено порівняльний аналіз фазового складу продуктів дегідратації вихідного матеріалу в трьох застосованих атмосферах відпалу, який разом із результатами відповідних термогравіметричних досліджень (див. 4.1.2-4.1.3) дає уявлення стосовно основних причин відсутності на даний час єдиної теорії перебігу процесів термічного розкладу кристалогідратів трифторидів заліза. По-перше, це відсутність чітких температурних меж фазових переходів β -FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O \rightarrow FeF₃ внаслідок їх оборотності за умови наявності молекул H₂O в атмосфері відпалу, що призводить до перекриття відповідних температурних діапазонів їх перебігу та до формування в результаті складних багатофазних композитних кінцевих продуктів (рис. 5.7). При цьому, як свідчать результати термогравіметричних досліджень (див. 4.1.2-4.1.3 та 4.2), на ступінь перекриття визначальний

500

В

вплив чинять наступні фактори: температурний режим дегідратації, тип застосованої атмосфери відпалу (наявність та кількість молекул H₂O) та морфологічні характеристики вихідного кристалогідрату. Згідно результатів отриманих в пп. 4.2, очевидно, саме морфологія кристалогідрату є ключовим фактором, який забезпечує швидкий контрольований транспорт молекул структурної води з об'єму зразка на його поверхню і подальше їх видалення із зони перебігу дегідратаційних фазових трансформацій.

Другою причиною є неконтрольований високоймовірний перебіг процесу пірогідролізу, який знову ж таки спричинений наявністю молекул води в застосованій атмосфері відпалу. Визначальними факторами впливу в цьому випадку також є температурний режим дегідратації та ступінь насичення застосованої атмосфери молекулами H₂O. Однак, ключовим фактором виступає вільний доступ до молекул кисню. Свідченням цьому є уникнення формування паразитної фази гематиту аж до температур < 425°C при застосуванні транспортного інертного газу для форсованого виносу видалених молекул структурної води із зони перебігу дегідратаційних фазових переходів β-FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O \rightarrow FeF₃ (рис. 5.7). В діапазоні 425-450°C спрацьовує температурний фактор внаслідок перекриття ендо- та екзоефектів, що призводить до видалення із структури матеріалу фтороводню з формуванням фази α-Fe₂O₃ та частковим відновленням іонів заліза до ступеня окислення +2. Застосування інертного транспортного газу при дегідратації є ефективним засобом з огляду на отримання безводної модифікації *r*-FeF₃ за умови незначного залишкового вмісту паразитної фази гематиту. При цьому за температур < 250°С має місце поступова пошарова повна дегідратація матеріалу з поширенням вглиб об'єму кристалітів без фіксації проміжних фаз *HTB*-FeF₃·0,33H₂O та *HTB*-FeF₃. Натомість, при відпалі вихідного кристалогідрату на повітрі фазовий перехід β- $FeF_3 \cdot 3H_2O \rightarrow HTB - FeF_3 \cdot 0.33H_2O$ завершується вже при витримці за температури 150°С з формуванням складного багатофазного композиту. Зафіксований екзоефект в околі 330°С є визначальним фактором при застосуванні кисневмісної атмосфери, що зумовлює повні фазові переходи при досягненні 350°С відповідно *r*-FeF₃ $\rightarrow \alpha$ -Fe₂O₃ та *HTB*-FeF₃·0,33H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃ з наступним нарощуванням вмісту фази гематиту при подальшому підвищенні температури внаслідок фазової трансформації *HTB*-FeF₃ $\rightarrow \alpha$ -Fe₂O₃.

Цікавими та оригінальними є результати отримані при застосуванні атмосфери продуктів розкладу, в складі якої впродовж перебігу процесів дегідратації домінуючою стає насичена водяна пара. Встановлено межі температурних діапазонів стабільного існування фаз β -FeF₃·3H₂O ($\leq 145^{\circ}$ C) та *HTB*-FeF₃·0,33H₂O (150-250°C), причому фазовий перехід з трансформацією кристалічної гратки в гексагональну β -FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O відбувається стрибкоподібно у вузькому діапазоні 145-150°С. Це зумовлено забезпеченням VMOB оборотності цього фазового переходу, зокрема надлишковим парціальним тиском водяних парів на межу розділу атмосфера – тверде тіло, що зменшує інтенсивність дегідратаційних процесів порівняно із повітряною атмосферою. При цьому визначальним фактором для здійснення переходу стає температура відпалу. Необхідно також відмітити, що відпал кристалогідрату β-FeF₃·3H₂O в температурному діапазоні 100-145°С призводить до диспергування матеріалу (від 53 нм до 38 нм) внаслідок розшаровування кристалітів вздовж кристалографічної осі [001] по сімейству площин (110) на початковому етапі дегідратації при видаленні молекул структурної води із позицій (2b). Однак, саме наявність насиченої водяної пари в атмосфері відпалу зумовлює зміщення температури початку перебігу процесу пірогідролізу в нижчу сторону (до 300°С) порівняно із повітряною атмосферою (330°C) та стимулює водночас значне зростання інтенсивності цього процесу при подальшому підвищенні температури до 500°С.

З огляду на вимоги, що висуваються до катодних матеріалів ЛДС, нами для подальших електрохімічних тестувань з цієї отриманої системи зразків *FK* було відібрано наступні найбільш перспективні матеріали, основні структурно-морфологічні параметри яких приведено в табл. 5.7.

_	_	-			
Зразок ¹	умови отримання	фазовий склад	Вм., %	<i><d< i="">>, нм</d<></i>	S, м²/г
FK3	вихідний комерційний матеріал	β-FeF ₃ ·3H ₂ O	100	53	_
FK0.33	дегідратація при 150°С (2 год, атмосфера продуктів розкладу)	HTB-FeF ₃ ·0,33H ₂ O	100	38	40
EK250	температура 2 стадії дегідратації 350°С	r-FeF ₃ (CII) ²	60	13	50
FK330	(2 год, в потоці аргону)	HTB-FeF ₃ ·0,33H ₂ O	40	27	30
EKA25	температура 2 стадії дегідратації 425°С	r-FeF ₃ (MB) ³	78	25	25
ΓΛ423	(2 год, в потоці аргону)	α -Fe ₂ O ₃ (MB+CП)	22	14	55
<i>EV</i> 150	безперервний нагрів (5°С/хв) до 450°С	r-FeF ₃ (MB)	82	25	20
ГЛ430	(без витримки, в потоці аргону)	α -Fe ₂ O ₃ (MB+CП)	18	14	30
	безперервний нагрів (5°С/хв) до 600°С	r-FeF ₃ (MB)	40	32	20
<i>Г</i> Л 000	(без витримки, на повітрі)	α -Fe ₂ O ₃ (MB)	60	32	20

Таблиця 5.7 – Фазовий склад та структурно-морфологічні параметри зразків системи *FK* відібраних для подальших тестувань в ЛДС

Примітка.

¹При позначенні зразків системи *FK* у випадку монофазних матеріалів *FK*3 та *FK*0.33 цифра вказує ступінь їх гідратованості, а для композитних матеріалів *FK*350- *FK*600 цифрами позначено кінцеву температуру їх отримання;

²СП – суперпарамагнітний стан; ³МВ –магнітовпорядкований стан.

Зразки *FK*3 та *FK*0.33 є монофазними матеріалами, а серія зразків *FK*350-*FK*450 являє собою нанокомпозити з домінуючою фазою *r*-FeF₃. Зразок *FK*600 також є композитним матеріалом з незначним домінуванням фази гематиту. Для всіх дегідратованих зразків характерним є наявність розвиненої питомої поверхні внаслідок формування макропористої структури при видаленні молекул структурної води з глибинних шарів мікрокристалітів вихідного матеріалу (рис. 5.8, 4.4 та 4.11). Однак при цьому, різні режими дегідратації зумовлюють відмінності в морфології вибраних зразків.

Так у випадку зразків *FK*0.33, *FK*350 та *FK*425, отриманих в результаті відпалу із застосуванням витримки (2 год) при досягненні відповідної заданої кінцевої температури, характерним є формування поверхневої мозаїчної кірки, яка обмежує розміри макропористого агломерата (рис. 5.8). При цьому фіксується утворення каналів виходу водяної пари, що приводить до її розтріскування, яке для кожної температури відпалу має власний своєрідний малюнок. Всередині агломератів встановлено наявність пустот та довільним чином агломерованих нанорозмірних частинок, які, власне, формують макропористу структуру зразків, що загалом вказує на зменшення

об'єму матеріалу підчас відпалу. Для зразків FK450 (рис. 4.11) та FK600 (рис. 4.4) утворення поверхневої мозаїчної кірки не фіксується, що, очевидно, пов'язано з інтенсивною дегідратацією при сталій швидкості зміни температури 5°С/хв до досягнення заданого значення. Агломерати зразка *FK*450 собою представляють просторову мозаїку об'єднаних в результаті спікання нанорозмірних частинок домінуючої фази цього матеріалу *r*-FeF₃. Для зразка *FK*600 характерним є формування агломератів двох типів: щільні агломерати гематиту основним структурним елементом яких є пластинчасті наночастинки квасолеподібної форми та макропористі утворення фази r-FeF₃ із довільним чином агломерованих наночастинок розмірами 30-50 нм. При цьому, морфологія фази *r*-FeF₃ цього композиту є дуже схожою до макропористої структури зразка FK350, в якому фаза *r*-FeF₃ є домінуючою,







Рисунок 5.8 – СЕМ зображення зразків *FK*0.33 (а), *FK*350 (б) і *FK*425 (в)

за виключенням наявності поверхневої мозаїчної кірки. Згідно даних сорбційної порометрії для всіх зразків характерними є порівняно невеликі значення величин питомої площі поверхні ≈ 28-50 м²/г.

5.3 Фториди заліза змішаної валентності (система *S*): кристалічна та магнітна мікроструктура

Зразок, отриманий термічним відпалом за температури 200°С на повітрі, використано в якості прекурсора при сонохімічному синтезі гідратованих фторидів заліза змішаної валентності. На першому етапі шляхом ультразвукової обробки впродовж 1 год при температурі 80°С формувався колоїд прекурсору в оцтовій кислоті (табл. 4.6). Після чого на другому етапі застосовано його упарювання до утворення гелю та подальше висушування останнього при температурі 70-80°С (зразок *S*1). Домінуючою фазою цього матеріалу є Fe₂F₅·7H₂O (рис. 5.9, а). Додаткове введення в склад колоїду 10 мас.% ацетиленової сажі та поверхнево активної речовини за умови збереження інших технологічних умов обробки не впливає суттєвим чином на фазовий склад матеріалу (зразок *S*2) та його структуру (рис. 5.9, б).

Відпал зразка S2 за температури 150°С впродовж 1 год на повітрі (зразок S3) призводить до часткової фазової трансформації матеріалу з формуванням фази Fe₂F₅·2H₂O. Ця фаза є домінуючою в зразку S3, її вміст становить близько 80%. Також в складі зразка фіксується наявність фаз



Рисунок 5.9 – Дифрактограми зразків S1 (а), S2 (б) та S3 (в)

HTB-FeF₃·0,33H₂O та *r*-FeF₃. Аналогічний результат було досягнуто авторами [311], які спостерігали часткову дегідратацію кристалогідрату Fe₂F₅·7H₂O з утворенням фази Fe₂F₅·2H₂O при висушуванні матеріалу за температури 100°C. Механізм дегідратаційного процесу описується наступним чином:

 $Fe_{2}F_{5} \cdot 7H_{2}O \equiv [Fe(H_{2}O)_{6}]^{2+}[FeF_{5}(H_{2}O)]^{2-} \leftrightarrow Fe^{2+}Fe^{3+}F_{5} \cdot 2H_{2}O + 5H_{2}O.$

Більш детальну інформацію стосовно фазового складу зразків синтезованих сонохімічним методом та співвідношення в їх структурі іонів заліза із ступенями окислення +2 та +3 було отримано при застосуванні месбауерівської спектроскопії.

Кристалічна структура фази $Fe_2F_5 \cdot 2H_2O$ формується шарами координаційних октаедрів, що утворені з аніонів кисню та фтору з центральним катіоном заліза. Причому для іонів заліза характерним є пошарове розміщення структурних октаедрів для двох різних ступенів окислення, відповідно +2 та +3. Температура Нееля цього матеріалу рівна -225°C (48 К). При нижчих температурах для цієї фази характерним є феромагнітне впорядкування зумовлене спіновою компен-



Рисунок 5.10 – Месбауерівські спектри зразків *S*1 (а) та *S*3 (б)

сацією іонів заліза з різними ступенями окислення. За кімнатних температур месбауерівський спектр фази Fe₂F₅·2H₂O являє собою суперпозицію кількох дублетних компонент (рис. 5.10, б). Дві дублетні компоненти, із значеннями квадрупольного розщеплення $\approx 2,01$ мм/с однозначно відповідають іонам Fe²⁺, що локалізовані у двох кристалічнонееквівалентних позиціях гратки. Інші дві компоненти формуються іонами Fe³⁺. Співвідношення відносного вмісту іонів Fe²⁺ / Fe³⁺ в структурі матеріалу S3 становить 0,92. Для зразка S1 значення цього параметру рівне 1,83, причому, як показано нами в роботі [27], месбауерівський спектр містить тільки одну дублетну компоненту, що відповідає іонам Fe³⁺.

5.4 Механізми формування дегідратованих форм фторидів заліза FeF₃·nH₂O (n = 0 та 0,33) в процесі термічного відпалу синтезованого гідротермальним методом кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O з ламелярною структурою (система *FG*)

На основі результатів термогравіметричного аналізу процесів дегідратації кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O з ламелярною структурою (див. пп. 4.2) для формування дегідратованих форм фторидів заліза було застосовано наступні умови. Для отримання кристалогідрату *HTB*-FeF₃·0,33H₂O було застосовано термічний відпал в атмосфері аргону при температурі 180^oC впродовж 4 год (зразок *FG*0.33). Для отримання *r*-FeF₃ застосовано термічний відпал вихідного кристалогідрату в потоці аргону (швидкість подачі газу 42·10⁻⁹ м³/с) при температурі 400^oC впродовж 4 год (зразок *FG*0).



Рисунок 5.11 – Дифрактограми зразків FG0.33 (а) та FG0 (б) (точки) та результати їх повнопрофільного аналізу (лінії). Нижче приведено різницеві спектри і теоретичні дифрактограми відповідних фаз

В результаті, згідно даних ХСФА (рис. 5.11), отримано монофазні матеріали: *HTB*-FeF₃·0,33H₂O з структурою гексагональної вольфрамової бронзи (PDF: 76-1262) та трифторид заліза ромбоедричної модифікації *r*-FeF₃ (PDF: 33-0647). Середні розміри ОКР для цих фаз становлять 26 та 24 нм відповідно. Згідно даних МС спектроскопії (рис. 5.12, а) в структурі отриманого *HTB*-FeF₃·0,33H₂O наявний тільки один тип октаедричних позицій локалізації ядер Fe⁵⁷, оскільки МС спектр, згідно [13], формується одиничною дублетною компонентою з параметрами $I_{\rm S} = 0,42$ мм/с та $Q_{\rm S} = 0,59$ мм/с. Відмінне від нуля значення квадрупольного розщеплення вказує на наявність значного градієнта електричного поля на резонансному ядрі, що зумовлено будовою кристалічної гратки. Для випадку зразка *r*-FeF₃ (рис. 5.12, б), як показано нами в [51], месбауерівський спектр є суперпозицією зееманівського секстету та 2 дублетних компонент. Секстет з



Рисунок 5.12 – МС спектри зразків FG0.33 (а) та FG0 (б) (точки) та результати їх апроксимації (лінії)

характеристичними параметрами $I_{\rm S} = 0,46$ мм/с, $Q_{\rm S} = 0,05$ мм/с і $H_{\rm e\varphi} = 399$ кЕ та основна дублетна складова формуються в результаті резонансного поглинання γ -квантів ядрами Fe⁵⁷, що входять до складу наночастинок фази r-FeF₃, які відповідно перебувають у магнітовпорядкованому (72 %) та суперпарамагнітному (25 %) станах.

Варто відзначити, що значення квадрупольного розщеплення для домінуючої дублетної складової ($Q_S = 0,64$ мм/с) відрізняється від результатів роботи [12], де зафіксовано значення $Q_S = 0,12$ мм/с. Близьке до нуля квадрупольне розщеплення добре узгоджується із кристалографічною моделлю структури, згідно з якою ближнє оточення іонів Fe³⁺, сформоване аніонами F⁻, є сферично-симетричним. Очевидно, спостережувані зміни пов'язані із морфологічними особливостями матеріалу, частинки якого володіють вираженою призматичною формою (рис. 5.13, в). Водночас ці блоки є макропористими агломератами наночастинок фази *r*-FeF₃ із середніми розмірами близько 20-30 нм (рис. 5.13, г) [51].

Модель структурних перетворень підчас дегідратації β -FeF₃·3H₂O.

В роботі [13] нами запропонована наступна модель структурних перетворень в процесі дегідратації синтезованого гідротермальним методом кристалогідрату β-FeF₃·3H₂O з характерною ламелярною структурою (рис. 5.14). На початковому етапі відбувається видалення частини молекул H_2O із структурних позицій кристалогідрату (2b), що призводить до часткового розшарування тетрагональних блоків цієї фази вздовж кристалографічної осі [001] по сімейству площин (110) з утворенням призматичних блоків. В результаті фіксується диспергування вихідного матеріалу на даному етапі дегідратації. Подальше видалення молекул кристалічнозв'язаної води із позицій (8g), які формують екваторіальну площину координаційних октаедрів [Fe(H₂O)₂F₂F₄], призводить до трансформації тетрагональної кристалічної гратки кристалогідрату з формуванням структури ізоморфної до гексагональної вольфрамової бронзи β -FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O. В ході цього процесу відбувається формування октаедрів [FeF₆]. Гексагональна структура з характерними каналами, які частково заповнені молекулами H₂O, утворюється в результаті їх об'єднання між собою через 4 спільні вершини.



Рисунок 5.13 – СЕМ зображення зразків FG0.33 (а, б) та FG0 (в, г)

Після завершення процесів трансформації структури в результаті відпалу в інертній атмосфері при температурі 180° C протягом 4 год формуються структурні блоки фази *HTB*-FeF₃·0.33H₂O типу "качана кукурудзи" (рис. 5.13, а). Вони являють собою агломерати частинок, яким притаманна форма шестигранних призм видовжених вздовж кристалографічної осі [001] із шириною бічної грані близько 200 нм. Утворення дрібної зеренної структури (рис. 5.13, б) в даному випадку зумовлено початком наступного етапу дегідратації з видаленням молекул води із структурних позицій (4c) фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O, в результаті чого спостерігається поділ частини шестигранних стержнів на окремі зерна перпендикулярно до їх аксіальної осі згідно запропонованої нами моделі (рис. 5.14). Середні розміри OKP цієї фази становлять близько 26 нм.



Рисунок 5.14 – Модель структурних перетворень при дегідратації кристалогідрату β-FeF₃·3H₂O з ламелярною структурою

При подальшому зростанні температури до 400⁰С має місце перебіг фазового переходу *HTB*-FeF₃·0,33H₂O \rightarrow *r*-FeF₃ з трансформацією кристалічної гратки в ромбоедричну. При цьому відбувається подальше диспергування матеріалу внаслідок руйнування структурних макроблоків фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O типу "качана кукурудзи" шляхом розшарування частинок цієї фази у формі шестигранних призм вздовж кристалографічної осі [001] з утворенням блоків фази *r*-FeF₃ у формі тригранних призм (рис. 5.14). Остан-

ні, як показано вище, є макропористими агломератами наночастинок із середніми розмірами близько 20-30 нм (рис. 5.13, г), і для них характерним є, як і у випадку зразків FK0.33, FK350 та FK425, формування поверхневої мозаїчної кірки, що обмежує розміри макроблоку. В даному випадку розмір первинних наночастинок співмірний із середніми розмірами ОКР фази r-FeF₃ (24 нм). Цей висновок підтверджується результатами месбауерівської спектроскопії, відповідно до яких 25 мас. % матеріалу перебуває в суперпарамагнітному стані, що вказує на наявність частинок із розмірами меншими за 23-24 нм. Висновки щодо диспергації частинок отриманих матеріалів в процесі дегідратації добре узгоджуються з результатами адсорбційної порометрії. Зокрема, для фаз β -FeF₃·3H₂O, *HTB*-FeF₃·0,33H₂O та *r*-FeF₃ величина питомої площі поверхні становить 2, 10 та 50 м²/г, відповідно. Додатковим підтвердженням служить доведена наявність мінорної дублетної складової (відносний вміст близько 3%) у месбауерівському спектрі матеріалу r-FeF₃. Характеристичні параметри цієї складової ($I_{\rm S} = 0,45$ мм/с та $Q_{\rm S} = 2,02$ мм/с) вказують, що вона формується в результаті резонансного поглинання ядрами іонів заліза в стані проміжному між Fe²⁺ та Fe³⁺, що вказує на значну розвинену поверхню зразка.

5.5 Трифториди заліза FeF₃·nH₂O (*n* = 0; 0,33; 3) синтезовані сольвотермальним методом (система *FS*)

Кристалогідрат трифториду заліза FeF₃·3H₂O (зразок *FS3*). Синтезований сольвотермальним методом із застосуванням ПАР (ЦТАБ) зразок *FS3* згідно технологічних умов приведених в пп. 4.3, як встановлено в [26], являє собою β-форму кристалогідрату трифториду заліза із модифікованим нами кристалографічним базисом (див. табл. 4.1). Результати месбауерівської спектроскопії (рис. 5.15, б) також вказують на наявність лише одного типу локалізації резонансних ядер. Єдина дублетна компонента з параметрами $I_{\rm S} = 0,42$ мм/с та $Q_{\rm S} = 0,63$ мм/с відповідає координаційним октаедрам з центральним катіоном Fe³⁺, що формуються різнорідними аніонами O²⁻ та F⁻ за умови присутності кристалічнозв'язаних молекул H_2O в структурі матеріалу. На СЕМ зображеннях зразка *FS3* (рис. 5.16, а) чітко прослідковуються відносно досконалі макроблоки у формі паралелепіпеда із середніми розмірами близько 5 x 5 x 10 мкм, що відповідає тетрагональній кристалічній структурі фази β-FeF₃·3H₂O (просторова група P 4/n S, федорівська група 85).



Рисунок 5.15 – Дифрактограма (а) та месбауерівський спектр (б) синтезованого в присутності ПАР зразка FS3

При цьому, збільшене зображення окремо вибраної бічної грані макроблока (рис. 5.16, б) вказує на її мозаїчну структуру утворену в результаті об'єднання між собою наночастинок із формою близькою до сферичної з розмірами не більше 50 нм. Схожі результати фіксувались авторами [214], які при застосуванні гідротермального синтезу за умови використання ПАР також отримували β-модифікацію фази FeF₃·3H₂O у вигляді тетрагональних блоків мікронних розмірів. В нашому випадку сферична форма наночастинок, які утворюють мозаїчну структуру макроблоків, зумовлена застосуванням ЦТАБ, яка є формоутворюючим агентом. В маточних водних розчинах за умови концентрації ЦТАБ >0,05 г/см³ має місце формування відповідних сферичних міцел з позитивно зарядженою поверхнею, що на етапі поліконденсації катіонів FeF₆³⁻ забезпечує передумови для формування наночастинок сферичної форми. Розміри наночастинок синтезованої нами фази β -FeF₃·3H₂O є співмірними із середніми розмірами OKP цього матеріалу, які рівні 36 нм. Розраховане на основі результатів адсорбційної порометрії азоту значення величини питомої площі поверхні цього зразка, яке становить 18 м²/г, також підтверджує факт формування просторової мозаїчної структури матеріалу як результат агломерації основних наноструктурних елементів – наносфер. Щільна структура макроблоків, очевидно, зумовлена застосуванням нерівноважних умов при синтезі, а саме, високими тисками в реакційному середовищі при випаданні в осад утвореної фази β -FeF₃·3H₂O.



Рисунок 5.16 – СЕМ зображення зразка FS3

Трифторид заліза *r***-FeF₃ (зразок** *FS0***). Застосований двостадійний термічний відпал зразка** *FS3* **в інертній атмосфері за температури 2 стадії 150°С впродовж 12 год (див. пп. 4.3) призводить, на відміну від випадку використання гідротермального методу, де фіксувалось утворення фази** *HTB***-FeF₃·0,33H₂O, до безпосереднього формування безводної фази** *r***-FeF₃ ромбоедричної модифікації. Про це свідчить фіксація на дифрактограмі отриманого матеріалу (рис. 5.17, а) чітко виражених сильно уширених основних рефлексів цієї фази. При цьому характерним є наявність значної аморфної складової в зразку. Застосування запропонованих нами умов синтезу [26], згідно аналізу літературних джерел (див. пп. 1.3 та [19]), дозволило отримати максимально дисперговану фазу** *r***-FeF₃ з наночастинками розміром близько 6 нм. Зафіксоване значення питомої площі поверхні цього матеріалу становить 50 м²/г. Однак, при цьому в області кутів 2\theta = 22,7-28,1^0 також фіксуються незначні сліди рефлексів (200) та (111) кристалогідрату β-FeF₃·3H₂O.**

Аналіз відповідного МС спектру (рис. 5.17, а) також підтверджує наявність двох дублетних компонент, які формуються резонансними ядрами заліза. Присутня незначна суперпарамагнітна дублетна складова (10 %) з близьким до нуля значенням квадрупольного розщеплення $Q_{\rm S} = 0,17$ мм/с та ізомерним зсувом $I_{\rm S} = 0,42$ мм/с, яка є характерна для досконалих кристалітів безводних форм трифториду заліза, що відповідає в даному випадку центральним ядрам наночастинок фази *r*-FeF₃. Друга дублетна компонента (90 %) із характеристичними параметрами $I_{\rm S} = 0,43$ мм/с та $Q_{\rm S} = 0,57$ мм/с, очевидно, формується як від залишків гідратованої фази так і від високодефектних приповерхневих шарів наночастинок фази *r*-FeF₃, для яких притаманним є виникнення градієнта електричного поля на резонансних ядрах Fe⁵⁷ внаслідок структурної деформації координаційних октаедрів. Коректне розділення вкладу цих складових в даному випадку не представляється можливим.



Рисунок 5.17 – Дифрактограми та месбауерівські спектри дегідратованих в атмосфері аргону за температур 150°С (а) і 180°С (зразок *FS*0) (б) матеріалів впродовж 12 год шляхом двостадійного термічного відпалу

Відсутність на дифрактограмі слідів основних рефлексів проміжної фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O із структурою гексагональної вольфрамової бронзи, очевидно, пов'язана із наявністю в складі зразка *FS*3 залишкових молекул ЦТАБ. За температури відпалу 150°C відбувається їх розклад, який супроводжується аморфізацією вихідного матеріалу із збільшенням величини його питомої площі поверхні від 18 м²/г до 50 м²/г, що створює передумови для перебігу прямого фазового переходу β -FeF₃·3H₂O \rightarrow *r*-FeF₃. Однак, при цьому значна частина видалених молекул H₂O одразу сорбується розвиненою поверхнею наночастинок кінцевого продукту. Запропонований механізм дегідратації в цьому випадку добре узгоджуються із встановленим уширенням лінії до 0,41 мм/с основної дублетної компоненти MC спектру даного зразка.



Рисунок 5.18 – СЕМ зображення зразка FSO

Для забезпечення повноти видалення молекул структурної води при дегідратації кристалогідрату FS3 нами також було застосовано відпал при вищій температурі 2 стадії 180°С за інших рівних умов (див. пп. 4.3). Дифрактограма дегідратованого матеріалу (зразок FS0) є практично ідентичною до випадку зразка отриманого при 150°С (рис. 5.17, б). Для зразка FSO також характерним є наявність значної аморфної складової на фоні якої спостерігаються чітко виражені уширені основні рефлекси кристалічної фази г-FeF₃. Зростання температури відпалу зумовлює збільшення середніх розмірів ОКР цієї фази, які в даному випадку становлять близько 8 нм, на що вказує зафіксоване незначне звуження ширин ліній основних рефлексів. При цьому, слідів інших фаз не фіксується. Для відповідного месбауерівського спектру характерним є перерозподіл інтегральних інтенсивностей двох зареєстрованих для попередньої температури відпалу дублетних компонент в сторону збільшення суперпарамагнітної складової ($I_{\rm S} = 0,47$ мм/с та $Q_{\rm S} = 0,20$ мм/с), яка формується кристалічно досконалими центральними областями наночастинок фази r-FeF₃ (рис. 5.17, б), до 24 %. На користь більш ефективного видалення молекул H₂O зі складу досліджуваного зразка FSO свідчить також зростання величини питомої площі поверхні цього матеріалу до 70 м²/г. На отриманих СЕМ зображеннях зразка *FS*0 чітко спостерігається збереження середніх лінійних розмірів тетрагональних макроблоків в ході дегідратаційних процесів за умови зменшення ступеня їх щільності порівняно із вихідним зразком при збереженні загальної форми (рис. 5.18, a, б).

Зафіксовані тенденції до укрупнення та спікання наночастинок фази *r*-FeF₃ при зростанні температури відпалу від 150°С до 180°С, з огляду на досягнення однієї із основних цілей наших досліджень – формування наноструктурованого стану, вказують на недоцільність подальшого підвищення цього технологічного параметру для гарантованого видалення можливих залишків молекул H_2O та груп OH⁻ зі складу матеріалу.

Одностадійний термічний відпал свіжоосадженого кристалогідрату FeF₃·3H₂O в потоці аргону. Для з'ясування можливості отримання кристалогідрату *HTB*-FeF₃·0,33H₂O шляхом дегідратації фази β -FeF₃·3H₂O синтезованої сольвотермальним методом було застосовано термічний відпал осадженого декантованого матеріалу без стадії попереднього висушування за температури 180°C (див. пп. 4.3). При цьому досліджувався вплив тривалості відпалу (6, 12 та 18 год) на фазовий склад і морфологію кінцевих продуктів.

Згідно з результатами ХСФА (рис. 5.19) в жодному із зразків не зафіксовано формування фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O. Натомість, основною фазою усіх трьох отриманих матеріалів є *r*-FeF₃ за умови наявності аморфної складової. Тільки у випадку зразка відпаленого впродовж 6 год (рис. 5.19, в) на дифрактограмі присутні незначні сліди основних найбільш інтенсивних рефлексів (200) та (111) фази β-FeF₃·3H₂O в області кутів $2\theta = 22,7-28,1^{0}$. Середній розмір OKP фази *r*-FeF₃ цього матеріалу рівний \approx 9 нм. Збільшення тривалості відпалу супроводжується укрупненням розмірів OKP: для зразка відпаленого впродовж 12 год – до 12 нм, а для тривалості відпалу 18 год – 13 нм.

Для всіх матеріалів цієї серії месбауерівські спектри є суперпозицією двох дублетних складових (рис. 5.19). Домінуючий дублет із характеристичними параметрами $Q_{\rm S} = 0,19$ мм/с та $I_{\rm S} = 0,46$ мм/с відповідає наночастин-

кам фази *r*-FeF₃ в суперпарамагнітному стані. Інтегральна інтенсивність його зростає від 50% до 55% із збільшенням тривалості відпалу від 6 до 18 год. При цьому, зафіксоване уширення ліній даної складової спектрів до 0,52 мм/с залишається практично незмінним із ростом тривалості відпалу і свідчить про наявний значний розподіл величини квадрупольного розщеплення для цієї фази внаслідок розмірної дисперсії відповідних систем наночастинок.



Рисунок 5.19 – Дифрактограми та МС спектри дегідратованого впродовж 18 (а), 12 (б) і 6 (в) год в аргоні при 180°С осадженого FeF₃·3H₂O

Мінорна дублетна компонента спектрів із параметрами $Q_{\rm S} = 0,69$ мм/с та $I_{\rm S} = 0,43$ мм/с вказує на залишковий вміст молекул H₂O або ж груп OH⁻. Зафіксоване при цьому збільшення ширин ліній цієї складової при зростанні тривалості відпалу від 0,38 мм/с до 0,45 мм/с вказує на формування нових кристалічно нееквівалентних станів іонів заліза у відповідних матеріалах. Основними причинами цього є, очевидно, значна аморфізація вихідного матеріалу в процесі відпалу і, як наслідок, висока реакційна здатність матеріалів із розвиненою питомою поверхнею до адсорбції груп OH⁻.

Факт наявності сильно розвиненої питомої поверхні в цих зразках підтверджується прямими вимірюваннями цього параметру методом ізотермічної адсорбції азоту. Відповідно, для тривалості відпалу 6, 12 та 18 год величина питомої площі поверхні становить 65, 62 та 60 м²/г. Як бачимо, зростання часу відпалу призводить до спікання наночастинок в матеріалах між собою, що добре корелює із зафіксованим зростанням при цьому відповідних розмірів ОКР. Також необхідно відмітити, що у випадку зразка *FS*0, при синтезі якого було застосовано проміжну стадію висушування за температури 100°С за інших рівних умов, характерним є більше значення питомої площі поверхні (70 м²/г) порівняно із відповідним зразком (тривалість відпалу 12 год) даної серії та менше значення середніх розмірів ОКР \approx 8 нм ніж для всіх зразків цієї серії.

Основна форма макроблоків отриманих матеріалів, як і для зразків FS3 та FS0, є призматичні тетрагони мікронних розмірів (рис. 5.20). Характерною також є наявність щільних мозаїчних кірок на їх бічних поверхнях, які являють собою об'єднання наночастинок із формою близькою до сферичної з розмірами 50-100 нм. Форма та розміри блоків є незалежними від тривалості відпалу. При цьому, із зростанням часу відпалу внаслідок спікання наночастинок між собою







Рисунок 5.20 – СЕМ зображення відпаленого при температурі 180°С впродовж 18 (а), 12 (б) та 6 (в) год свіжосадженого FeF₃·3H₂O

фіксується утворення монотонної суцільної поверхні їх бічних граней для зразка відпаленого впродовж 18 год з появою характерних макротріщин в результаті формування каналів виходу водяної пари із їх внутрішніх об'ємних областей. Кристалогідрат FeF₃·0,33H₂O (зразок *FS*0.33). Для отримання кристалогідрату *HTB*-FeF₃·0.33H₂O умови сольвотермального синтезу було модифіковано шляхом введення ще одного додаткового етапу (див. пп. 4.3) для повного видалення молекул ПАР із складу синтезованого продукту. Після декантації свіжоосадженого кристалогідрату β-FeF₃·3H₂O було застосовано його старіння в етанолі (у мас.співвідн. 1:10 відповідно) впродовж 24 год. В подальшому, після декантації осаду, проводився термічний відпал останнього в аргоновій атмосфері за температур 150°C та 250°C впродовж 4 год.



Рисунок 5.21 – Дифрактограми та месбауерівський спектр дегідратованого в атмосфері аргону при температурах 150°С (а) та 250°С (б) впродовж 12 год додатково відмитого від молекул ПАР кристалогідрату FeF₃·3H₂O

В результаті, згідно з даними ХСФА (рис. 5.21), обидва отримані матеріали є практично монофазними *HTB*-FeF₃·0,33H₂O. Для зразка отриманого при відпалі за температури 150°C характерним є лише залишкові сліди окремих рефлексів фази β-FeF₃·3H₂O ((101), (400) та (420)). Середні розміри ОКР фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O становлять відповідно 12 та 15 нм для температур відпалу 150°C та 250°C. В даному випадку, як і при застосуванні атмосфери продуктів розкладу (див. пп. 5.1.2), ми також фіксуємо широкий діапазон стабільного існування фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O порівняно із дегідратацією фази β-FeF₃·3H₂O із залишковим вмістом молекул ЦТАБ. МС спектр матеріалу отриманого за температури 250°C (зразок *FS*0.33) містить єдину дублетну складову характеристичні параметри якої $Q_{\rm S} = 0,55$ мм/с та $I_{\rm S} = 0,43$ мм/с є
типовими для гідратованих фаз трифториду заліза (рис. 5.21, б). При цьому, фіксується досить значне уширення резонансних ліній до 0,58 мм/с, що вказує на формування ряду кристалічно нееквівалентних станів іонів заліза в структурі цієї фази внаслідок високого ступеня дисперсності матеріалу.



Рисунок 5.22 – СЕМ зображення зразка *FS*0.33

Це підтверджується результатами адсорбційної порометрії, згідно з якими величина питомої площі поверхні цього матеріалу становить 65 м²/г. Мікроскопічні зображення поверхні зразка *FS*0.33 (рис. 5.22) також свідчать про значне руйнування тетрагональних макроблоків вихідної фази β -FeF₃·3H₂O з формуванням при цьому дрібної зеренної структури аналогічно, як і для випадку зразка *FG*0.33 (рис. 5.13, а, б). Однак, розміри зерна в даному випадку є на порядок більшими (1-2 мкм), а самі зерна є агломератами окремих частинок неправильної форми із середніми розмірами 50-100 нм.

5.6 Нанокомпозити FeF₃·nH₂O (n = 0; 0,33; 3)/С

Одним із головних недоліків трифторидів заліза при їх застосуванні в ролі основи катодної композиції ЛДС є їх низька електропровідність, в результаті чого не забезпечується ефективний електронний транспорт в зону перебігу струмотворчих реакцій. Найбільш перспективним напрямком для оптимізації кінетики процесів переносу заряду в таких матеріалах є формування на їх основі наноструктурованих катодних композицій з використанням високопровідних добавок, що, прогнозовано, дозволить суттєво зменшити значення довжин електронного та іонного пробігу в межах окремого нанокристаліту базової фази трифториду заліза.

5.6.1 Вплив ультразвукового диспергування на структуру та морфологію трифторидів заліза системи *FG* в процесі формування нанокомпозитів FeF₃·*n*H₂O (n = 0; 0,33; 3)/C

На підготовчому етапі нами попередньо досліджувався вплив ультразвукового опромінення на структурно-фазовий стан та морфологічні характеристики базових матеріалів системи *FG*. Встановлено, що ультразвукове диспергування зразків *FG*0, *FG*0.33 та *FG*3 впродовж 10 год в дисперсійному середовищі ацетону не призводить до зміни їх фазового складу (рис. 5.23, табл. 5.8). Необхідно також відмітити відсутність впливу ультразвукової обробки на параметри сталих граток кристалічної структури базових матеріалів (табл. 5.8) та збереження для фази β-FeF₃·3H₂O текстури типу переважаючої орієнтації частинок пластинчатої форми з площиною зрізу (100), яка присутня у вихідному матеріалі. Однак, при цьому має місце формування додаткових аморфних складових в цих матеріалах, на що вказує наявність відповідних гало на їх дифрактограмах в діапазоні кутів 2*θ* = 16-28° (рис. 5.23, зразки *FG*0U, *FG*0.33U та *FG*3U).

		FG3			FG0.33			FG0	
	<i>D</i> , нм	<i>a, c,</i>	S, m ² /Γ	<i>D</i> , нм	a, b, c, Å	<i>S</i> , м ² /г	<i>D</i> , нм	<i>a, c,</i> Å	<i>S</i> , m ² /Γ
FG	42	a=7,8240 c=3,8695	2	26	a=7,3999 b=12,7356 c=7,5104	10	24	a=5,2298 c=13,2493	50
FGU	27	<i>a</i> =7,8238 <i>c</i> =3,8698	5	31	<i>a</i> =7,3992 <i>b</i> =12,7351 <i>c</i> =7,5109	16	23	<i>a</i> =5,2287 <i>c</i> =13,2501	51
FG/C	23	<i>a</i> =7,8241 <i>c</i> =3,8693	14	39	<i>a</i> =7,3995 <i>b</i> =12,7359 <i>c</i> =7,5111	23	22	<i>a</i> =5,2291 <i>c</i> =13,2497	51

Таблиця 5.8 – Структурно-морфологічні параметри зразків системи *FG* та нанокомпозитів на їх основі

Також зафіксовано зміни розмірів ОКР зразків FG0U, FG0.33U та FG3U, які, як встановлено нами в [14], мають різні тенденції. Уширення ліній основних рефлексів фази β-FeF₃·3H₂O у випадку зразка FG3U відповідає зменшенню середніх розмірів ОКР до 27 нм (табл. 5.8). Для зразка FG0.33U спостерігається кардинально протилежна тенденція до збільшення середніх розмірів ОКР з 26 до 31 нм. Найбільш ймовірно, що це пов'язано із зміщенням центру ваги дисперсійної кривої розподілу частинок фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O за розмірами в сторону більших значень внаслідок переходу найдрібніших фракцій цього матеріалу в аморфний стан при диспергуванні. Практично повну відсутність впливу ультразвукової обробки на структурно- морфологічні характеристики кінцевого продукту спостерігаємо у випадку зразка FGOU (табл. 5.8). Зафіксовано незначне зменшення на 1 нм середніх розмірів ОКР фази r-FeF₃, що знаходиться в межах похибки визна-



Рисунок 5.23 – Дифрактограми зразків FG3 (а), FG0.33 (б) і FG0 (в) до та після ультразвукового диспергування і відповідних нанокомпозитів

чення цього параметру. При цьому величина питомої площі поверхні також є практично незмінною. Отриманий результат, очевидно, знаходить своє пояснення зважаючи на відсутність гідратованих молекул H_2O в структурі фази *r*-FeF₃, для яких характерним є формування значно слабших хімічних зв'язків порівняно з іонними ланцюжками Fe–F.

При формуванні нанокомпозитів на основі зразків *FG*0U, *FG*0.33U та *FG*3U до складу відповідних колоїдів додатково вводилась ацетиленова сажа у масовому співвідношенні 1:4. Для отриманих зразків *FG*0/C, *FG*0.33/C та *FG*3/C характерним є збереження всіх основних зафіксованих тенденцій у випадку базових матеріалів за умови наявності додаткового гало на відповідних дифрактограмах від ацетиленової сажі, яка перебуває в аморфному стані (рис. 5.23). Фіксується подальше зменшення середніх розмірів ОКР β -FeF₃·3H₂O для нанокомпозиту *FG*3/C до 23 нм. Зростають до 39 нм середні розміри ОКР базової фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O композиту *FG*0.33/C. Зразок *FG*0/C і надалі демонструє найбільшу стійкість до впливу ультразвукового опромінення – значення всіх зафіксованих основних структурно-морфологічних параметрів є практично незмінними (табл. 5.8).

Виявлені тенденції щодо диспергування базових фаз нанокомпозитів під дією ультразвукового опромінення підтверджуються результатами досліджень методом адсорбційної порометрії. Для зразка *FG*3U зафіксовано незначне збільшення величини питомої площі поверхні від 2 до 5 м²/г. При формуванні нанокомпозитів значення питомої площі поверхні можна теоретично оцінити за формулою $S_{\text{HKnит}} = \alpha_1 \cdot S_6 + \alpha_2 \cdot S_{\text{AC}}$, де α_1 і α_2 – масові коефіцієнти, S_6 – питома площа поверхні базового матеріалу, S_{AC} – питома площа поверхні ацетиленової сажі. У випадку нанокомпозиту *FG*3/C ($S_{\text{AC}} = 45 \text{ m}^2/\text{г}$; $\alpha_1 = 0,8$; $\alpha_2 = 0,2$) розраховане значення питомої площі поверхні дорівнює 13 м²/г, що практично збігається з експериментально отриманим значенням – 14 м²/г. Для зразка *FG*0.33U також спостерігаємо зростання цього параметру в процесі ультразвукової обробки від 10 до 16 м²/г, а для нанокомпозиту *FG*0.33/C – до 23 м²/г. Це підтверджує висловлену вище гіпотезу щодо формування чітко розділених двох фракцій фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O – аморфна складова, яка не ідентифікується методом ХСФА і вміст якої зростає під впливом ультразвуку, та відносно досконала кристалічна складова, для якої, власне, і фіксується збільшення розмірів OKP.

Застосування методу МС спектроскопії дозволяє більш детально прослідкувати вплив ультразвукового опромінення. Для зразка FG3U та нанокомпозиту FG3/C MC спектр являє собою єдину дублетну компоненту із параметгідратованих фаз трифториду рами заліза $I_{\rm S} = 0,42$ мм/с та $Q_{\rm S} = 0,61$ мм/с (рис. 5.24, а). При цьому фіксується уширення ліній дублету, яке вказує на формування ряду кристалічно нееквівалентних позицій в структурі фази β-FeF₃·3H₂O, що є притаманним для продиспергування при **утворенні** цесу високодефектних поверхневих областей.



Рисунок 5.24 – МС спектри зразків FG3, FG0.33 (а) і FG0 (б) до та після ультразвукового диспергування і відповідних нанокомпозитів

У випадку зразків *FG*0.33U та *FG*0.33/C ситуація є схожою, параметри домінуючого дублету при цьому становлять $I_{\rm S} = 0,42$ мм/с та $Q_{\rm S} = 0,59$ мм/с. Однак, характерним є також формування додаткової незначної (11%) дублетної компоненти з параметрами $I_{\rm S} = 0,43$ мм/с та $Q_{\rm S} = 1,49$ мм/с, яка відповідає аморфній складовій фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O.

Найбільш інформативними результати МС спектроскопії являються у випадку зразка *FG*0U. Спостерігається значне зменшення магнітовпорядкованої складової матеріалу із 72 до 43 % (рис. 5.24, б) та відповідно ріст суперпарамагнітного дублету до 55% порівняно із вихідним зразком FG0, що розмірним зумовлено ефектом. Встановлений результат однозначно підтверджує висновки ХСФА аналізу та вказує на їх достовірність щодо виявленого незначного зменшення в результаті ультразвукового диспергування середніх розмірів ОКР фази *r*-FeF₃ від 24 нм до 23 нм для зразка *FG*0U та до 22 нм у випадку формування нанокомпозиту FG0/C, яке знаходиться в межах похибки визначення цього параметру (згідно методики ХСФА). В даному випадку нами фіксується достатньо чітка розмірна межа 23-24 нм, яка розділяє два стани фази r-FeF₃ з різними типами магнітного впорядкування – суперпарамагнетизм при розмірах наночастинок < 23-24 нм, зумовлений їх монодоменною будовою і, як результат, наявними тепловими осциляціями магнітного моменту, та магнітовпорядкований стан за умови відносно великих кристалітів > 23-24 нм, які формують зееманівську складову.

На перебіг процесу диспергування також вказує зростання ширини резонансних ліній суперпарамагнітного дублету цього зразка та зееманівського секстету за умови зменшення величини ефективного магнітного поля останнього від 399 до 373 кЕ, що свідчить про утворення під дією ультразвуку значного вмісту високодефектних поверхневих областей наночастинок матеріалу. Підтвердженням формування значної розвиненої питомої поверхні досліджуваних зразків є також наявність додаткової ($\approx 2\%$) дублетної компоненти з параметрами $I_{\rm S} = 0,51$ мм/с та $Q_{\rm S} = 1,89$ мм/с на спектрах зразків *FG*0, *FG*0U та *FG*0U/C, яка відповідає іонам заліза із ступенем окислення проміжним між +2 i +3.

Найбільш ілюстративним свідченням щодо перебігу процесів диспергування зразків системи *FG* внаслідок ультразвукової обробки є прямі зображення їх поверхні (рис. 5.25). Добре прослідковується часткове руйнування структурних макроблоків типу тетрагональних призм та макроблоків типу «качана кукурудзи» для зразків *FG*3U та *FG*0.33U відповідно (рис. 5.25, б та д). При цьому, для фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O характерним є збереження морфології окремо вибраних макроблоків, що добре ілюструє мікрофотографія відповідного нанокомпозиту *FG*0.33/С (рис. 5.25, е).



Рис. 5.25. СЕМ зображення зразків *FG*3 (а), *FG*3U (б), *FG*3/C (в), *FG*0.33 (г), *FG*0.33U (д), *FG*0.33/C (е), *FG*0 (є), *FG*0U (ж), *FG*0/C (з)

Зображення поверхні зразків *FG*0, *FG*0U та *FG*0/C (рис. 5.25, ϵ , ж, з) повністю підтверджують результати ХСФА аналізу щодо відсутності значного видимого впливу ультразвуку на морфологічні характеристики фази *r*-FeF₃. Однак, при цьому фіксується незначне руйнування характерної поверхневої «кірки» шляхом її відлущування, під якою знаходяться агломеровані наночастинки фази *r*-FeF₃ із середніми розмірами близько 20-25 нм.

В даному випадку розмір спостережуваних частинок є співмірним із середніми розмірами ОКР цієї фази, що добре узгоджується із результатами МС спектроскопії щодо фіксації 55 % вмісту складової матеріалу в суперпарамагнітному стані. Також необхідно відмітити ефективність застосованого способу формування нанокомпозитів, який забезпечує достатньо рівномірне покриття структурних макроблоків базових фаз струмопровідним агентом.

5.6.2 Нанокомпозити FeF₃·nH₂O (n = 0; 0,33; 3)/C сформовані на основі трифторидів заліза системи *FS*

Для нанокомпозитів на основі зразків системи FS, аналогічно як і у випадку системи FG, характерним є збереження монофазного складу базових матеріалів з формуванням на відповідних дифрактограмах додаткового аморфного гало в діапазоні кутів $2\theta = 17-27^{\circ}$ (рис. 5.26), що відповідає ацетиленовій сажі та наночастинкам основної фази в аморфному стані. При цьому, проведення коректної кількісної оцінки їх розділених вкладів в рамках методу ХСФА є неможливим. Застосування методу МС спектроскопії не покращує ситуацію. Зокрема, для зразка FS3 характеристичні параметри єдиної дублетної компоненти спектру (рис. 5.27) є повністю ідентичними як і для випадку відповідного нанокомпозиту FS3/C і вказують на гідратовану фазу трифторида заліза. Фіксується лише звуження ширин резонансних ліній від 0,38 мм/с до 0,29 мм/с при формуванні нанокомпозиту, що зумовлено зменшенням впливу розмірного ефекту та вказує на ріст ступеня кристалічної досконалості частинок фази β-FeF₃·3H₂O. Це також підтверджується збільшенням середніх розмірів ОКР цієї фази від 36 нм до 42 нм після ультразвукового опромінення та зменшенням величини питомої площі поверхні утвореного нанокомпозиту FS3/C від 18 м²/г до 8 м²/г, що не дозволяє припускати формування двофракційних систем як у випадку зразків FG0.33U та FG0.33/С. Таким чином, нами встановлено факт часткової відбудови кристалічної гратки β-FeF₃·3H₂O на противагу прогнозованому диспергуванню матеріалу.

Дана ситуація, очевидно, зумовлюється залишковим вмістом молекул ЦТАБ в складі зразка *FS3*. Можна припустити, що в процесі ультразвукового опромінення в дисперсійному середовищі ацетону має місце видалення цих молекул з поверхні кристалітів фази β -FeF₃·3H₂O, що створює передумови до швидкого нарощування кристалітів в областях відриву за рахунок аморфізованої складової.

При формуванні нанокомпозиту *FS*0.33/С зафіксовано повну відсутність впливу ультразвуку на базову фазу *HTB*-FeF₃·0,33H₂O, що є проявом структурної стабільності зразка *FS*0.33 в досить широкому діапазоні температур відпалу 150-250°С. Середні розміри OKP фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O в нанокомпозиті залишаються рівними 15 нм. При цьому величина питомої площі поверхні нанокомпозиту *FS*0.33/С становить 64 м²/г (для вихідного зразка *FS*0.33 – 65 м²/г). Відмінністю зразка *FS*0.33/С є поя-



Рисунок 5.26 – Дифрактограми зразків FS3, FS0.33 і FS0 та нанокомпозитів на їх основі

ва на дифрактограмі сильного аморфного гало в діапазоні кутів $2\theta = 20-27^{\circ}$ (рис. 5.26, б), яке очевидно відповідає частинками ацетиленової сажі. Месбауерівські спектри композиту і базової фази є ідентичні (рис. 5.27).

При формуванні нанокомпозиту FS0/С зафіксовано практично повну аморфізацію кристалічної структури фази r-FeF₃ (рис. 5.26, в) з появою натомість незначних слідів основних рефлексів фази β-FeF₃·3H₂O. Найбільш ймовірною причиною цього може бути частковий перебіг фазового переходу *г*-FeF₃ $\rightarrow \beta$ -FeF₃·3H₂O за умови наявності залишкових молекул H₂O або ж груп ОН в складі вихідного зразка. Результати МС досліджень нанокомпозиту FS0/С (рис. 5.27) підтверджують зменшення вмісту фази r-FeF₃ до 10% (віддублетна компонента **i**3



Рисунок 5.27 – МС спектри зразків системи *FS* та відповідних нанокомпозитів на їх основі

повідна дублетна компонента із параметрами $I_{\rm S} = 0,47$ мм/с та $Q_{\rm S} = 0,20$ мм/с). При цьому ріст величини інтегральної інтенсивності домінуючого дублету вказує на можливе формування незначної кількості фази β -FeF₃·3H₂O та зростання вмісту в нанокомпозиті дефектної складової фази *r*-FeF₃. Це також підтверджується зафіксованим уширенням резонансних ліній домінуючої складової. Однак, величини питомої площі поверхні базового зразка та відповідного нанокомпозиту *FS*0/C є практично рівними між собою і становлять $\approx 69-70$ м²/г.

Аналіз СЕМ зображень поверхні сформованих нанокомпозитів (рис. 5.28) свідчить, що ультразвукове опромінення, застосоване в даному випадку, не призводить до руйнування структурних макроблоків тетрагональної форми як це мало місце для системи *FG*. Спостерігається ситуація, яка є характерною для перебігу процесу шліфування. При цьому визначальним фактором прогнозовано є тип кристалічної структури матеріалу.

Так у випадку зразка *FS3/C* (рис. 5.28, а, б) фіксуємо формування нових граней, що відповідають площинам (110) тетрагональної структури.



Рисунок 5.28 – СЕМ зображення нанокомпозитів *FS3/*С (а, б), *FS*0.33/С (в, г) та *FS*0/С (д, е)

Необхідно відмітити, що саме по цих площинах спостерігалось розшаровування кристалітів фази β -FeF₃·3H₂O з ламелярною структурою при дегідратації. Натомість для нанокомпозиту *FS*0/C характерним є зшліфовування всіх бічних граней тетрагонів (рис. 5.28, д, е). у випадку зразка FS0.33/C (рис. 5.28, в, г) ультразвукове опромінення спричиняє облущування дрібної зеренної структури на поверхнях граней та часткове їх руйнування, що є аналогічним до ситуації у випадку зразка *FG*0.33U для макроблоків типу «качана кукурудзи». Таким чином, можна стверджувати, що морфологія вихідного кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O є одним із визначальних факторів структурної стабільності кінцевих продуктів як у випадку отримання дегідратованих форм так і при формуванні нанокомпозитів на їх основі.

5.6.3 Електропровідні властивості композитних наноструктурованих матеріалів FeF₃·*n*H₂O (*n* = 0; 0,33; 3)/C

Для встановлення ефективності запропонованої нами технології формування нанокомпозитів FeF₃·nH₂O (n = 0; 0,33; 3)/C щодо оптимізації механізмів електронного транспорту внаслідок використання струмопро-

відного агенту (ацетиленова сажа) було застосовано метод імпедансної спектроскопії. Апроксимація залежностей $\sigma(\omega)$ базових матеріалів здійснювалась на основі рівняння Джоншера [312] (похибка визначення параметрів апроксимації не перевищує ±5% від їх значень):

$$\sigma(\omega) = \sigma_{\rm ds}[1 + (\omega/\omega_{\rm h})^{s}] \tag{5.1}$$

де σ_{ds} – провідність в режимі постійного струму; ω_h – частота перескоків носіїв заряду; *s* – показник, який є мірою міжчастинкової взаємодії (0< *s* <1). Він характеризує відхилення системи від властивостей, передбачених моделлю Дебая. Застосування цього підходу передбачає механізми переносу заряду зумовлені недебаївською релаксацією в твердих тілах – генераційнорекомбінаційні процеси за участю локалізованих станів в забороненій зоні, контрольовані фононами стрибки електронів або іонів в невпорядкованому потенціальному полі, поляризаційні ефекти.

Система FG. Отримані експериментальні частотні залежності провідності $\sigma(\omega)$ зразків системи FG до (суцільні маркери) та після (напівзатоновані) ультразвукового опромінення (рис. 5.29, а) є типовими для напівпровідників із перколяційним механізмом провідності. Ультразвукове диспергування призводить до зменшення на порядок значень провідності в режимі постійного струму σ_{dc} для всіх трьох зразків FG0U, FG0.33U та FG3U від ≈ 10^{-5} См/м до ≈ 10^{-6} См/м (табл. 5.9). Очевидно, що це є наслідком зростання висоти потенціального рельєфу електронної структури матеріалів В результаті збільшення кількості границь розділу в зразках при їх диспергуванні. На користь цього припущення також вказує зменшення частоти перескоків носіїв заряду від $\approx 10^3$ Гц до $\approx 10^2$ Гц для зразків FG3U і FG0.33U та від $\approx 10^4 \, \Gamma$ ц до $\approx 10^3 \, \Gamma$ ц у випадку зразка *FG*0U. Необхідно відмітити, що параметр *s* для всіх опромінених ультразвуком зразків зростає до величини 0.99. Це вказує на рівноймовірний характер багатопозиційних перескоків носіїв заряду і підтверджує формування в результаті диспергування високооднорідних систем. Найменший вплив ультразвукового опромінення на величину провідності σ_{dc} зафіксовано у випадку зразка *FG*0U, що добре корелює із результатами структурно-морфологічних досліджень (див. пп. 5.6.1).



Рисунок 5.29 – Частотні залежності провідності базових зразків системи *FG* (а) та відповідних нанокомпозитів *FG*/C (б)

Експериментальні частотні залежності провідності $\sigma(\omega)$ нанокомпозитів на основі зразків системи *FG* (рис. 5.29, б) демонструють зміну механізму електропровідності з перколяційного на електронний, який є характерним для матеріалів із металічним типом зв'язку. Це вказує на ефективність застосованого нами способу оптимізації механізмів електронного транспорту в базових зразках фторидів заліза шляхом формування нанокомпозитів із струмопровідним агентом. Частинки ацетиленової сажі, для якої виміряне значення електропровідності становить $\sigma_{dc} = 207,4$ См/м, очевидно, формують ланцюжки провідності по всьому об'єму композитних матеріалів. В результаті цього, власне, і фіксуємо зростання величин σ_{dc} для нанокомпозитів до значень 46,4-79,1 См/м (табл. 5.9).

Таблиця 5.9 – Електропровідні характеристики зразків системи FG до і після ультразвукового диспергування та нанокомпозитів на їх основі

	FG3			FG0.33			FG0		
	ω _հ , кГц	σ _{dc} , См/м	\$	ω _հ , кГц	σ _{dc} , См/м	S	ω _հ , кГц	σ _{dc} , См/м	\$
FG	4,6	2,1.10-5	0,82	8,6	1,0.10-5	0,87	23,3	2,0.10-5	0,65
FGU	0,6	1,1.10-6	0,99	0,7	8,2·10 ⁻⁷	0,99	1,6	3,1.10-6	0,99
FG/C	_	79,1	_	_	61,7	_	_	46,4	_

На основі аналізу СЕМ зображень зразків FG3/C, FG0.33/C та FG0/C (рис. 5.25, в, е, з) та результатів приведених у таблиці 5.9 можна зробити висновок про пряму залежність їх електропровідних властивостей від якості покриття поверхні структурних макроблоків базових фаз частинками струмо-провідного агенту. Мінімальне значення провідності 46,4 См/м зафіксовано у випадку зразка FG0/C, для якого спостерігається найменш рівномірний розподіл частинок ацетиленової сажі як по гранях макроблоків так і по об'єму композиту в цілому.

Для оцінки початкового опору катодів на основі зразків системи *FG* та їх нанокомпозитів було отримано діаграми імпедансу в координатах Найквіста при нульовому ступені впровадження іонів Li⁺ (рис. 5.30). Моделювання діаграм Найквіста проводилось з використанням еквівалентної електричної схеми (EEC) (рис. 5.30, г) склад якої наступний: R0 – сумарний опір підвідних контактів, електроліту та аноду (у нашому випадку \approx 4 Ом для всіх досліджуваних систем); R1 – опір катоду на стадії переносу заряду; елементи постійної фази CPE1 та CPE2, що відображають імпеданс системи із фрактальними структурами на поверхні катоду ($Z_{CPE} = 1/[T \cdot (i\omega)^P]$). Значення параметра *P* (позначення *CPE*1-*P* та *CPE*2-*P*) визначає фізичну природу елемента постійної фази *CPE*. Даний елемент може описувати імпеданс індуктивного (P = -1), резистивного (P = 0) чи ємнісного елементів (P = 1), а також дифузійного масопереносу (P = 0,5). При інших значеннях в межах $-1 \le P \le 1$ він вказує на ступінь схожості до одного із вищеприведених елементів.

Таблиця 5.10 – Параметри компонент ЕЕС застосованих для моделювання діаграм Найквіста отриманих для ЛДС із катодами на основі зразків системи *FG* та їх нанокомпозитів до моменту впровадження іонів літію.

	FG3			FG0.33			FG0		
	<i>R</i> 1, Ом	CPE1-P	CPE2-P	<i>R</i> 1, Ом	CPE1-P	CPE2-P	<i>R</i> 1, Ом	CPE1-P	CPE2-P
FG	75,3	0,61	0,59	131,3	0,60	0,62	77,4	0,69	0,84
FGU	121,3	0,69	0,82	134,7	0,67	0,83	116,7	0,70	0,83
FG/C	55,1	0,68	0,82	64,5	0,68	0,84	76,7	0,69	0,84

Похибка визначення не перевищує ±2%.

Встановлені значення опорів катодних композицій на стадії переносу заряду (табл. 5.10) для відповідних макетів ЛДС добре корелюють із значеннями провідності σ_{dc} їх базових матеріалів. Для всіх диспергованих зразків характерним є зростання радіуса півкола у високочастотній області годографів, що вказує на збільшення початкового опору відповідних катодних композицій порівняно із зразками, які не піддавались ультразвуковому опроміненню. Зростання кута нахилу прямих В низькочастотній області для зразків FG3U та FG0.33U (рис. 5.30, а, б) відповідає збільшенню значень їх параметрів СРЕ2-Р від ≈ 0.6 до ≈ 0.8 , що свідчить про спад дифузійного масопереносу іонів інтеркалянту та про зростання внеску ємнісної складової в загальний імпеданс систем в результаті сорбції іонів літію на границях катод – електроліт. При цьому, у випадку зразка FGOU цей параметр залишається практично незмінним і становить 0,83-0,84.



Рисунок 5.30 – Діаграми Найквіста для ЛДС на основі зразків FG3 (а), FG0.33 (б) і FG0 (в) до та після ультразвукового диспергування, а також їх нанокомпозитів, та відповідна ЕЕС (г)

Отримані результати чітко узгоджуються із зафіксованими нами тенденціями щодо зміни морфологічних характеристик відповідних базових матеріалів під впливом ультразвуку, зокрема їх питомої площі поверхні. Для найбільш дисперсного зразка FG0, величина питомої площі поверхні якого практично не змінюється в результаті ультразвукового опромінення і є достатньо вагомою $\approx 50 \text{ м}^2/\text{г}$, це відповідно є свідченням значного внеску ємнісної складової в загальний імпеданс тестованих електрохімічних систем на основі як вихідного, так і диспергованого зразків. У випадку зразків FG3U та FG0.33U ріст їх питомої площі поверхні зумовлює, власне, зростання внеску ємнісних складових в загальний імпеданс відповідних систем. Повністю аналогічна ситуація зберігається і при аналізі поведінки параметра СРЕ1-Р елемента СРЕ1 досліджуваних систем, який характеризує подвійний електричний шар (ПЕШ), що формується на межі розділу катод – електроліт. У випадку зразка FG0 значення цього параметру, як для вихідного так і для диспергованого матеріалів, рівне ≈ 0.7 . Натомість для зразків FG3U та *FG*0.33U фіксуємо його ріст від ≈ 0.6 до ≈ 0.7 .

Для всіх протестованих нанокомпозитів FG3/C, FG0.33/C та FG0/C властивим є типове зменшення опору матеріалу на стадії переносу заряду порівняно із вихідними зразками на \approx 45-65%, що повністю узгоджується із результатами приведеними в таблиці 5.9, які демонструють зміну механізму електропровідності з перколяційного на електронний у випадку застосування струмопровідного агента з досягненням значень $\sigma_{dc} = 46,4-79,1$ См/м. Для випадку нанокомпозитів необхідно відмітити незмінність значень параметрів *СРЕ1-Р* (\approx 0,7) та *СРЕ2-Р* (\approx 0,8) для всіх зразків незважаючи на подальше зростання питомої площі поверхні матеріалів FG3/C та FG0.33/C з врахуванням внеску ацетиленової сажі. Найбільш ймовірно, що це пов'язано із низькою змочувальною здатністю електроліту по відношенню до високодисперсної ацетиленової сажі. В результаті, при нульовому ступені впровадження іонів літію, очевидно, поверхня частинок струмопровідної компоненти не приймає участі в формуванні подвійного електричного шару на межі розділу

катод – електроліт, що і визначає характер поведінки відповідних годографів імпедансу на низькочастотних ділянках діаграм Найквіста.

Система FS. Для системи зразків FS також характерним є типовий для напівпровідників перколяційний механізм провідності (рис. 5.31, а). Однак, вищий ступінь дисперсності зразків цієї системи зумовлює менші на 3 порядки значення величини провідності в режимі постійного струму порівняно із зразками відповідного ступеня гідратованості системи FG (табл. 5.11).

Таблиця 5.11 – Електропровідні характеристики зразків системи FS та нанокомпозитів на їх основі

	FS3			FS0.33			FS0		
	ω _h , Гц	σ _{dc} , См/м	S	ω _h , Гц	σ _{dc} , См/м	S	ω _h , Гц	σ _{dc} , См/м	S
FS	5	$1,2.10^{-8}$	0,98	7	$1,7.10^{-8}$	0,99	6	1,5.10-8	0,99
FS/C	_	34,8	_	_	46,4	_	_	39,1	_

При цьому фіксується також зменшення частоти перескоків носіїв заряду на 2-3 порядки до значень \approx 1-10 Гц. По цій же причині параметр *s* для всіх зразків системи *FS* набуває значень 0,98-0,99, що вказує на рівно-ймовірний характер багатопозиційних перескоків носіїв заряду.



Рисунок 5.31 – Частотні залежності провідності зразків системи FS (а) та відповідних нанокомпозитів FS/C (б)

На рис. 5.32, а, б приведено порівняльні діаграми електропровідності в залежності від морфологічних характеристик систем зразків *FG* та *FS*. Вони чітко демонструють узгоджені між собою тенденції до зниження загалом для зразків відповідного ступеня гідратованості значень величини провідності в режимі постійного струму при збільшенні значень питомої площі поверхні та зменшенні середніх розмірів ОКР, що має місце у випадку системи *FS*. Основною причиною є збільшення кількості міжзеренних границь при формуванні більш дисперсних систем. Також необхідно відмітити той факт, що для зразків різного ступеня гідратованості в межах кожної із систем ці тенденції не зберігаються. Однак, для системи зразків *FG* після їх ультразвукового опромінення, яке загалом супроводжується збільшенням дисперсності цих матеріалів, має місце аналогічний результат — зменшення на порядок значень величини провідності в режимі постійного струму. Очевидно, що свою роль тут відіграє наявність молекул кристалічнозв'язаної води та відмінності кристалічних структур цих фаз, що зумовлює формування при диспергуванні новоутворених поверхонь частинок відповідно різного катіонно-аніонного складу. Зокрема, зазначений ефект, як показано нами в пп. 5.4, є причиною формування різного типу структурних макроблоків за умови зміни ступеня гідратованості трифториду заліза від 3 до 0.

При формуванні нанокомпозитів FS0/C, FS0.33/C та FS3/C фіксуємо зміну механізму електропровідності з перколяційного на електронний, що властиво для матеріалів із металічним типом зв'язку (рис. 5.31, б). При цьому, значення їх електропровідності є типово меншими порівняно із системою FG/C. Отриманий результат, очевидно, зумовлений двома причинами: порівняно низька провідність вихідних зразків системи FS та незадовільна якість формування однорідного покриття поверхні макроструктурних блоків їх базових фаз частинками струмопровідного агенту. Свідченням цьому є приведена на рис. 5.32, в) порівняльна діаграма електропровідності систем нанокомпозитів FG/C та FS/C для відповідних ступенів гідратованості їх базових фаз. Динаміка зміни значень електропровідності для зразків обидвох систем чітко корелює із ступенем однорідності сформованих відповідних шарів ацетиленової сажі, якісну оцінку якого здійснюємо на основі аналізу CEM зображень (рис. 5.25 та 5.28). Так у випадку системи FG/C при поступовому зменшенні ступеня гідратованості базових фаз фіксується зниження однорідності покриття струмопровідною компонентою і в результаті спостерігаємо зменшення значень електропровідності для відповідних зразків. При аналізі системи FS/C встановлено, що найбільш однорідний шар ацетиленової сажі утворюється для нанокомпозиту FS0.33/C, а найнижчий ступінь характерний для зразка FS3/C, що і визначає поведінку зміни величини їх електропровідності на побудованій порівняльній діаграмі (рис. 5.32, в). Для цієї системи необхідно також відмітити той факт, що ультразвукове опромінення призводить до перебігу процесу шліфування з формуванням в результаті гладких поверхонь граней макроблоків для зразків FS0/C та FS3/C. А це, в свою чергу, обумовлює різке погіршення контактів струмопровідного агенту із частинками базових фаз цих нанокомпозитів і, відповідно, нижчі значення електропровідності порівняно із зразком FS0.33/C.





Рисунок 5.32 – Порівняльні діаграми електропровідності в залежності від площі питомої поверхні (а) і середніх розмірів ОКР (б) систем зразків *FG* та *FS*, а також від ступеня гідратованості базових фаз відповідних нанокомпозитів FeF₃·nH₂O/C (в)

Зафіксовані тенденції до зниження величин електропровідності для зразків систем *FS* та *FS*/С підтверджуються і результатами імпедансних

досліджень ЛДС на їх основі при нульовому ступені впровадження іонів Li⁺ (рис. 5.33). Моделювання годографів імпедансу здійснювалось з використанням ЕЕС, схема якої приведена на рис. 5.30, г). Для вихідних зразків системи FS типові значення величини опору R1 відповідних катодів на стадії переносу заряду становлять 143,3-152,2 Ом (табл. 5.12), що є на 8-50% вищими ніж v випадку системи FG. При цьому, для них спостерігається хороша кореляція між зафіксованими значеннями параметру R1 та величинами провідності σ_{dc} . Також потрібно відмітити, що високодисперсний стан вихідних матеріалів зумовлює псевдоємнісний характер елемента СРЕ2, що формується в результаті сорбції іонів Li⁺ на границях розділу катод-електроліт. Значення СРЕ2-Р для системи FS при цьому знаходиться в межах 0,85-0,87.



Рисунок 5.33 – Діаграми Найквіста зразків FS3 (а), FS0.33 (б) і FS0 (в) та відповідних їм нанокомпозитів

При побудові ЛДС на основі нанокомпозитів *FS*0/C, *FS*0.33/C та *FS*3/C значення параметрів *R*1 знижуються на \approx 42-45% порівняно із ЛДС на основі вихідних фаз, що спостерігається на годографах імпедансу як зменшення радіусів півкіл у їх високочастотній області. Разом з тим, вони залишаються типово вищими за відповідні значення у випадку нанокомпозитів

системи *FG*, а динаміка їх зміни із зниженням ступеня гідратованості базових фаз є аналогічною як і для величин електропровідності σ_{dc} (рис. 5.32, в). При цьому незмінними залишаються значення параметра *CPE1-P* елемента *CPE1*, що характеризує подвійний електричний шар на межі розділу катод-електроліт. Відповідні величини знаходяться в межах 0,71-0,74.

Таблиця 5.12 – Параметри компонент модельних ЕЕС для ЛДС на основі зразків систем FS та FS/C до моменту впровадження іонів літію.

	FS3			FS0.33			FSO		
	<i>R</i> 1, Ом	CPE1-P	CPE2-P	<i>R</i> 1, Ом	CPE1-P	CPE2-P	<i>R</i> 1, Ом	CPE1-P	CPE2-P
FS	152,2	0,71	0,85	143,3	0,74	0,86	149,6	0,74	0,87
FS/C	87,6	0,72	0,85	78,8	0,73	0,88	82,4	0,75	0,90

Також необхідно відмітити незначний ріст кута нахилу прямих в низькочастотній області годографів для зразків *FS*0/C та *FS*0.33/C, що відповідає збільшенню параметрів *CPE*2-*P* відповідно до 0,90 та 0,88 та вказує на зростання внеску ємнісної складової в загальний імпеданс систем. Причиною цього, очевидно, є аморфізація базових фаз при утворенні відповідних нанокомпозитів під впливом ультразвуку, факт якої встановлено в результаті ХСФА аналізу. Таким чином, в результаті проведених досліджень електропровідних властивостей нанокомпозитів FeF₃·*n*H₂O (*n* = 0; 0,33; 3)/C нами доведено ефективність застосованого способу оптимізації механізмів електронного транспорту в базових зразках фторидів заліза, що дозволяє досягти зменшення значення електричного опору катодів на стадії переносу заряду для окремих зразків до ≈ 50%.

Підсумовуючи, слід відзначити наступні отримані у даному розділі найбільш важливі результати, які відкривають можливості для керованого синтезу трифторидів заліза різного ступеня гідратації у наноструктурованому стані та нанокомпозитів на їх основі з підвищеною електропровідністю:

1. Встановлено, що оборотність дегідратаційних фазових трасформацій β -FeF₃·3H₂O \leftrightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O \leftrightarrow *HTB*-FeF₃ \leftrightarrow *r*-FeF₃ за умови наявності молекул H₂O в атмосфері відпалу призводить до перекриття відповідних характерних температурних діапазонів їх перебігу та до формування в результаті складних багатофазних композитів.

2. З'ясовано, що морфологічні характеристики вихідного кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O є ключовим фактором, який відкриває можливість для ефективного контрольованого транспорту молекул H₂O з об'єму зразка на його поверхню і подальше їх швидке видалення із зони перебігу дегідратаційних фазових трансформацій.

3. Застосування двохстадійного відпалу забезпечує ефективне видалення більшої частини молекул H_2O з об'єму кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O вже на першій стадії за температури 150°C, що дозволяє стабілізувати процес його терморозкладу та відкриває можливість часткового розділення дегідратаційних фазових переходів.

4. Встановлено межі температурних діапазонів стабільного існування фаз β -FeF₃·3H₂O ($\leq 145^{\circ}$ C) та *HTB*-FeF₃·0,33H₂O (150-250°C) при застосуванні підчас дегідратації атмосфери продуктів розкладу. З'ясовано, що фазовий перехід β -FeF₃·3H₂O \rightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O відбувається стрибкоподібно в околі 145-150°C, що є наслідком забезпечення умов його оборотності при низькій інтенсивності перебігу дегідратаційних процесів.

5. Доведено ефективність застосування транспортного інертного газу (аргону) для форсованого виносу видалених молекул H_2O із зони перебігу дегідратаційних переходів, що дозволяє змістити температурну межу початку формування паразитної фази гематиту до температур > 425°C порівняно із відпалом на повітрі (330°C).

6. Запропоновано модель дегідратаційних структурних трансформацій кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O з ламелярною морфологією, яка передбачає диспергування матеріалу внаслідок розшаровування кристалітів вздовж осі [001] по площинах (110) при видаленні молекул H₂O із позицій (2b) та (8g) з формуванням макроблоків *HTB*-FeF₃·0,33H₂O з характерною зеренною структурою типу "качана кукурудзи". Повна дегідратація супроводжується по-

дальшим розшаруванням цих кристалітів вздовж осі [001] з утворенням блоків фази *r*-FeF₃ у формі тригранних призм, які є макропористими агломератами наночастинок із середніми розмірами близько 20-30 нм.

7. Для кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O отриманого сольвотермальним методом із застосуванням ПАР зафіксовано відмінний від класичного механізм дегідратації без формування проміжної сполуки *HTB*-FeF₃·0,33H₂O, що дозволило отримати високодисперсну фазу *r*-FeF₃ із розміром OKP \approx 6-8 нм.

8. Встановлено критичні розміри (23-24 нм) монодоменних наночастинок фази *r*-FeF₃ при якому має місце фазовий перехід "магнітовпорядкований стан – суперпарамагнетизм" з розвпорядкуванням магнітної мікроструктури матеріалу внаслідок теплових осциляцій їх магнітного моменту.

9. З'ясовано, що для високопровідних нанокомпозитів FeF₃·nH₂O (n = 0; 0,33; 3)/С зміна механізму електропровідності з перколяційного на електронний відбувається в результаті формування ланцюжків провідності струмопровідного агента по всьому об'єму матеріалу, що й призводить до зростання величини σ_{dc} до значень \approx 35-80 См/м.

Література до розділу

12-14, 19, 26, 27, 37, 51, 190, 214, 311, 312.

РОЗДІЛ 6

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ОКСИДІВ ЗАЛІЗА

6.1 Дослідження оборотності струмотворчих механізмів в електрохімічних системах на основі оксидів заліза при застосуванні протонних та апротонних електролітів

Для подальших електрохімічних тестувань було відібрано найбільш перспективні зразки синтезованих оксидів заліза (табл. 6.1) з огляду на вимоги, що висуваються до катодних матеріалів ЛДС (див. пп. 1.1).

Таблиця 6.1 – Фазовий склад та структурно-морфологічні параметри наноструктурованих оксидів заліза відібраних для подальших тестувань в якості основи електродних композицій електрохімічних систем.

Зразок	умови отримання	фазовий склад	Вм., %	<i><d< i="">>, нм</d<></i>	d _{пор} , нм	S _{пит} , м ² /г
<i>МПБ</i> 0.3М	див. табл. 2.3, відпал при 200°С	$\gamma - Fe_2O_3$	100	7	2-7	164
<i>МПБ</i> 0.5М	див. табл. 2.3, відпал при 200°С	$\gamma - Fe_2O_3$ $\alpha - Fe_2O_3$	97 3	10	3-7	126
<i>МДБ</i> 0.3М [*]	див. табл. 2.3, відпал при 150°С	$\begin{array}{c} \gamma-Fe_2O_3\\ Fe^{2+} \end{array}$	91 9	6 _	3-4	121
<i>ГДХ</i> 0.1M	див. пп. 2.3	$\alpha - Fe_2O_3$ $\gamma - FeOOH$	17 83	10 4	_	280

^{*}<u>Примітка</u>: зразок *МДБ* 0.3М містить вуглецьвмісну компоненту $\approx 11\%$.

Окрім того, для мезопористого зразка *МПБ* 0.3М, для якого властивим є найвищі значення питомої площі поверхні, також проводились дослідження його електрохімічної поведінки у протонному електроліті зважаючи на перспективність побудови на його основі гібридних електрохімічних систем.

6.1.1 Кулонівська ефективність електрохімічної системи на основі мезопористого магеміту із протонним електролітом

Дослідження електрохімічних властивостей мезопористого магеміту у протонному електроліті (6М водний розчин КОН) проводилось з використанням трьохелектродної схеми (рис. 6.1, а). Робочі електроди виготовлялися шляхом запресовування в нікелеву сітку пастоподібної катодної суміші з наступним висушуванням. До складу суміші входили: синтезований матеріал *МПБ* 0.3М (75 %), тетрагідрофуран, полівініліденфторид (5 %), ацетиленова сажа (20 %). В ролі електрода порівняння та протиелектрода відповідно застосовано хлор-срібний та платиновий електроди.



Рисунок 6.1 – Схема трьохелектродної тестової комірки, застосована в експериментах із протонним електролітом (а) і циклічні вольтамперограми за умови зміни положення "потенціального вікна" для зразка *МПБ* 0.3М (б)

Методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) встановлювалось положення та ширина "потенціального вікна", які забезпечують максимальну кулонівську ефективність матеріалу у використаному водному електроліті. На початковому етапі при скануванні в потенціодинамічному режимі з швидкістю $V_{cкан} = 1$ мВ/с було вибрано мінімальне значення ширини "потенціального вікна" $\Delta U = 0,5$ В за умови зміни його положення в діапазоні потенціалів [-1,1 В; 0 В] (рис. 6.1, б). Вигляд отриманих ЦВА кривих, для яких властивим є відсутність чітко виражених катодних та анодних піків, є типовим для домінуючих процесів електростимульованої адсорбції / десорбції та формування ПЕШ на границі розділу електрод / електроліт при малій ймовірності перебігу окисно-відновних реакцій. На їх основі було розраховано відповідні зарядні та розрядні ємності першого циклу з використанням формули:

$$C_{\text{заряд/розряд}} = \int I(U) dU / \left[(U^0_{\text{макс/мін}} - U_{\text{макс/мін}}) \cdot V_{\text{скан}} \right]$$
(6.1)

де використано позначення характерних потенціалів відповідно до рис. 6.1, б. Результати розрахунку в залежності від варіацій положення верхньої межі $U_{\text{макс}}$ використаного "потенціального вікна" представлено на рис. 6.2, а.



Рисунок 6.2 – Залежність заряд / розрядних ємностей (а) та величини кулонівської ефективності (б) процесів формування ПЕШ на поверхні електродного матеріалу *МПБ* 0.3М від положення верхньої межі "потенціального вікна" ($\Delta U = 0.5$ B)

Встановлено, що його зміщення в сторону від'ємних потенціалів при всіх інших рівних умовах призводить до зростання як розрядної так і зарядної ємностей. Однак, швидкості цих процесів відрізняються за значенням, що і визначає в результаті кінцевий вигляд експериментальної залежності кулонівської ефективності (рис. 6.2, б), для якої характерним є наявність чітко вираженого максимуму зі значенням Q = 75 % в околі $U_{\text{макс}} = -0,3$ В.

Наступним етапом стало збільшення ширини "потенціального вікна" при фіксованій нижній межі *U*_{мін} = -0,8 В (рис. 6.3), яка власне і відповідає зафіксованому максимуму кулонівської ефективності 75 % для $\Delta U = 0,5$ В. Це дозволило встановити оптимальний діапазон потенціалів функціонування трьохелек-



Рисунок 6.3 – ЦВА при зміні меж "потенціального вікна" ΔU від 0,5 В до 0,8 В для зразка *МПБ* 0.3М ($V_{\text{скан}} = 1 \text{мB/c}$)

тродного макету [-0,8 В; -0,1 В] за якого досягається максимальне значення кулонівської ефективності 81 % [25]. Відповідні величини зарядної та розрядної ємностей ПЕШ, що формується іонами K⁺ на границі розділу наночастинки γ -Fe₂O₃ / електроліт, становлять 56 та 45 Ф/г (табл. 6.2).

Таблиця 6.2 — Кулонівська ефективність процесів формування ПЕШ на поверхні електродного матеріалу *МПБ* 0.3М за умови розширення меж "потенціального вікна" ΔU при швидкості сканування $V_{ckah} = 1$ мB/c

$\Delta U, B$	Сзаряд, Ф/г	Срозряд, Ф/г	<i>Q</i> , %
0,5	41	28	70
0,6	51	37	72
0,7	56	45	81
0,8	63	44	69

Метод ЦВА дозволяє визначати ступінь оборотності електрохімічних процесів та їх тип на основі вигляду функціональних залежностей пікових значень потенціалів та струмів від швидкості розгортки потенціалу [313].



Рисунок 6.4 – Функціональні залежності для пікового струму *I*_p на анодній (1) та катодній (2) вітках ЦВА в координатах (*V*_{скан})^{1/2} для зразка *МПБ* 0.3М (а) та відповідна динаміка зміни заряд / розрядних ємностей і кулонівської ефективності від швидкості зміни потенціалу (б)

Зокрема, для оборотних фарадеївських процесів потенціали піків не залежать від швидкості сканування, а величина пікових струмів є лінійно залежною від $(V_{\text{скан}})^{1/2}$. Для нефарадеївських процесів потенціали піків також

не залежать від швидкості розгортки потенціалу, проте значення пікових струмів є в цьому випадку прямопропорційними до швидкості розгортки.

На основі аналізу отриманої нами розгортки вольтамперограм по швидкостям зміни потенціалу від 1 мВ/с до 80 мВ/с з кроком 10 мВ/с в оптимальному діапазоні потенціалів [-0,8 В; -0,1 В] було побудовано відповідні функціональні залежності пікових значень струмів на анодній та катодній вітках ЦВА в координатах ($V_{cкан}$)^{1/2} (рис. 6.4, а). Очевидно, що в нашому випадку формування ПЕШ відбувається як результат оборотніх фарадеївських процесів переносу іонів K⁺. Для такого типу процесів з ростом швидкості зміни потенціалу можна очікувати, як і у випадку ємнісних процесів, вихід на струм насичення. При цьому електрохімічний процес не встигає за зміною потенціалу електрода і струми все меншою мірою, а потім і зовсім перестають залежати від величини $V_{скан}$. Таким чином, найбільш ймовірно, що саме ці закономірності і є основними причинами отриманих нами спадних експе-

риментальних залежностей зарядної та розрядної ємностей електрохімічної системи з виходом на плато при зростанні швидкості сканування (рис. 6.4, б). Разом із тим, також зафіксовано нелінійну залежність з тенденціями до формування зростання та плато в діапазоні від 90 % до 100 % для величини кулонівської ефективності при рості значення $V_{\rm скан}$.



Рисунок 6.5 – Гальваностатичний режим циклювання матеріалу *МПБ* 0.3М у водному електроліті при густині струму 0,1 А/г

На завершальному етапі цього блоку досліджень досліджуваний електродний матеріал *МПБ* 0.3М тестувався в гальваностатичному режимі в оптимальному "потенціальному вікні" [-0,8 В; -0,1 В] при густині струму 0,1 А/г (рис. 6.5). Встановлено, що розрядна та зарядна ємності першого циклу відповідно рівні 139 та 140 Ф/г. Після 30 циклів заряд / розряд відповідні параметри стають рівними 95 і 105 Ф/г, що відповідає кулонівській ефективності 89,9%. Таким чином можна стверджувати, що синтезований нами мезопористий магеміт є придатним та перспективним матеріалом для побудови на його основі гібридних електрохімічних систем.

6.1.2 Потенціодинамічний режим роботи макетів літієвих джерел струму на основі наноструктурованих оксидів заліза з апротонним електролітом

Кардинально іншою є електрохімічна поведінка наноструктурованих оксидів заліза в апротонному електроліті (1 M LiBF₄ в у-бутиролактоні) при побудові макетів ЛДС згідно запропонованої нами в [30] технології. Загальний вигляд ЦВА кривих отриманих в діапазоні потенціалів від 0 В до 3,2 В при швидкості сканування 5 мВ/с вказує на перебіг фарадеївських окисновідновних реакцій різної інтенсивності (рис. 6.6). Зокрема, для зразка *МПБ* 0.3М характерним є наявність на відповідній вольтамперограмі (рис. 6.6, а) чітких катодних (в околі потенціалів 1,4 В та 0,5 В) і анодного піків (≈ 2,4 В). Струмові піки на катодній вітці очевидно відповідають інтеркаляції іонів літію (≈ 1,4 В) з трансформацією кристалічної гратки у – Fe₂O₃ до структури типу кам'яної солі [236] та подальшій реакції конверсії з відновленням іонів заліза до металічного стану при більш низькому потенціалі ≈ 0.5 В [233]. Незначне зміщення інтеркаляційного піку в сторону нижчих потенціалів порівняно із типовими значеннями для оксидів заліза (≈ 1,6 В) найбільш ймовірно зумовлено наноструктурованим станом матеріалу та дефектністю його структури. Максимум в околі 2,4 В, який спостерігається на анодній вітці, відповідає окисленню заліза в структурі матеріалу при деінтеркаляції іонів літію відповідно до результатів зафіксованих у роботі [233].

Різке зростання розрядного струму для цього зразка при потенціалах нижчих характерного значення для реакції конверсії ≈ 0,5 В зумовлено

подальшою поляризацією катоду з формуванням адсорбційного шару іонів літію на розвиненій поверхні базової фази. При цьому несиметричність вольтамперограми відносно осі потенціалів свідчить про необоротність струмотворчих процесів в застосованому діапазоні циклювання від 0 В до 3,2 В, що зумовлено відмінністю в кількості пропущеного заряду на анодній та катодній вітках. Це підтверджується результатами подальшого циклювання ЛДС у потенціодинамічному режимі (рис. 6.7, а). На другому циклі заряд / розряд фіксується зменшення та уширення струмових піків за умови зміщення характерного потенціалу реакції конверсії в сторону більш високих значень, а починаючи з третього циклу спостерігається стрімке «згасання» вольтамперограм. При цьому із зростанням номеру циклу вольтамперограми характеризуються більшою симетричністю та наявністю поляризаційних ділянок кривих на катодних вітках.



Рисунок 6.6 – ЦВА макетів ЛДС з апротонним електролітом на основі наноструктурованих оксидів заліза (V_{скан} = 5 мВ/с)





На основі цього можна зробити припущення про неповну оборотність реакції конверсії в застосованому діапазоні циклювання. Очевидно, що саме це є основною причиною зафіксованого ємнісного згасання як у випадку катодних (у 2 рази) так і анодних процесів (у 4 рази) (рис. 6.7, в). Величини зарядної та розрядної питомих ємностей ЛДС спадають за законом близьким до експоненційного, причому з ростом номера циклу кулонівська ефективність зростає. Стабілізація розрядних ємностей для ЛДС на основі зразка *МПБ* 0.3М в потенціодинамічному режимі циклювання в діапазоні потенціалів від 0 В до 3,2 В фіксується для значень близько 52 А·год/кг з кулонівською ефективністю 79%.

Схожа ситуація має місце і у випадку зразка МПБ 0.5М, до складу якого входять частинки магеміту з порівняно більшими розмірами і який характеризується меншою питомою площею поверхні. Однак, для відповідної вольтамперограми (рис. 6.6, б) властивим є більш розмиті окисно-відновні піки з меншими значеннями пікових струмів. Характерний інтеркаляційний максимум на катодній вітці в околі 1,4 В практично відсутній. Натомість, починаючи з потенціалу 1,3 В спостерігається чітка поляризація електроду з подальшим перебігом реакції конверсії в околі 0,3 В. При цьому анодний пік фіксується в тому ж околі потенціалів 2,4-2,5 В. При подальшому циклюванні, як і у випадку зразка МПБ 0.3М, спостерігається згасання пікових значень струму, а вольтамерограми стають більш симетричними (рис. 6.7, б). Таким чином, можна висловити припущення, що в ході інтеркаляційних процесів іони літію не проникають глибоко в структуру базової фази внаслідок більших розмірів її первинних частинок. А це, в свою чергу, призводить до уникнення трансформації структури дефектної шпінелі та до відсутності відповідного катодного піку на вольтамперограмі. Розряд макету ЛДС в потенціодинамічному режимі супроводжується процесами накопичення заряду на границі розділу катодний матеріал / електроліт з формуванням ПЕШ. При цьому величини зарядної та розрядної питомих ємностей ЛДС також, як і у випадку зразка *МПБ* 0.3M, спадають за експоненційним законом (рис. 6.7, г), однак значення цих параметрів є порівняно меншими, що узгоджується із порівняно нижчими морфологічними характеристиками цього матеріалу. Стабілізація розрядних ємностей для ЛДС на основі зразка МПБ 0.5М відбувається для значень близько 45 А год/кг з кулонівською ефективністю 90%.

ЦВА перших циклів заряд / розряд для макетів ЛДС з катодами на основі зразків *МДБ* 0.3М (рис. 6.6, г) та *ГДХ* 0.1М (рис. 6.6, в) при швидкості сканування 5 мВ/с мають схожий вигляд до ЦВА кривих зразка *МПБ* 0.5М. Відсутність виражених катодних і анодних піків вказує на поверхневе накопичення заряду на границі розділу матеріал / електроліт без істотної інтеркаляції вглиб структур базових фаз при розряді. При цьому поляризація елек-

троду при розряді у випадку зразка *МДБ* 0.3М по аналогії до ЦВА зразка *МПБ* 0.5М чітко фіксується при потенціалах нижчих 1,3 В. Разом із тим, питома ємність розряду та величина кулонівської ефективності цього матеріалу є відповідно меншими, а ємнісне згасання в застосованому діапазоні циклювання сильнішим. В той же час для зразка *ГДХ* 0.1М із значенням питомої площі поверхні 280 м²/г поляризаційні процеси на катодній вітці розпочинаються при значно вищих потенціалах \approx 1,7 В (рис. 6.6, в). Процеси заряд / розряду відбуваються шляхом поверхневого накопичення іонів літію на границі розділу матеріал / електроліт при утворенні ПЕШ. Саме цей механізм є визначальним при формуванні питомих енергетичних характеристих макетів ЛДС на основі зразків *ГДХ* 0.1М, а наявність в їх складі структурнозв'язаної води у вигляді аморфного гідрооксиду заліза очевидно є причиною різкого ємнісного згасання ЛДС вже на другому циклі заряд / розряд внаслідок зв'язування іонів літію з можливим відновленням іонів заліза.

Таким чином, на основі проведеного аналізу кривих ЦВА для наноструктурованих оксидів заліза можна зробити висновок про пряму залежність питомих ємнісних характеристик макетів ЛДС від морфологічних властивостей матеріалів. Максимальні значення досягнуто у випадку зразка *МПБ* 0.3М, який одночасно характеризується максимальною пористістю та високим значенням дисперсності, що впливає на величину ПЕШ, а отже і на здатність матеріалу накопичувати заряд.

6.2 Заряд / розрядні процеси в електрохімічних комірках на основі оксидів заліза (гальваностатичний режим)

ЛДС на основі відібраної системи зразків згідно табл. 6.1 за умови використання апротонного електроліту тестувались також в гальваностатичному режимі. Для кількісного опису електрохімічно стимульованого інтеркаляційного процесу нами застосовано безрозмірний параметр $x = [M \cdot I \cdot t] / [m \cdot F]$ (де I – сила струму за умови гальваностатичних умов заряд / розряд впродовж часу t, m – маса катодного матеріалу з молярною масою M, F – стала Фарадея). Таким чином, цей параметр вказує на кількість молів іонів Li⁺, які переносяться через електроліт в процесі заряд / розряду в перерахунку на 1 моль катодного матеріалу. Отримані розрядні криві в гальваностатичному режимі 0.1С представлено на рис. 6.8. Хід розрядних кривих

для зразків з домінуючою фазою магеміту є дуже схожим. Спостерігається характерна точка зміни кута нахилу розрядних кривих, яка є початком діапазонів більш плавного падіння потенціалів при розряді відповідних ЛДС. При цьому зберігаються раніше зафіксовані тенденції (пп. 6.1.2) щодо залежності питомих ємнісних характеристик



Рисунок 6.8 – Розрядні криві ЛДС на основі наноструктурованих оксидів заліза при розряді до 0,5 В

макетів ЛДС від морфологічних властивостей катодних матеріалів. В даному випадку максимальні значення питомої ємності досягнуто для матеріалів *МПБ* 0.3М (627 А·год/кг) та *МПБ* 0.5М (502 А·год/кг). Занадто дрібні пори та сильна аморфізація структури зразка *МДБ* 0.3М в порівнянні із вищеприведеними матеріалами, очевидно, є основними факторами, що спричиняють швидке блокування об'єму катоду для подальшої інтеркаляції.

Для зразка $\Gamma DX 0.1M$ зафіксовано формування двох невеликих плато, що найбільш ймовірно пов'язано із двохфазною композицією цього матеріалу. Однак, при цьому він демонструє доволі посередні показники питомої ємності – 325 А·год/кг при глибокому розряді до 0,5 В – незважаючи на максимальне значення питомої площі поверхні 280 м²/г в цьому ряду досліджуваних матеріалів. Очевидно, що зв'язування іонів літію за рахунок структурних молекул води з можливим відновленням іонів заліза в поєднанні із

сильною аморфізацією вихідного матеріалу є тими чинниками, що призводять до швидкого блокування глибинних шарів катоду продуктами електрохімічних процесів та, як результат, до швидкого падіння напруги ЛДС.

Для найбільш перспективних зразків було додатково проведено більш детальні дослідження їх питомих ємнісних та енергетичних параметрів, а також кінетики струмотворчих процесів, які мають місце в цих випадках. Зокрема, для матеріалів *МПБ* 0.3М та *МПБ* 0.5М було протестовано поведінку відповідних макетів ЛДС при різних густинах струмів розряду 1.0С, 0.5С, 0.1С та 0.05С в діапазоні напруг 3,2-0,5 В (рис. 6.9) [46]–[47].



Рисунок 6.9 – Розрядні криві ЛДС на основі зразків *МПБ* 0.3М (а) і *МПБ* 0.5М (б) за умови зміни швидкості розряду

Аналіз отриманих даних повністю підтверджує, що за інших рівних умов характер розрядних кривих та питомі енергетичні параметри макетів ЛДС (рис. 6.10) визначаються морфологічними характеристиками матеріалів. Так, максимальні значення питомої ємності розряду в режимі 0.05С для ЛДС на основі *МПБ* 0.3М та *МПБ* 0.5М становлять відповідно 890 та 775 А·год/кг. При цьому, на розрядних кривих цих зразків присутнє характерне плато в околі потенціалів 1,6 В, що відповідає трансформації дефектної структури шпінелі γ -Fe₂O₃ в кубічну структуру [236].

В режимі 1.0С максимальні значення питомої ємності розряду в режимі 0.05С для ЛДС на основі *МПБ* 0.3М та *МПБ* 0.5М становлять відповідно 360 та 280 А·год/кг. Відповідні значення питомої ємності для ЛДС

з катодом на основі зразка *МПБ* 0.3М при усіх значеннях струмів розряду є вищими ніж аналогічні показники для матеріалу *МПБ* 0.5М. Беручи до уваги дані структурно-адсорбційного аналізу приходимо до висновку про пряму залежність величини питомої ємності від питомої площі поверхні активного матеріалу катода за всіх інших рівних умов.





Рисунок 6.10 – Залежність питомих енергії (а) і потужності (б) ЛДС на основі зразків МПБ 0.3М і МПБ 0.5М від густини струмів розряду та відповідна побудова Рагоне ((в), на вставці приведена область досягнутих енергетичних характеристик (жовтий овал) в порівнянні з літературними даними

Аналізуючи питомі енергетичні характеристики, зокрема питому енергію ($W = (1/mt) \cdot \int IU(C) dC$), встановлено, що з ростом густини струму розряду відмінність між значенями питомої енергії зразків *МПБ* 0.3М та *МПБ* 0.5М зменшується. В режимі 1.0С їх питома енергія становить відповідно 200 і 170 Вт-год/кг, що відповідає реальним експлуатаційним умовам роботи ЛДС (рис. 6.10, а). На рис. 6.10, б) та в) також представлено залежності питомої потужності ЛДС з катодами на основі цих зразків від густин струмів розряду та відповідну побудову Рагоне в порівнянні з комерційними матеріалами, що дозволяє стверджувати про перспективність запропонованих
наноструктурованих зразків магеміту, синтезованих за розробленою нами методикою, для використання в якості катодів ЛДС [2], [10]–[11].

Подальший етап досліджень присвячено вивченню струмотворчих процесів, які мають місце в даному випадку. Для експериментів було використано модельний зразок МПБ 0.3М з найвищими питомими ємнісними та енергетичними параметрами. Процес інтеркаляції / деінтеркаляції іонів Li⁺ за умови сильної електрон-іонної взаємодії в активному матеріалі катода супроводжується перебігом реакцій окислення / відновлення і в більшості випадків призводить до формування нових метастабільних фаз впровадження. При цьому заряд та розряд макета ЛДС супроводжуються рухом границь розділу «вихідний матеріал / фаза впровадження». Зокрема, така ситуація є класичною при інтеркаляційному впровадженні іонів Li⁺ в структуру літійованого фосфату заліза LiFePO₄, оскільки процес інтеркаляції / деінтеркаляції є дифузійно-контрольованим і визначається кінетикою руху границі розділу фаз LiFePO₄ і FePO₄ [314]. При слабких електрон-іонних взаємодіях інтеркаляційний процес описується в термінах адсорбції іонів Li⁺ на границях розділу катод / електроліт. Інтеркаляція при цьому має характер феномену підпотенціального осадження (UPD) [315] (рис. 6.11, а). В загальному випадку підпотенціальне осадження передбачає електростимульоване формування на границі розділу електрод / електроліт шару атомів металу при потенціалах менш негативних, ніж рівноважний нернстівський потенціал відновлення цього катіону металу. Для кількісного опису перебігу процесу інтеркаляції в цьому випадку може бути застосована ізотерма адорбції Фрумкіна при врахуванні взаємодії між інтеркальованими частинками [316]. Загалом, для процесу підпотенціального осадження залежність хімічного потенціалу впроваджених іонів μ_{Li} як функції параметру *х* при врахуванні випадкового характеру заповнення поверхневих позицій та відсутності взаємодій може бути записана у вигляді (своєрідний аналог ізотерми адсорбції Ленгмюра):

$$\mu_{\rm Li} = \mu_{\rm Li}^{0} + RT \cdot \ln[x / (1 - x)] \tag{6.2}$$

Із врахуванням взаємодій між осадженими частинками металу ця рівність набуває наступного вигляду [317]:

$$\mu_{\rm Li} = \mu_{\rm Li}^{0} + RT \cdot [gx + \ln[x / (1 - x)]]$$
(6.3)

де g – параметр, що описує взаємодію. Додатні значення (g > 0) відповідають відштовхуванню між частинками, а негативні (g < 0) – притяганню між ними. Згідно [317] швидкість процесу притягання набуває максимального значення при g = -4 і передбачає формування нової фази. Випадок g = 0 визначає відповідно відсутність взаємодії. Відповідні рівняння Нернста в рамках цієї моделі [317] мають вигляд:

$$E(x) = E^{0} - [0,059/n] \cdot \lg[a_{i\partial H} / a_{okuc}]$$
(6.4)



Враховуючи також втрати енергії *P* на подолання когезійних сил притягання між шарами катодного матеріалу в процесі інтеркаляції рівняння Нернста набуває вигляду [318]:

$$E(x) = E^{0} - (RT/F) \cdot [gx + \ln[x / (1-x)]] - P/x]$$
(6.5)

При цьому дифузія матиме перколяційний характер між окремими положеннями нестійкої рівноваги частинок на поверхні (рис. 6.11, б). Перколяційний коефіцієнт дифузії D_{Li}^{0} розраховується за формулою:

$$D_{\rm Li}^{0} = (1/6) \cdot Ka^2 \tag{6.6}$$

де *К* – частота перескоків між поверхневими позиціями, що віддалені на відстань *а*. При умові опису інтеркаляції в термінах ізотерми адсорбції Фрумкіна для коефіцієнта дифузії іонів Li⁺ справедливою є наступна рівність:

$$D_{\rm Li} = [(Ka^2)/(k_0T)] \cdot (1-x) \cdot x \cdot (\partial \mu_{\rm Li}/\partial x)$$
(6.7)

Ввівши безрозмірний коефіцієнт дифузії *D*_{Dim} отримуємо розв'язок для (6.7) у вигляді:

$$D_{\rm Dim} = [D_{\rm Li}/(Ka^2 N_{\rm A})] = 1 + gx(1 - x)$$
(6.8)

Таким чином, згідно моделі підпотенціального осадження повинен спостерігатися ріст коефіцієнта дифузії при наявності відштовхування між частинками (g > 0) і його зменшення при наявності притягання (0 > g > -4).

Диференціальна ємність розраховується згідно виразу:

$$C_{\rm Dim} = [RT/F] \cdot [\partial (E - E_0) / \partial x]^{-1} = [g + 1/[x(1 - x)]]^{-1}$$
(6.9)

Звідси отримуємо:

$$\partial (E - E_0) / \partial x = \mathrm{d} U / \mathrm{d} x = [-RT/\mathrm{F}] \cdot [g + 1/[x(1 - x)]]$$
(6.10)

На практиці можливою є ситуація, коли кількість впроваджених молів літію на формульну одиницю катодного матеріалу перевищує одиницю. Тоді вираз для обчислення швидкості зміни потенціалу при зміні параметра *х* набуде наступного вигляду:

$$\partial (E - E_0) / \partial x = [-RT/F] \cdot [g + 1/[x(x_{\text{make}} - x)]]$$
(6.11)

Для верхньої межі робочого діапазону при $x/x_{макc} \approx 1$ характерним є насичення катодного матеріалу літієм, що приводить до росту швидкості зміни потенціалу (рис. 6.12, а). На етапі деінтеркаляції кількість вакантних позицій поступово зростає, що полегшує екстракцію іонів Li⁺ і відбувається різка зміна диференціальної ємності при $x/x_{макc} \approx 0$. Величина та знак параметру *g* визначають зміщення кривої диференціальної ємності по осі ординат.

На основі експериментальних розрядних кривих зразка *МПБ* 0.3М нами побудовано залежності диференціальної ємності від величини параметра x для кожного значення густини струму розряду (рис. 6.12, б, в, г, д). Отримані криві dU/dx(x) добре апроксимуються залежністю (6.11).

Рисунок 6.12 – Модельна ((а), за умови опису електроосадження ізотермою адсорбції Фрумкіна) та експериментальні залежності (б, в, г, д – різні режими розряду) швидкості зміни потенціалу від параметра *х* для ЛДС на основі зразка *МПБ* 0.3М



g<0

g=0

g>0

xp/np

Встановлено, що в усіх випадках параметр *g* є додатнім, тобто має місце кулонівське відштовхування. При цьому зафіксовано наявність двох етапів зміни швидкості падіння потенціалу. Перехід між ними спостерігається в околі значень параметра $x_{\kappa p} = 0,25-0,45$. При подальшому зростанні ступеня впровадження $x > x_{\kappa p}$ має місце збільшення інтенсивності відштовхування між інтеркальованими іонами літію. При цьому, характер міжчастин-

кового відштовхування слабо залежить від швидкості розряду ЛДС. При густині струму розряду 0.05С перехід фіксується тільки якісно, тому коректне розділення кривої на два етапи в даному не є можливим. Збільшення густини струму розряду призводить до росту інтенсивності відштовхування між частинками, на що вказує збільшення параметра g.



Рисунок 6.13 – Розряд / зарядні криві ЛДС із катодами на основі наноструктурованих оксидів заліза в застосованому діапазоні циклювання від 3,2 В до 1,6 В (приведено криві 1, 2, 3, 5, 10, 15 та 20 циклу)

Таким чином, встановлений нами механізм інтеркаляції як процес підпотенціального осадження інтеркалюючих іонів на межі розділу катод / електроліт повністю узгоджується із зафіксованою вище тенденцією щодо прямої залежності питомих ємнісних параметрів ЛДС від морфологічних характеристик їх активних катодних матеріалів.

Обрана система зразків (табл. 6.1) була також протестована в режимі гальваностатичного циклювання (20 циклів) при густині струму 0.1С в діапазоні напруг 3,2-1,6 В. Отримані криві представлено на рис. 6.13. Найкращі результати отримано для ЛДС на основі *МПБ* 0.3М. Для перших 5 циклів питома ємність розряду змінюється незначним чином перебуваючи в околі 250 А·год/кг (рис. 6.13, а). Після чого зафіксовано різке зменшення питомої ємності розряду ЛДС, яка після 20-ого циклу досягає значення 93 А·год/кг.



Рисунок 6.14 – Залежності питомої енергії ЛДС з катодом на основі зразка МПБ 0.3М (а) на етапах розряду і заряду та відповідної кулонівської ефективності (б) від номера циклу

На рис. 6.14 представлено залежності питомої енергії ЛДС з катодом на основі зразка *МПБ* 0.3М на етапах розряду і заряду та відповідної кулонівської ефективності від номера циклу. Максимальна питома енергія розряду перших 3 циклів залишається практично незмінною і становить близько 110 Вт·год/кг (рис. 6.14, а). Після чого спостерігається синхронний спад питомих енергій як заряду так і розряду. Кулонівська ефективність процесів заряду / розряду змінюється при циклюванні немонотонно досягаючи максимального значення близько 57 % на 3-му циклі (рис. 6.14, б). При подальшому циклюванні фіксуємо спад цього параметру за близьким до експоненціального законом з прогнозованим виходом на насичення в околі 31 %.

Поведінка ЛДС на основі матеріалів *МПБ* 0.5М та *МДБ* 0.3М при гальваностатичному циклюванні є схожою (рис. 6.13, б, в). Досягаючи максимальних значень питомої ємності на першому розряді відповідно близько 110 та 60 А·год/кг вже на 2-му циклі фіксуємо падіння цього параметру на 60-

70 %, а на 10-му – більш як на 90 %, що є незадовільними значеннями для акумуляторних систем. Для зразка ГДХ 0.1М (рис. 6.13, г) ситуація є ще більш складною і негативною – спостерігається практично повна деградація катодного матеріалу вже на 2-му циклі розряд / заряд (залишкова ємність близько 4 % від початкового значення 95 А.год/кг).

Більш детальну інформацію стосовно перебігу струмотворчих процесів в ЛДС на основі матеріалу *МПБ* 0.3М дозволяє отримати аналіз залежностей dU/dx(x) від величини параметра *x* (рис. 6.15). Виявлено, що впродовж усіх 20-ти циклів розряд / заряд прослідковується наявність двох етапів зміни величини dU/dx(x) з межою в околі значення ступеня впровадження $x \approx 0.4$ -0,5 ат./форм.од. Однак при цьому, із збільшенням номера циклу спостерігається зменшення вкладу другого етапу в загальну зміну dU/dx(x) при практично незмінному характері залежності для 1-го етапу.

Найбільш ймовірним, зважаючи на застосований вище опис інтеркаляційного процесу в термінах ізотерми адсорбції Фрумкіна, є наступне пояснення наявності двох етапів зміни величини dU/dx(x). Очевидно, що перший етап відповідає накопиченню іонів Li⁺ на границі розділу катод / електроліт під час розряду ЛДС. При цьому для значень ступеня впровадження $x \le 0,4-0,5$ цей процес є оборотним, а накопичення супроводжується перескоковою дифузією іонів Li⁺ по границі розділу. Схожа ситуація мала місце також на етапі проведених нами попередніх досліджень на модельних зразках складних оксидів із шпінельною структурою, які на даний час широко використовуються для побудови комерційних ЛДС [16].

Другий етап відповідає дифузії іонів Li⁺ в канали кристалічної структури катодного матеріалу. Однак, вже після 5-го циклу ефективність екстракції іонів Li⁺з гратки різко зменшується, а після 20-го циклу працюють виключно поверхневі позиції імобілізації літію.

Таким чином, втрата кулонівської ефективності зумовлюється деградацією катодного матеріалу в результаті інтеркаляційно-індукованої аморфізації його кристалічної структури і визначається процесами блокування структурних каналів та імобілізацією іонів літію на відновлених атомах і на дефектній підгратці.



6.3 Х-променевий структурно-фазовий аналіз та месбауерівські дослідження інтеркальованих іонами літію наноструктурованих оксидів заліза

Для формування цілісної картини перебігу струмотворчих процесів в досліджуваних зразках необхідним також є вивчення трасформаційних змін їх кристалічних граток при інтеркаляційному впровадженні іонів літію та встановлення зарядового стану іонів заліза в катодному матеріалі на різних етапах розряду відповідних ЛДС. Для цього застосовано метод ХСФА аналізу катодів та високочутливий метод месбауерівської спектроскопії.



Рисунок 6.16 – Дифрактограми катодів на основі наноструктурованих оксидів заліза після глибокого розряду до 0,5 В

В результаті ХСФА аналіз демонструє практично повну аморфізацію катодів в екстинційному шарі для зразків з домінуючою фазою магеміту при глибокому розряді до 0,5 В (рис. 6.16, а, б, в). У випадку зразка ГДХ 0.1М

також має місце аморфізація наявної у вихідному катоді фази гематиту, однак натомість після розряду на дифрактограмі фіксуються основні рефлекси (111) і (200) фази LiF та рефлекс (110), що відповідає формуванню металічного заліза (рис. 6.16, г). Незначні сліди рефлексу (110) металічного заліза також можна виділити на дифрактограмі відпрацьованого катоду на основі зразка *МДБ* 0.3М (рис. 6.16, в).



Рисунок 6.17 – МС спектри катодів на основі наноструктурованих оксидів заліза на різних етапах інтеркаляційного струмоутворення

Результати МС досліджень (рис. 6.17) повністю узгоджуються із висновками ХСФА аналізу катодів і дозволяють провести кількісну оцінку процесу відновлення іонів заліза. При використанні матеріалу *МПБ* 0.3М в якості активної основи катодів ЛДС слід відмітити повне руйнування слідів магнітовпорядкованої структури на відповідному месбауерівському спектрі в результаті струмотворчих процесів при розряді до 0,5 В, що підтверджує зафіксовану методом ХСФА повну аморфізацію екстинційного шару катодів (рис. 6.17, а). Експериментальний спектр є суперпозицією двох дублетних компонент. Домінуюча компонента (74 %) відповідає іонам Fe^{3+} , які знаходяться у глибинних внутрішніх областях частинок матеріалу, стан яких не змінюється в результаті інтеркаляції. Новоутворена друга дублетна компонента (26 %) однозначно свідчить про зниження ступеня окислення іонів заліза при розряді до 0,5 В. Електрохімічно стимульована реакція відновлення заліза відбувається в даному випадку в результаті захоплення іонами Fe^{3+} електронів, що переносяться на катод по зовнішньому колу.

Таким чином, беручи до уваги висновки пп. 6.2 щодо переважаючого впливу поверхні в процесі накопичення заряду, можна запропонувати наступну модель локалізації іонів літію в катодному матеріалі. Згідно ХСФА аналізу розмір ОКР для зразків системи *МПБ* становить 6-12 нм. В припущенні сферичних частинок магеміту монодисперсної системи їх радіус *R* відповідно буде становити близько 3-6 нм. Нехай глибина проникнення іонів Li⁺ в частинку визначається як (*R-r*), де *r* - радіус внутрішнього «ядра», що не зазнає змін при інтекаляції. При цьому, об'єм «ядра» буде пропорційний вмісту домінуючої дублетної компоненти месбауерівського спектру (рис. 6.17, а). Тоді об'єм інтеркальованого приповерхневого шару товщиною (*R-r*) є пропорційним відносному вмісту другої дублетної компоненти спектру. Після нескладних перетворень отримуємо:

$$74 / 26 = r^3 / (R^3 - r^3) \tag{6.12}$$

Звідси $r \approx 0.9 R$, і таким чином глибина проникнення іонів Li⁺ при інтеркаляції становить близько 0,5 нм, що не перевищує сталу гратки магеміту (≈ 0.83 нм). Отже, в цьому випадку переважаючою є поверхнева іммобілізація іонів Li⁺ в межах однієї сталої гратки активної фази магеміту. Беручи до уваги, що значення ступеня впровадження *x*, при якому відбувається насичення поверхні ($x \approx 0.45$ ат./форм.од.), відповідає концентрації іонів Li⁺ близько 2,7·10²³моль⁻¹, для зразка *МПБ* 0.3М з питомою площею поверхні близько 164 м²/г ($\approx 10^5 \text{ м}^2$ /моль) площа позиції одного іммобілізованого на поверхні матеріалу іону Li⁺ становить 3,7·10⁻²⁰ м² (3,7 Å²). Для зразка *МПБ* 0.5М нами зафіксовано аналогічні інтеркаляційно стимульовані впливи на структуру катодного матеріалу, які однак мають більш яскраво виражений характер (рис. 6.17, а). Чітко простежується повне розвпорядкування магнітної мікроструктури активної фази в результаті її аморфізації при впровадженні іонів літію. При цьому вміст іонів Fe^{2+} наростає до ≈ 30 %.

Ще чіткіше ці тенденції прослідковуються при глибокому розряді ЛДС на основі зразка *МДБ* 0.3М з максимально дисперсною фазою магеміту в обраній нами системі зразків (табл. 6.1). Вміст іонів Fe²⁺ досягає значення ≈ 40 % (рис. 6.17, а). При цьому також фіксується характерна дублетна компонента металічного заліза (≈ 10 %), що відповідає появі слідів рефлексу (110) цієї фази на відповідній дифрактограмі (рис. 6.16, в).

Таким чином, на основі порівняльного аналізу зафіксованих тенденцій щодо кількості утворення відновлених іонів заліза підчас перебігу струмотворчих процесів в зразках наноструктурованих оксидів заліза та швидкості ємнісної деградації відповідних ЛДС при циклюванні можна зробити висновок щодо прямої залежності цих параметрів.



Рисунок 6.18 – Залежності кількості утворених іонів Fe^{2+} в процесі розряду ЛДС на основі зразка *ГДХ* 0.1М від ступеня впровадження іонів літію

Для підтвердження цього висновку у випадку зразка ГДХ 0.1М, що характеризується максимальною ємнісною деградацією вже на другому циклі розряд / заряд, було отримано месбауерівські спектри катодного матеріалу з покроковим збільшенням ступеня впровадження x = 0; 0,5; 1,0; 2,3; 4,2; 4,5 ат./форм.од. (рис. 6.17, б). Встановлено, що незважаючи на зафіксовану методом ХСФА аморфізацію фази гематиту її структура повністю не руйнується. Це забезпечує стабільне існування даної фази в усьому застосованому діапазоні зміни значень ступеня впровадження x. Таким чином, формування фаз LiF та Fe⁰ однозначно зумовлено інтеркаляційно стимульованими трансформаціями аморфного гідроксиду заліза, що супроводжуються зниженням ступеня окислення іонів Fe³⁺. При цьому, чітко виділяються два діапазони значень параметра x для яких вміст Fe²⁺ лінійно зростає (рис. 6.18). Починаючи із значення x = 1,0 ат./форм.од., якому відповідає 10 % сформованих іонів Fe²⁺, швидкість лінійного росту кількості цих іонів зростає практично вдвічі. Це забезпечує формування 57 % іонів Fe²⁺ та близько 5 % фази Fe⁰ в катодах при глибокому розряді до 0,5 В.

Таким чином, нами встановлено чіткі тенденції до зростання ємнісної деградації ЛДС на основі наноструктурованих оксидів заліза в результаті перебігу процесів відновлення іонів заліза при інтеркаляційному струмоутворенні, що в свою чергу, очевидно, призводить до необоротніх трансформацій структури катодних матеріалів з блокуванням їх глибинних шарів. Максимальне значення кулонівської ефективності при циклюванні демонструє зразок *МПБ* 0.3M для якого зафіксовано утворення мінімальної кількості (26 %) відновлених іонів Fe²⁺ за умови уникнення формування фази Fe⁰.

6.4 Кінетика процесів інтеркаляційного струмоутворення в електрохімічних системах на основі мезопористого магеміту

Для встановлення кінетичних параметрів струмотворчого механізму в ЛДС на основі найбільш перспективного зразка мезопористого магеміту *МПБ* 0.3М було застосовано поєднання методів гальваностатичного титрування та імпедансної спектроскопії. Моделювання побудованих діаграм Найквіста (рис. 6.19, а, б) з використанням еквівалентної електричної схеми (EEC) приведеної на рис. 6.19, в) дозволяє встановити фізичний зміст усіх складових елементів за умови оптимальної апроксимації годографів імпедансу на всіх стадіях процесу розряду ЛДС. Водночас числові значення елементів ЕЕС та компонування їх в схемі описують властивості реальних складових в електрохімічній системі.



Рисунок 6.19 – Діаграми Найквіста для ЛДС з катодом на основі зразка *МПБ* 0.3М (а, б), відповідна модельна ЕЕС (в) та залежності Z'($\omega^{-1/2}$) (г)

Для всього досліджуваного діапазону значень ступеня впровадження x годографи імпедансу мають типовий вигляд, що характерний для тестових комірок ЛДС [319]. Наявним є високочастотне деформоване півколо, яке вказує на перебіг фарадеєвських процесів в електрохімічній системі, і низькочастотна ділянка прямої, що відповідає дифузійним процесам переносу заряду в катодному матеріалі. Зміна характеру ходу годографів імпедансу при зростанні ступеня впровадження x відображає стадійність інтеркаляційного процесу (рис. 6.19, а, б).

Для апроксимації експериментальних годографів імпедансу нами використано ЕЕС приведену на рис. 6.19, в), яка є структурно близькою до запропонованої авторами [320]. Ця схема дозволяє досягти оптимального наближення між експериментальними даними та результатами моделювання. В ній реалізовано поєднання моделі поляризованого електрода та модифікованої адсорбційної моделі. Еквівалентна схема включає в себе послідовно з'єднані опір R_0 , ланку R1-CPE1 та ланку R2-CPE2-C. Параметр R_0 відповідає опору електроліту та підвідних контактів і є практично незмінним в процесі розряду ≈ 5 Ом. Ланка R1-CPE1 характеризує перебіг одностадійної електрохімічної реакції на границі електрод / електроліт. Елементи постійної фази *СРЕ* було використано виходячи із ймовірності прояву фрактальних властивостей активної фази в частотному просторі. Чисельні значення параметрів елементів застосованої ЕЕС для всього досліджуваного діапазону зміни значень ступеня впровадження x узагальнено в табл. 6.3.

Встановлено, що саме ланка R1-CPE1 моделює процес дифузії іонів Li^+ в катодному матеріалі після їх накопичення на поверхні. Параметр R_1 має зміст опору перенесення заряду через подвійний електричний шар на межі розліду електрод / електроліт. Відхилення значень параметра *CPE1-P* від величини 0,5, що відповідає класичному дифузійному імпедансу Варбурга *W*, пояснюється складністю морфології поверхні катодного матеріалу та його фрактальними властивостями зумовленими мезопористою структурою. Це, в свою чергу, призводить до порушення закону Фіка і дифузію уже не можна

вважати лінійною та напівнескінченною, що унеможливлює застосування класичного елемента Варбурга. До значень $x \approx 0,5$ ат./форм.од. величина параметра *CPE1-P* змінюється незначним чином. Схожа ситуація має місце і для параметра параметра *CPE1-T*.

Ланка R2-CPE2-C, яка представляє модифіковану адсорбційну модель, описує таким чином накопичення іонів Li⁺ на поверхні катодного матеріалу та їх перколяційну поверхневу дифузію. В цій моделі елемент C має зміст адсорбційної ємності, а CPE2 характеризує дифузійний процес. Елемент R_2 характеризує процес переносу заряду, що має місце при цьому.

Таблиця 6.3 – Параметри компонент ЕЕС застосованих для моделювання діаграм Найквіста отриманих для ЛДС на основі зразка *МПБ* 0.3М.

x	<i>R</i> ₁ , Ом	<i>CPE1-T</i> x10 ⁶	CPE1-P	R ₂ , Ом	С2, мФ	<i>CPE2-T</i> x10 ⁵	CPE2-P
0,05	408	134	0,45	272	187	110	0,51
0,10	383	137	0,44	278	171	710	0,46
0,15	335	138	0,44	272	152	430	0,51
0,20	359	140	0,43	290	162	390	0,61
0,30	415	134	0,43	301	172	400	0,68
0,40	370	130	0,43	310	170	385	0,69
0,50	426	133	0,43	304	167	370	0,70
0,60	442	138	0,43	321	165	398	0,72
0,70	454	167	0,42	332	148	382	0,73
0,80	474	180	0,42	357	146	385	0,75
0,90	466	185	0,42	340	148	397	0,76
1,00	498	194	0,41	331	153	405	0,79
1,10	534	195	0,41	312	134	390	0,80
1,20	570	201	0,40	320	165	406	0,81
1,30	582	193	0,39	320	162	380	0,78
1,40	558	208	0,38	362	139	382	0,76
1,50	599	209	0,37	326	150	388	0,79
1,60	652	194	0,36	333	145	379	0,81
1,70	630	183	0,36	319	137	385	0,75
1,80	540	128	0,37	335	111	295	0,62
2,00	596	122	0,38	374	110	268	0,57
2,10	754	121	0,36	393	109	240	0,62
2,20	965	113	0,36	434	102	177	0,53
2,30	931	93	0,37	417	70	101	0,39
2,40	1100	73	0,38	286	36	47	0,30

Дифузійний імпеданс можна представити у формі імпедансу Варбурга *Z*_w як суму частотно незалежних дійсної та уявної компонент між якими існує фазовий зсув близький до 45°:

$$Z_{\rm W}(j\omega) = W \cdot (j\omega)^{-1/2} \tag{6.13}$$

де *W* – коефіцієнт Варбурга, ω – частота.

Числові значення коефіцієнта Варбурга було розраховано нами експериментально за кутом нахилу лінійних ділянок залежностей дійсної складової імпедансу $Z'(\omega^{-1/2})$ (рис. 6.19, г).

В області низьких частот інтеркаляційне впровадження іонів літію описується в термінах напівнескінченної дифузії. В цьому випадку, згідно [320], коефіцієнт дифузії D_{Li} іонів Li⁺ розраховується наступним чином:

$$W = RT / [n^2 F^2 S_{\text{kar}} C_{\text{Li}} (2D_{\text{Li}})^{1/2}]$$
(6.14)

де C_{Li} – концентрація інтеркальованих іонів літію [0,00302 моль/см³]; n = 1 (для Li⁺); $S_{\text{кат}}$ – геометрична площа електрода (в нашому випадку – 3,14 см²); F – стала Фарадея; R – газова стала; T – температура.



Рисунок 6.20 – Залежності коефіцієнта дифузії іонів Li⁺ в катодному матеріалі від величини ступеня впровадження *х* (зразок *МПБ* 0.3М)

На основі розрахованих значень коефіцієнта Варбурга нами побудовано залежність коефіцієнта дифузії іонів Li^+ в структуру катодного матеріалу від ступеня впровадження *x* на різних етапах інтеркаляційного процесу (рис. 6.20). Встановлено, що в ході всього розряду має місце перебіг двох

кінетичних процесів, що добре узгоджується із припущенням стосовно дифузії іонів Li⁺ як по поверхневих позиціях так і в структуру кристалічної гратки матеріалу. Іони Li⁺ іммобілізуються на поверхневих позиціях з наступною повільною міграцією в структуру гратки, що спричиняє поступове їх накопичення на поверхні частинок активної фази. Заповнення транспортних структурних каналів, що має місце до значень $x \le 0,4-0,5$ ат./форм.од., зумовлює швидке падіння значення коефіцієнта об'ємної дифузії (крива 1, рис. 6.20) від 10^{-10} см²/с до 10^{-13} см²/с. При цьому також фіксуємо і зменшення коефіцієнта перколяційної дифузії іонів Li⁺ по поверхневих позиціях активної фази від 10^{-10} см²/с до 10^{-12} см²/с (крива 2, рис. 6.20). В результаті після заповнення цих позицій починаючи із значення $x \approx 0.45$ ат./форм.од. спостерігається зменшення швидкості падіння значень кінетичних коефіцієнтів до ступеня впровадження $x \approx 2.0$ ат./форм.од.. Це також супроводжується поступовим зменшенням різниці між ними аж до поступового вирівнювання їх характерних значень в цій точці $\approx 3 \ 10^{-13} \, \mathrm{cm}^2/\mathrm{c}$. Подальший ріст параметра *x* знову спричиняє швидкий спад коефіцієнтів як об'ємної так і перколяційної дифузії, що очевидно може бути зумовлено формуванням на поверхні частинок катодного матеріалу острівців фази LiF та їх наступний ріст з утворенням блокуючої пасиваційної плівки.

Таким чином, при апробації синтезованих зразків наноструктурованих оксидів заліза в якості активної компоненти електрохімічних пристроїв генерації та накопичення електричної енергії досягнуто наступних результатів:

1. Доведено перспективність застосування зразків мезопористого магеміту в якості фарадеївського електрода для побудови високоефективних гібридних електрохімічних систем (асиметричних суперконденсаторів) за умови використання протонного електроліту. Встановлено, що домінуючими є процеси електростимульованої адсорбції / десорбції іонів калію та формування ПЕШ на границі розділу електрод / електроліт при малій ймовірності перебігу окисно-відновних реакцій. Проведені тестування зразка *МПБ* 0.3М в

гальваностатичному режимі в оптимальному "потенціальному вікні" [-0,8 В; -0,1 В] демонструють значення розрядної та зарядної ємності першого циклу відповідно 139 та 140 Ф/г. Після 30 циклів розряд / заряд ці параметри стають рівними 95 і 105 Ф/г, що відповідає кулонівській ефективності 89,9%.

2. При апробації синтезованих матеріалів в якості основи катодної компоненти ЛДС найвищі значення питомої ємності 890 А·год/кг при розряді до 0,5 В в режимі 0.05С демонструє зразок *МПБ* 0.3М, який одночасно характеризується максимальною пористістю ($S_{num} = 164 \text{ m}^2/\text{r}$, $d_{nop} = 2-7 \text{ нм}$) та високим значенням дисперсності (розміри ОКР $\approx 7 \text{ нм}$), що забезпечує оптимальні структурні передумови для ефективного перебігу оборотних струмотворчих процесів порівняно з іншими зразками. Максимальна питома ємність цього зразка в діапазоні циклювання 3,2-1,6 В при густині струму 0.1С становить $\approx 250 \text{ A·год/кг}$ на протязі 5-ти циклів розряд / заряд з наступним її зменшенням до $\approx 93 \text{ A·год/кг}$ на 20-му циклі. При цьому показано, що подальше зменшення розміру пор та підвищення ступеня дисперсності систем у випадку інших зразків є основними факторами, які спричиняють швидке блокування глибинних шарів катоду продуктами електрохімічних процесів та, як результат, до швидкого падіння напруги ЛДС.

3. Встановлено, що з ростом густини струму розряду відмінність між значенями питомої енергії ЛДС для зразків *МПБ* 0.3М та *МПБ* 0.5М зменшується досягаючи величин 200 і 170 Вт.год/кг в режимі 1.0С. Це відповідає реальним експлуатаційним умовам роботи ЛДС і свідчить про перспективність синтезованих за розробленою нами технологією наноструктурованих зразків магеміту для використання в якості активної катодної компоненти.

4. Для ЛДС на основі наноструктурованих оксидів заліза запропоновано струмотворчий механізм, що передбачає опис інтеркаляції в термінах ізотерми адсорбції Фрумкіна як процес підпотенціального осадження іонів літію на межі розділу катод / електроліт. В рамках цієї моделі має місце перебіг двох характерних етапів: поверхнева іммобілізація іонів Li⁺ для значень ступеня впровадження $x \le 0,4-0,5$, що супроводжується перколяційною дифузією по границі розділу, та подальша дифузія інтеркалюючих іонів в канали кристалічної структури катоду. Однак, при циклюванні ефективність екстракції іонів Li⁺ із гратки різко зменшується і після 20-го циклу працюють виключно поверхневі позиції імобілізації інтеркалянта в катодному матеріалі. Заповнення структурних каналів, що має місце до значень $x \le 0,4$ -0,5 ат./форм.од., зумовлює швидке падіння значень як коефіцієнта об'ємної дифузії від 10⁻¹⁰ см²/с до 10⁻¹³ см²/с так і коефіцієнта перколяційної дифузії іонів Li⁺ по поверхневих позиціях активної фази від 10⁻¹⁰ см²/с до 10⁻¹² см²/с.

5. Встановлено чіткі тенденції до зростання ємнісної деградації ЛДС на основі наноструктурованих оксидів заліза в результаті перебігу процесів відновлення іонів заліза при інтеркаляційному струмоутворенні, що в свою чергу призводить до необоротніх трансформацій структури поверхні катодних матеріалів з блокуванням їх глибинних шарів (глибина проникнення Li⁺ при інтеркаляції становить $\approx 0,5$ нм). Це яскраво демонструє зразок *МПБ* 0.3M, для якого зафіксовано максимальне значення кулонівської ефективності при циклюванні за умови утворення мінімальної кількості (26 %) відновлених іонів Fe²⁺ та уникнення формування фази Fe⁰.

Література до розділу

2, 10, 11, 16, 25, 30, 46, 47, 233, 236, 313-320.

РОЗДІЛ 7

ЛІТІЄВІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ НА ОСНОВІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ФТОРИДІВ ЗАЛІЗА ТА ЇХ НАНОКОМПОЗИТІВ

7.1 Циклювальна здатність катодів (потенціодинамічний режим)

На першому етапі апробації синтезованих наноструктурованих фторидів заліза та нанокомпозитів на їх основі як катодів ЛДС проводились дослідження їх циклювальної здатності методом ЦВА в потенціальному діапазоні 4,5-1,8 В з швидкостями розгортки потенціалів від 1 мВ/с до 20 мВ/с. Катоди виготовлялися шляхом нанесення пастоподібної катодної суміші на алюмінієву фольгу товщиною 35 мкм з наступним пресуванням та висушуванням. До складу суміші входили: синтезований матеріал (75%), N-метилпіролідон, полівініліденфторид (10%), ацетиленова сажа (15%). В якості електроліту застосовано 1М розчин LiBF₄ в γ -бутиролактоні, анод – металічний літій, сепаратор – нетканий поліпропілен (15 мкм). Компонування ЛДС проводилося за кімнатної температури в осушеному боксі (вологість менше 3 %).

Система *FK*. Отримані ЦВА криві для системи зразків *FK* при швидкості сканування $V_{ckah} = 4$ мВ/с представлено на рис. 7.1. Приведено 50 циклів розряд / заряд для демонстрації відтворювальної здатності ЛДС. Для всіх зразків фіксується уширення як катодного так і анодного піків (відповідно E_{κ} та E_a), що є характерним для дифузії в ультратонких електродах при малих швидкостях розгортки потенціалу за умови перебігу в них процесів фазових перетворень. Трансформація вигляду ЦВА кривих зразків *FK*3, *FK*450 та *FK*600 (рис. 7.1, а, г, е) із загальною тенденцією до зменшення інтенсивності піків вказує на можливу деградацію цих катодних матеріалів. Практично повне відтворення вигляду ЦВА кривих після 50 циклів розряд / заряд спостерігаємо для зразків *FK*0.33, *FK*350 та *FK*425 (рис. 7.1, б, в, д), що свідчить про хорошу оборотність електрохімічних процесів в цих матеріалах. Чітко встановити положення струмових піків для зразків *FK*3 та *FK*350 (рис. 7.1, а, в) не видається можливим внаслідок їх сильної розмитості. Схожі результати для кристалогідрату β-FeF₃·3H₂O отримано авторами [187], які спостерігали значний вплив поляризаційних ефектів на роботу відповідних ЛДС, про що свідчило велике значення потенціального інтервалу $\Delta E = E_{\kappa} - E_{a} = 0,97$ В.



Рисунок 7.1 – ЦВА криві системи зразків FK (50 циклів, $V_{cкан} = 4 \text{ мB/c}$)

У випадку *FK*3 ймовірною причиною відсутності виражених окисновідновних піків є наявність великої кількості молекул H_2O в складі матеріалу. В результаті, паралельно із струмотворчими реакціями (1.4)-(1.5) двостадійного механізму інтеркаляції для фторидів заліза з утворенням фаз LiF та Fe⁰ можливою є взаємодія молекул H_2O з електролітом:

$$LiBF_4 + H_2O \rightarrow BOF + LiF + 2HF$$
(7.1)

По цій же причині, очевидно, спостерігаються додаткові струмові піки як на катодній так і на анодній вітках для зразка FK0.33. Однак, менша на порядок кількість молекул H₂O в структурі *HTB*-FeF₃·0,33H₂O призводить до різних значень часових сталих перебігу аналогічних електрохімічних реакцій. Для цього зразка характерними є найвищі значення потенціалів основних окисновідновних піків: катодний – 3,08 В, анодний – 4,12 В. Для зразка FK350, розмитість струмових піків, очевидно, пов'язана із композитною природою матеріалу, внаслідок чого вони формуються як суперпозиція парціальних

складових від фаз *HTB*-FeF₃·0,33H₂O та *r*-FeF₃ з близькими по значенню характеристичними часовими сталими. Схожа ситуація має місце і для композитів *FK*425 та *FK*600 (рис. 7.1, д, е), однак в цих випадках електрохімічні процеси на катодній вітці є розділеними. Натомість, ЦВА крива зразка *FK*450 є типовою для трифториду заліза ромбоедричної модифікації [187], [321], що вказує на відсутність впливу домішки фази гематиту на електрохімічні властивості цього матеріалу. Зростання вмісту гематиту в композитах *FK*450 (18%), *FK*425 (22%) та *FK*600 (60%) призводить до зсуву характерних для них потенціалів анодних піків в область нижчих значень, які відповідно становлять 3,81 B, 3,68 B та 3,47 B. Це, очевидно, зумовлено порівняно нижчими значеннями напруги відкритого кола для оксидів заліза по відношенню до фторидів. Аналогічний зсув фіксується і для катодних піків зразків *FK*425 та *FK*600 відповідні потенціали для яких рівні 2,92 і 2,29 B та 2,83 і 2,18 B.

Для всіх матеріалів системи *FK* значення потенціальних інтервалів ΔE є близькими і становлять $\approx 0,89$ -1,04 В, що свідчить про значний вплив поляризаційних ефектів на інтеркаляційні процеси в ЛДС. Аналогічні результати отримано авторами [215] та [224], які також відмічали сильну поляризацію катодних матеріалів на основі фторидів заліза при електрохімічному впровадженні в їх структуру іонів Li⁺. Це може бути основною причиною незадовільної відтворюваності ЦВА кривих для зразків *FK*3, *FK*450 та *FK*600 після 50 циклів розряд / заряд і спричиняти деградацію цих катодних матеріалів.

Системи FG та FS. Для фторидів заліза систем FG та FS, які характеризуються вищим ступенем дисперсності порівняно із системою FK зафіксовано низьку відтворюваність ЦВА кривих (рис. 7.2 і 7.3). Причому для більш дисперсної системи FS показник відтворюваності є взагалі незадовільним. Загальний вигляд ЦВА кривих зразків систем FG (рис. 7.2, а, б, в) та FS (рис. 7.3, а, б, в) є типовим для фторидів заліза відповідного ступеня гідратованості [187]. Ультразвукове опромінення для системи FG призводить до зниження пікових значень струму та утворення більш розмитих окисновідновних піків (рис. 7.2, г, д, е). Ці тенденції зберігаються і для систем нано-

композитів *FG*/C (рис. 7.2, ϵ , ж, з) та *FS*/C (рис. 7.3, г, д, е) із струмопровідним агентом. Необхідно відзначити відсутність додаткових осциляцій на ЦВА кривих систем зразків *FG* та *FS*, що зумовлено їх монофазним складом. Потенціальні інтервали ΔE для матеріалів цих систем ϵ дещо ширшими у порівнянні із фторидами заліза системи *FK* і становлять \approx 0,9-1,4 В.



Рисунок 7.2 – ЦВА криві системи зразків *FG* (а, б, в) та демонстрація їх циклювальної здатності після опроміненння ультразвуком *FG*U (г, д, е) і для нанокомпозитів *FG*/C (є, ж, з) (50 циклів)

Для детального встановлення типу та оборотності процесів, що мають місце при інтеркаляційному струмоутворенні в ЛДС на основі зразків цих систем, було застосовано метод потенціодинамічного циклювання при різних швидкостях розгортки потенціалу, відповідно 1, 5, 10 та 20 мВ/с. Для фарадеївських процесів характерною є функціональна залежність значень пікового струму від швидкості розгортки потенціалу по закону $I_p \sim (V_{ckah})^{1/2}$. При цьому, для оборотніх процесів за умови швидкого дифузійного транспорту зарядів характерним є незмінність положення струмових піків на потенціальній шкалі, а функціональна залежність $I_p \sim (V_{ckah})^{1/2}$ має наступний вигляд [313]:

$$I_{\rm p} = 2,75 \cdot 10^5 \cdot S_{\rm kar} \cdot n^{3/2} D^{1/2} C_0 (V_{\rm ckaH})^{1/2}$$
(7.2)

де $S_{\text{кат}}$ – площа катоду; n – заряд інтеркалюючого іона;

 C_0 – концентрація інтеркалюючих іонів; D – коефіцієнт дифузії.



Рисунок 7.3 – ЦВА криві системи зразків FS (а, б, в) та демонстрація циклювальної здатності нанокомпозитів FS/C (г, д, е) (50 циклів)

Для необоротніх умов при повільному транспорті зарядів положення струмових піків та значення пікових струмів є функціонально залежними параметрами від застосованої швидкості сканування, а величина пікового потенціалу є лінійною функцією в координатах $\log(V_{\text{скан}})$ [313]:

$$I_{\rm p} = 3,01 \cdot 10^5 \cdot S_{\rm kar} \cdot n \cdot (2,3RT/bF)^{1/2} \cdot D^{1/2} C_0 (V_{\rm ckaH})^{1/2}$$
(7.3)

$$E_{\rm p} = A + (b/2) \cdot \log(V_{\rm cKaH}) \tag{7.4}$$

де *b* – коефіцієнт Тафеля; *A* – стала.

Отримані експериментальні залежності для пікового струму в координатах $(V_{ckah})^{1/2}$ та для пікового потенціалу в координатах $\log(V_{ckah})$ для систем зразків *FG* і *FS* мають лінійний характер (рис. 7.4 і 7.5), що вказує на перебіг

в цих системах необоротніх фарадеївських процесів. Найбільш ймовірною причиною необоротності, очевидно, слід вважати наявність в цих зразках значних аморфних складових базових фаз, що утруднює зворотній іонний транспорт при деінтеркаляції. Формування нанокомпозитів шляхом використання аморфного струмопровідного агенту дозволяє змінити механізм їх електропровідності з перколяційного на електронний, однак при цьому ще більше ускладнює ситуацію в плані іонного транспорту. Про це свідчить деградація відповідних ЦВА після 50 циклів розряд / заряд ЛДС на основі нанокомпозитів систем FG/C (рис. 7.2, ϵ , ж, з) та FS/C (рис. 7.3, г, д, е). Задовільну відтворюваність ЦВА демонструють зразки FG0.33 на основі фази HTB-FeF₃·0,33H₂O (рис. 7.2, д, ж). Необхідно відмітити, що при аналізі систем FK найкращі результати стосовно відтворюваності вигляду ЦВА після 50 циклів розряд / заряд цВА після 50 циклів розряд у разки FG0.33 на основі фази HTB-FeF₃·0,33H₂O (рис. 7.2, д, ж). Необхідно відмітити, що при аналізі систем FK найкращі результати стосовно відтворюваності вигляду ЦВА після 50 циклів розряд / заряд також продемонстрував зразок FK0.33, який являє собою монофазний матеріал HTB-FeF₃·0,33H₂O.



Рисунок 7.4 – Функціональні залежності $I_p \sim (V_{\text{скан}})^{1/2}$ (а, б, в) та $E_p \sim \log(V_{\text{скан}})$ (г, д, е) для системи зразків FG

Отримані залежності $I_p \sim (V_{cкан})^{1/2}$ та $E_p \sim \log(V_{cкан})$ дозволяють розрахувати коефіцієнти дифузії іонів Li⁺ при інтеркаляційному струмоутворенні в катодах на основі цих зразків. Беручи до уваги лінійний характер залежності $I_{\rm p} \sim (V_{\rm скан})^{1/2}$ вираз (7.3) можна представити у наступному вигляді:

$$I_{\rm p} = tg(\alpha) \left(V_{\rm cKaH}\right)^{1/2} \tag{7.5}$$

$$tg(\alpha) = 3,01 \cdot 10^5 \cdot S_{\text{kar}} \cdot n \cdot (2,3RT/bF)^{1/2} \cdot D^{1/2} C_0$$
(7.6)

де α – кут нахилу апроксимуючої лінії до осі $O(V_{ckah})^{1/2}$.

В нашому випадку для іонів Li⁺ n = 1, $C_0 = 0,00302$ моль/см³, а площа катодів $S_{\text{кат}} = 3,14 \text{ см}^2$. Тоді, для коефіцієнта дифузії справедливим буде вираз:

$$D = 0.53 \cdot 10^{-11} \cdot [tg(\alpha)]^2 \cdot bF / RT$$
(7.7)

Коефіцієнт Тафеля відповідно знаходимо із (7.4):

$$b = 2\mathrm{tg}(\beta) \tag{7.8}$$



Рисунок 7.5 – Функціональні залежності $I_{\rm p} \sim (V_{\rm скан})^{1/2}$ (а, б, в) та $E_{\rm p} \sim \log(V_{\rm скан})$ (г, д, е) для системи зразків *FS*

На рис. 7.6 представлено порівняльні діаграми розрахованих таким чином усереднених коефіцієнтів дифузії для процесів інтеркаляційного впровадження іонів літію в структуру катодних матеріалів на основі систем *FG* і *FS* та їх нанокомпозитів за умови різного ступеня гідратованості базових фаз. Аналіз діаграм підтверджує висловлене раніше припущення, що основною

причиною низької циклювальної здатності зразків цих синтезованих систем є присутня в матеріалах значна аморфна складова. Це яскраво ілюструють типово нижчі загалом значення коефіцієнтів дифузії більш високодисперсної системи *FS* та низькі значення цього параметру для нанокомпозитів *FG*/C і *FS*/C порівняно із базовими матеріалами. Схожі проблеми фіксували автори робіт [187], [199], [214], [217], [220], що зумовлювало низьку кулонівську ефективність відповідних ЛДС.





Очевидно, що саме по цій причині з метою уникнення блокування структури активних фаз в останніх роботах по даному напрямку вектор досліджень було зміщено на використання в ролі струмопровідного агенту вуглецевих ієрархічних наноструктур — нанотрубки, мезопористий вуглець, графенові шари та інші типи 3*D*-утворень складнішого характеру [205], [207], [221]–[223], [225].

7.2 Гальваностатичний режим роботи електрохімічних комірок

Наступним етапом тестування синтезованих наноструктурованих фторидів заліза в ролі катодів ЛДС є дослідження гальваностатичного режиму роботи електрохімічних комірок. Беручи до уваги запропонований авторами [216]–[217] двостадійний механізм інтеркаляції для фторидів 3*d*-металів та результати потенціодинамічного циклювання нами було застосовано два діапазони зміни потенціалів: глибокий розряд до 0,5 В, який передбачає перебіг реакції конверсії (1.5), та діапазон циклювання 4,5-1,8 В, що прогнозовано відповідає одноелектронному переносу (1.4) при інтеркаляції іонів літію.

Системи *FK* та *S*. На рис. 7.7 приведено гальваностатичні розрядні криві ЛДС з катодами на основі зразків систем *FK* та *S* в режимі 0,1С (1С = 237 А/кг) для розряду до 0,5 В (заряд / розрядний стенд «Tionid»).



Рисунок 7.7 – Розрядні криві ЛДС із катодами на основі трифторидів заліза систем *FK* і *S* при глибокому розряді до 0,5 В.

Для всіх зразків при глибокому розряді фіксуємо різної степені вираженості багатостадійний механізм струмоутворення [38]–[39]. Так у випадку зразка *FK*3, на основі кристалогідрату β-FeF₃·3H₂O, характерним є чіткий двоступеневий хід розрядної кривої (рис. 7.7, а) аналогічний до розрядних кривих цього матеріалу отриманих авторами [187] та [322]. Спостерігаємо різке падіння напруги відкритого кола до $\approx 2,2$ В в результаті формування адсорбційного шару іонів Li⁺ з їх подальшою дифузією вглиб структури в діапазоні 2,2-1,7 В. Друга стадія 1,4-0,5 В відповідає реакції конверсії з формуванням фази LiF та наночастинок металічного заліза. Максимальна питома ємність для цієї фази у нашому випадку становить 460 А·год/кг, в той час як авторами [187] для композиту FeF₃·3H₂O / C в діапазоні 4,5-1 В досягнуто значення максимальної початкової питомої ємності розряду 341 А·год/кг. Розрядна крива ЛДС з катодом на основі фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O (зразок *FK*0.33, рис. 7.7, а) є аналогічною як і для зразка *FK*3. Однак, характерним є більш плавне падіння потенціалу при формуванні поверхневого адсорбційного шару іонів Li⁺, що, ймовірно, зумовлено паралельним перебігом дифузійних процесів вглиб структури матеріалу внаслідок його більшої дисперсності. Це підтверджується наявним інтеркаляційним плато при порівняно вищому потенціалі $\approx 2,0$ В. При цьому також фіксується менш виражений двостадійний характер струмотворчих процесів, що, очевидно, є наслідком швидкого інтеркаляційного впровадження в глибинні області фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O через гексагональні канали в її структурі. В результаті, в даному випадку відсутнє повторне формування адсорбційного шару іонів Li⁺ на поверхні фаз впровадження перед початком реакції конверсії, що фіксується для зразка *FK*3 як різке падіння потенціалу від 1,7 В до 1,4 В. Натомість, для фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O спостерігаємо паралельний перебіг процесів інтеркаляції та конверсії починаючи від потенціалу $\approx 1,85$ В. Це забезпечує досягнення при глибокому розряді зразка *FK*0.33 питомої ємності 920 А·год/кг.

Для композитного зразка *FK*350, до складу якого входять фази *r*-FeF₃ (60%) і *HTB*-FeF₃·0,33H₂O (40%), розрядна крива є аналогічною до випадку катоду на основі фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O (рис. 7.7, а). Спостерігається незначний ріст швидкості падіння потенціалу при відтворенні всіх характерних стадій інтеркаляційного впровадження іонів Li⁺. Очевидним є, що визначальну роль при цьому відіграє наявність фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O в складі катоду, яка забезпечує хороший транспорт іонів Li⁺ в глибинні області катодної композиції. Авторами [187], [213]–[214] також відмічалось, що для зразків *HTB*-FeF₃·0,33H₂O характерними є вищі електрохімічні характеристики ЛДС порівняно із фазою *r*-FeF₃. Максимальна питома ємність для композитного зразка *FK*350 при розряді до потенціалу 0,5 В становить 800 А·год/кг.

Відмінний хід гальваностатичних розрядних кривих при глибокому розряді до 0,5 В спостерігається для композитних зразків *FK*425, *FK*450 та *FK*600 до складу яких входять фази безводного трифториду заліза та гематиту (рис. 7.7, б). Крива катоду *FK*450 демонструє двостадійний струмотворчий механізм для фторидів металів з перебігом реакції інтеркаляції іонів Li⁺ в при потенціалах > 2 В та реакції конверсії для потенціалів < 2 В. Для розрядних кривих зразків FK425 та FK600, із вищими значеннями процентного вмісту гематиту відповідно 22% та 60% порівняно із FK450 (18%), характерним є зниження типових значень потенціалу формування інтеркаляційного плато на першій стадії розряду при зростанні кількості фази α-Fe₂O₃. Одночасно це зумовлює формування додаткових інтеркаляційних плато в околі 1,7 В для цих зразків, що найбільш ймовірно відповідає інтеркаляційному впровадженню іонів Li⁺ в структуру гематиту за умови перебігу паралельної реакції конверсії (1.5) для фази *r*-FeF₃ [38]–[39]. Це повністю узгоджується із наявними додатковими струмовими піками на відповідних катодних вітках ЦВА цих зразків і, очевидно, пов'язано із типово нижчим характерним потенціалом розрядного плато для чистої фази гематиту, який становить 1,5 В. Про вірність наших припущень також свідчить аналогічний хід розрядних кривих для цих трьох композитних зразків при потенціалах < 1 В, що вказує на домінування реакції конверсії трифториду заліза на завершальних етапах розряду відповідних ЛДС. Ймовірним також є припущення, що частинки фази гематиту відіграють роль структурностабілізуючого агента для катодної композиції. В результаті це забезпечує повноту перебігу струмотворчих реакцій із залученням глибинних областей наночастинок фази r-FeF₃ і вносить свій вклад у формування додаткового плато в околі 1,7 В. Досягнуті значення максимальної питомої ємності при розряді до 0,5 В для зразків FK425, FK450 та *FK*600 відповідно становлять 750, 710 та 650 А·год/кг.

На розрядній кривій зразка S3 фіксуються дві стадії струмотворчого процесу, що, очевидно, відповідає структурно-фазовим трансформаціям фази $F_2F_5 \cdot 2H_2O$, що ініційовані впровадженням іонів Li⁺. Однак, як свідчать результати апробації цього матеріалу в оборотних ЛДС, це призводить до його непридатності для подальшого циклювання. Максимальна питома ємність цього зразка при розряді до 0,5 В рівна 340 А·год/кг. При цьому досягнуто значень питомої енергії та потужності відповідно 500 Дж/кг і 36 Вт/кг.



Рисунок 7.8 – Розрядні криві ЛДС із катодами на основі системи зразків *FK* в діапазоні циклювання 4,5-1,8 В (50 циклів)

На рис. 7.8 приведено результати гальваностатичного циклювання ЛДС з катодами на основі зразків системи *FK* в діапазоні 4,5-1,8 В. Для кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O (*FK*3) початкова питома ємність розряду становить 117 А·год/кг. Протягом 10 циклів спостерігається зміна кута нахилу розрядної кривої в діапазоні потенціалів 2,1-1,8 В за умови незначного зменшення

довжини основного плато на рівні ≈ 2,1 В (рис. 7.8, а). Ця ділянка є відповідальною за формування адсорбційного поверхневого шару іонів Li⁺ на початку реакції конверсії, а її наближення до вертикального положення свідчить про ріст швидкості цього процесу при циклюванні. Очевидно, що це зумовлено низькою швидкістю оборотної реакції конверсії базової фази і накопиченням залишкового вмісту фази LiF в катоді. В результаті фіксуємо падіння питомої ємності розряду до 75 А год/кг на 10 циклі. Аналогічна ситуація спостерігалась авторами [187] при здійсненні 35 циклів заряд / розряд композиту FeF₃·3H₂O / С в діапазоні 4,5-1 В – зафіксовано збереження питомої ємності на рівні 32,6 %. В нашому випадку при подальшому циклюванні на 20 циклі фіксуємо зниження характерного значення потенціалу для інтеркаляційного плато до $\approx 2,0$ B, яке зумовлено внеском залишкових фаз впровадження. На 50 циклі значення потенціалу зменшується до ≈ 1.9 В, що унеможливлює початок перебігу реакції конверсії. В результаті це призводить до стабілізації відтворення величини питомої ємності для зразка FK3 на рівні 53 А·год/кг, що становить 45% від початкового значення (рис. 7.9, а).

При гальваностатичному циклюванні ЛДС з катодом *FK*0.33 хід розрядної кривої на 1-му циклі (рис. 7.8, б) зумовлений швидкою інтеркаляцією поверхневих шарів частинок фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O, що забезпечується розвиненою системою гексагональних каналів в її структурі, з поступовим формуванням адсорбційного поверхневого шару іонів Li⁺. Плато в діапазоні потенціалів 2,1-1,8 В відповідає інтеркаляції глибинних областей частинок фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O та початку реакції конверсії. При цьому початкова питома ємність розряду 1 циклу становить 180 А·год/кг. Подальше циклювання характеризується зменшенням вкладу швидкої інтеркаляції поверхневих шарів, очевидно, внаслідок їх блокування залишковим вмістом фаз впровадження. Натомість, в діапазоні 3,0-2,1 В домінуючим стає процес формування адсорбційного поверхневого шару іонів Li⁺, для якого характерним є різке падіння потенціалу. Для діапазону 2,1-1,8 В домінуючим залишається процес глибинної інтеркаляції за умови незначного вкладу від реакції конверДля композитного зразка *FK*350 ситуація є схожою на протязі перших 2 циклів. При цьому початкова питома ємність розряду 1 циклу становить 162 А·год/кг. Починаючи з 5 циклу проявляється композитна природа матеріалу і спостерігається роздільний вклад його складових. Зокрема, присутність у зразку компоненти *r*-FeF₃ призводить до домінування процесу інтеркаляційного впровадження в наночастинки цієї фази, що фіксуємо як формування інтеркаляційного плато в околі 2,2 В. Також це зумовлює швидке падіння потенціалу в діапазоні 2,2-1,8 В як наслідок формування адсорбційного поверхневого шару іонів Li⁺ на початку реакції конверсії. Подальше циклювання супроводжується накопиченням залишкового вмісту в катоді фаз впровадження, що проявляється як зниження потенціалу інтеркаляційного плато до значення \approx 2,0 В на 50 циклі. Це відповідає зменшенню величини питомої ємності розряду до 80 А·год/кг, що становить 49% від початкового значення.

Результати гальваностатичного циклювання ЛДС на основі композитних зразків із вмістом гематиту – *FK*425, *FK*450 та *FK*600 (рис. 7.8, г, д, е) – повністю узгоджуються із зафіксованими тенденціями при потенціодинамічному циклюванні щодо прямої залежності величини потенціалів відповідних інтеркаляційних плато від процентного вмісту фази α -Fe₂O₃. Типово нижчий потенціал інтеркаляційного струмоутворення 1,5 В для фази гематиту виступає визначальним фактором при формуванні відповідної величини у випадку композитних матеріалів. Так у випадку зразка *FK*450 (рис. 7.8, д) домінуючими є струмотворчі процеси характерні для фази *r*-FeF₃. На протязі 50 циклів спостерігається тільки скорочення довжини інтеркаляційного плато з незначним падінням потенціалу при збереженні загального ходу розрядних кривих, що узгоджується із результатами роботи [187] для монофазного *r*-FeF₃. Початкова питома ємність розряду зразка *FK*450 становить 135 А·год/кг, а від-

повідні ємнісні втрати на 50 циклі – 57%. Для зразка *FK*425 (рис. 7.8, г) характерним є паралельний перебіг процесів дифузії в структуру матеріалу та формування поверхневого адсорбційного шару іонів Li⁺ за умови зниження потенціалу інтеркаляційного процесу в результаті поступового блокування базової фази. Початкова питома ємність 1 розряду зразка *FK*425 становить 155 А·год/кг, а відповідні ємнісні втрати на 50 циклі – 55%. Для композитного зразка *FK*600 (рис. 7.8, е) фаза гематиту є потенціаловизначальною. Початкова питома ємність 1 розряду зразка *FK*600 становить 120 А·год/кг. При цьому діапазон потенціалів > 2,2 В відповідає адсорбційному процесу. Після чого має місце інтеркаляційне впровадження в околі 2,2-2,1 В і початок реакції конверсії до 1,8 В. На протязі 50 циклів, як і для зразка *FK*450, спостерігається скорочення довжини інтеркаляційного плато при збереженні вигляду розрядних кривих. Це відповідає зменшенню величини питомої ємності розряду до 58 А·год/кг, що становить 48% від початкового значення.



Рисунок 7.9 – Деградація ємнісних (а) та енергетичних (б, в) питомих характеристик ЛДС на основі системи зразків *FK* (50 циклів) та порівняльна діаграма їх питомих енергетичних параметрів при розряді до 0,5 В

Хід кривих циклічної стабільності питомих ємнісних та енергетичних параметрів ЛДС для всієї системи зразків FK є аналогічним (рис. 7.9). Спостерігається ємнісне згасання порядку $\approx 45-55$ % на протязі 50 циклів заряд / розряд, що повністю узгоджується із встановленим фактом незначної деградації вигляду відповідних ЦВА. При цьому, максимальне значення початкової питомої ємності та найкраще її збереження (54 %) при циклюванні в діапазоні 4,5-1,8 В демонструє зразок *FK*0.33 (*HTB*-FeF₃·0,33H₂O). Найвищий ступінь деградації ЛДС 57 % зафіксовано для зразка FK425, що містить 22% α-Fe₂O₃. Найвищі питомі енергетичні показники також зафіксовано для зразка *FK*0.33: $E_{\text{пит}} = 380 \text{ Вт} \cdot \text{год/кг}, P_{\text{пит}} = 62 \text{ Вт/кг} - для діапазону циклюван$ ня; $E_{\text{пит}} = 1240 \text{ Вт·год/кг}, P_{\text{пит}} = 32 \text{ Вт/кг} - при розряді до 0,5 В (рис. 7.9, г).$ Необхідно відмітити, що в той час як енергетичне згасання при циклюванні становить близько 50 %, то питома потужність зменшується лише на ≈ 15 %. Також потрібно відзначити, що при розряді до 0,5 В значення питомої потужності зразків системи *FK* є близькими ($P_{\text{пит}} \approx 30-32 \text{ Вт/кг}$) і порівняно меншими ніж у випадку циклювання цих матеріалів в діапазоні 4,5-1,8 В.

Системи FG та FS. На рис. 7.10 приведено гальваностатичні розрядні криві ЛДС на основі зразків систем FG та FS отримані в режимі 0,1С. Чітких тенденцій до збільшення величини питомої ємності для систем зразків FG і FS при зростанні ступеня їх дисперсності не фіксується. Так у випадку зразків FG3, FG3U та FG3/C (рис. 7.10, а) хід розрядних кривих при розряді до 0,5 В є схожим до поведінки відповідної розрядної кривої фази β -FeF₃·3H₂O зразка FK3. При цьому фіксуємо ріст питомої ємності для більш дисперсного зразка FG3 з ламелярною морфологією до 638 А·год/кг порівняно із мікрокристалічним матеріалом FK3 (460 А·год/кг) [48]. Подальше його диспергування (FG3U) зумовлює домінування адсорбційних процесів при електрохімічному впровадженні іонів Li⁺ і, як наслідок, до блокування глибинних областей матеріалу, на що вказують відповідно стрімке падіння потенціалу до 1,5 В та значне скорочення довжини інтеркаляційного плато в цьому околі. В результаті фіксуємо падіння величини питомої ємності до 415 А·год/кг.


Рисунок 7.10 – Розрядні криві ЛДС на основі зразків систем FG і FS та їх нанокомпозитів при розряді до 0,5 В (на вставках приведено відповідні розрядні криві 1 циклу в діапазоні циклювання 4,5-1,8 В)

Формування нанокомпозиту *FG*3/C дозволяє активізувати дифузійні процеси у катоді за рахунок швидкого електронного траспорту, що призводить до зростання питомої ємності при глибокому розряді ЛДС до 700 А·год/кг. При цьому має місце розділення процесів інтеркаляції та конверсії, що фіксується як наявність на розрядних кривих відповідних плато в діапазонах потенціалів 2,0-1,7 В та 1,5-1,2 В [49]. В діапазоні 4,5-1,8 В відповідні значення початкових питомих ємностей розряду 1 циклу для зразків *FG3*, *FG3U* та *FG3/C* становлять 130, 76 та 199 А·год/кг (рис. 7.10, а, вставка).

Розрядні криві високодисперсних зразків *FS3* та *FS3/C* з наночастинками кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O сферичної форми (рис. 7.10, г) демонструють стрімке падіння напруги відкритого кола до \approx 1,5 В, яке зумовлено швидкою адсорбцією іонів літію на високорозвиненій поверхні матеріалів. Після цього формуються більш пологі ділянки кривих, які вказують на паралельний перебіг як інтеркаляційних так і адсорбційних процесів. В результаті фіксуються відносно невеликі значення величин питомої ємності 213 та 325 А·год/кг відповідно при розряді зразків *FS3* та *FS3/C* до 0,5 В. В діапазоні циклювання 4,5-1,8 В ці зразки демонструють надзвичайно низькі значення питомих ємностей (рис. 7.10, г, вставка), що, очевидно, є проявом наявності в базовому матеріалі залишків молекул ПАР (ЦТАВ) і стало причиною відмови від подальших досліджень їх циклювальної здатності.

Для зразків FG0.33, FG0.33U та FG0.33/C (рис. 7.10, б) характерним є чітко виражений трьохстадійний струмотворчий механізм. Найбільш ймовірним є припущення, що це зумовлено їх морфологічними особливостями, а саме наявністю зеренної структури макроблоків фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O. Стрімке падіння потеціалу з формуванням характерних сходинок в околі 2,0 В та 1,5 В відповідає зміні струмотворчих процесів з адсорбційного на дифузійний при впровадженні іонів Li⁺ в структуру відповідно поверхневих дрібних зерен та глибинних областей макроблоків цих матеріалів. Подальше зменшення потенціалу відповідає реакції конверсії фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O. Про визначальний вплив морфології зразків *FG*0.33, *FG*0.33U та *FG*0.33/C на перебіг струмотворчих процесів в ЛДС на їх основі вказує також динаміка зміни довжини плато для діапазону потенціалів 2,0-1,5 В. Для опроміненого ультразвуком зразка *FG*0.33U характерним є облущування дрібної зеренної структури з формуванням двофракційного матеріалу. Це зумовлює більшу доступність глибинних областей макроблоків для інтеркаляційного впровадження і призводить в результаті до збільшення довжини цього плато потенціалів та до росту величини питомої ємності цього зразка до 760 А·год/кг при глибокому розряді порівняно із вихідним *FG*0.33 (603 А·год/кг). У випадку нанокомпозиту *FG*0.33/С, для якого характерним є подальше руйнування макроблоків із збільшенням величини питомої площі поверхні, адсорбційні процеси є більш інтенсивними, що зумовлює зменшення довжини плато в діапазоні 2,0-1,5 В. При цьому, тривалий перебіг реакції конверсії при глибокому розряді до 0,5 В дозволяє досягнути максимальної величини питомої ємності для нанокомпозиту 819 А·год/кг. В діапазоні циклювання 4,5-1,8 В відповідні значення початкових питомих ємностей розряду 1 циклу для зразків *FG*0.33, *FG*0.33U та *FG*0.33/С становлять 140, 236 та 125 А·год/кг.

Хід розрядних кривих ЛДС на основі високодисперсних матеріалів FS0.33 та FS0.33/C (рис. 7.10, д) також вказує на домінування високоінтенсивних процесів поверхневого накопичення іонів Li⁺ при розряді до потенціалу \approx 1,5 В. Внаслідок цього характерна сходинка потенціалів в діапазоні 2,0-1,5 В, яка фіксувалась для зразків FG0.33, FG0.33U та FG0.33/C, є відсутньою. Можна тільки відмічати точки перегину кривої, наявність яких також підтверджує два типи структурних елементів в базовому матеріалі, в які здійснюється впровадження іонів Li⁺. При цьому, наявність наскрізних гексагональних каналів в структурі HTB-FeF₃·0,33H₂O забезпечує хороший іонний траспорт впродовж реакції конверсії, що дозволяє досягти достатньо високих значень питомої ємності при глибокому розряді зразків FS0.33 та FS0.33/C до 0,5 В, які становлять відповідно 608 та 771 А·год/кг. Для 1 циклу розряду в діапазоні циклювання 4,5-1,8 В відповідні значення максимальних початкових питомих ємностей для цих зразків рівні 168 та 112 А·год/кг.

Хід розрядних кривих ЛДС на основі зразків FG0, FG0U та FG0/С (рис. 7.10, в) є схожим між собою, що узгоджується з результатами структурно-морфологічних досліджень щодо відсутності впливу ультразвукового опромінення. Спостерігається лише незначне зниження для нанокомпозиту FG0/C потенціалів двох основних етапів струмотворчого механізму. Зафіксовані в цьому випадку значення питомої ємності при розряді до 0,5 В для зразків FG0, FG0U та FG0/C становлять відповідно 703, 746 та 738 А·год/кг. Необхідно відмітити, що у вибраному діапазоні циклювання для зразків

FG0.33/С та FG0/С спостерігаються типово менші значення питомої ємності

розряду першого циклу ніж у випадку базових зразків (рис. 7.10, б, в, вставки), що зумовлено домінуванням адсорбційних процесів при інтеркаляційному впровадженні іонів Li⁺ в структуру нанокомпозитів в цьому діапазоні потенціалів. Отриманий результат підтверджує висновки про залежність величини електропровідності від якості покриття поверхні частинок базових матеріалів струмопровідним агентом. Для зразків *FG*0, *FG*0U та *FG*0/C значення початкових питомих ємностей розряду 1 циклу в діапазоні 4,5-1,8 В відповідно становлять 153, 137 та 85 А·год/кг (рис. 7.10, в, вставка).

Розрядні криві ЛДС зразків FS0 та FS0/C (рис. 7.10, е) є принципово відмінними між собою [53]. Для зразка FS0 властивим є двостадійний струмотворчий механізм, а для відповідного нанокомпозиту FS0/C – трьохстадійний. Наявність додаткового інтеркаляційного плато, найбільш ймовірно, зумовлена зміною фазо-



Рисунок 7.11 – Ємнісні втрати в ЛДС на основі системи зразків *FG* і їх нанокомпозитів

вого складу зразка FSO при формуванні композиту шляхом ультразвукового опромінення. Беручи до уваги значну схожість розрядних кривих зразків FSO і FS3 (рис. 7.10, г та е) та зважаючи на результати месбауерівської спектроскопії зразка FSO стосовно наявності великої кількості залишкових молекул H_2O в структурі матеріалу (інтегральна інтенсивність відповідного дублету становить 76%) можна стверджувати, що вихідний зразок FSO також містив у своєму складі фазу β-FeF₃·3H₂O в аморфному стані. В результаті внаслідок ультразвукового опромінення в середовищі ацетону відбувається її часткова кристалізація. Характерні значення питомої ємності ЛДС для зразків FSO та FSO/C відповідно становлять для глибокого розряду 370 та 610 А·год/кг, а для 1 циклу розряду в діапазоні циклювання – 52 та 122 А·год/кг.

Таким чином, при гальваностатичному циклюванні ЛДС з катодами на основі зразків системи FG в діапазоні 4,5-1,8 В (рис. 7.11) встановлено, що найвище значення питомої ємності розряду першого циклу 236 А·год/кг продемонстрував зразок FG0.33U. При цьому, для всіх зразків системи FG спостерігається значне ємнісне згасання до величин порядку 10-20 А·год/кг на протязі 50 циклів заряд / розряд, що становить 5-25% від початкових значень на 1-му циклі. Найвищий показник деградації ємнісних характеристик зафіксовано також для зразка FG0.33U. Відповідно найкраще збереження питомої ємності спостерігається для серії зразків FG0 (рис. 7.11, в).



Рисунок 7.12 – Порівняльні діаграми питомих енергетичних характеристик ЛДС на основі системи зразків *FG* для діапазону циклювання 4,5-1,8 В (а) та у випадку глибокого розряду до 0,5 В (б)

На рис. 7.12 представлено порівняльні діаграми питомих енергетичних характеристик ЛДС на основі зразків системи *FG* для діапазону циклювання 4,5-1,8 В та у випадку глибокого розряду до 0,5 В. Максимальні значення питомої енергії в діапазоні циклювання при 1-му розряді демонструє матеріал *FG*0.33U ($E_{\text{пит}} \approx 475 \text{ Вт·год/кг}$) з

питомою потужністю $P_{\text{пит}} \approx 45 \text{ Bt/kg}.$ При розряді до 0,5 В найвищими значеннями питомих енергетичних характеристик володіє ЛДС на основі нанокомпо-FG0.33/C $(E_{\text{пит}} \approx 1640 \text{ Вт} \cdot \text{год/кг},$ зиту $P_{\text{пит}} \approx 45 \text{ Вт/кг}$) (рис. 7.12, б). Чітких тенденцій щодо переваги нанокомпозитів із струмопровідним агентом над базовими матеріалами в плані підвищення питомих ємнісних та енергетичних параметрів відповідних ЛДС не встановлено [52]. Також необхідно відмітити, що величина питомої потужності в межах серії зразків однакової гідратованості є практично незмінною. При цьому найвищі значення цього параметру ≈ 45 Вт/кг є властивими для зразків серії FG0.33, які являють собою монофазний *HTB*-FeF₃·0,33H₂O з характерною розвиненою системою гексагональних структурних каналів.

При гальваностатичному циклюванні ЛДС на основі зразків системи FS встановлено, що значення питомої ємності розряду 1 циклу є близькими до



Рисунок 7.13 – Ємнісні втрати в ЛДС на основі системи зразків *FS* (а, б) та діаграма їх питомих енергетичних характеристик при розряді до 0,5 В (в)

характерних значень зразків системи *FG* відповідного ступеня гідратованості. Водночас, ємнісне згасання ЛДС на основі *FS*0.33 і *FS*0 та їх нанокомпозитів є значно стрімкішим. Фіксуємо втрату питомої ємності близько 80-90% вже на 10 циклі заряд / розряд (рис. 7.13, а, б), а для 50 циклу – 95-97%.

Таким чином, виявлено чітку тенденцію до зменшення показника циклювальної здатності для трифторидів заліза систем *FG* та *FS* при зростанні ступеня їх дисперсності, зокрема при зростанні аморфної компоненти матеріалів. Вагомий вплив при цьому чинять морфологічні характеристики зразків. Як і у випадку системи *FG*, найвищі значення питомої енергії встановлено для ЛДС з катодом на основі *FS*0.33/С ($E_{пит} \approx 1545$ Вт·год/кг) з базовою фазою кристалогідрату *HTB*-FeF₃·0,33H₂O (рис. 7.13, в).

7.3 Фазові трансформації катодних матеріалів на різних етапах інтеркаляції – деінтеркаляції іонів літію

Метою наступного етапу досліджень, зважаючи на складний характер струмотворчих механізмів у синтезованих фторидах заліза та значне ємнісне згасання ЛДС на їх основі, стало вивчення процесів трасформацій кристалічних граток базових фаз при інтеркаляційному впровадженні іонів літію в їх структуру. Для цього застосовано метод ХСФА аналізу катодів на різних етапах інтеркаляції – деінтеркаляції іонів літію, а також, беручи до уваги прогнозовану зміну зарядового стану іонів заліза, більш чутливий метод месбауерівської спектроскопії.

7.3.1 Х-променевий структурно-фазовий аналіз та месбауерівські дослідження сполук впровадження (системи *FK* і *S*)

Для системи *FK* дослідження проводились для найбільш перспективного зразка *FK*0.33 та ряду композитних матеріалів *FK*350, *FK*425, *FK*450 та *FK*600, поведінка яких при інтеркаляції є невідомою на даний час із літературних джерел. При цьому ХСФА аналіз здійснювався для обидвох сторін катодів – інтеркальованої (червоні лінії дифрактограм) та контактної (чорні лінії) – для встановлення повноти залучення всього об'єму катодних композицій в струмотворчих реакціях.

*Катод FK*0.33. На першому циклі при розряді ЛДС з катодом *FK*0.33 до потенціалу 1,8 В, згідно результатів ХСФА аналізу інтеркальованої та контактної сторін катоду (рис. 7.14), має місце часткова аморфізація базової фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O, що також відмічалось авторами [187]. Для основних рефлексів цієї фази (002) та (220) властивим є помітне уширення ліній, що також вказує на диспергування матеріалу при інтеркаляції іонів Li⁺. Із контактної сторони катоду зафіксовано формування фази β-FeF₃·3H₂O та невідомої фази впровадження із структурою гранату (*Ia*3*d*).



Рисунок 7.14 – Дифрактограми катоду *FK*0.33 на етапах інтеркаляції – деінтеркаляції іонів Li⁺

Як повідомлялось в [199] та [323] для дифрактограм катодів при інтеркаляції трифториду заліза іонами Li⁺ для ступеня впровадження в діапазоні x = 0-2,18, що відповідає розряду ЛДС до 1,5 В, характерним є перерозподіл інтенсивностей основних рефлексів та зміщення їх кутових позицій, що вказує на зростання об'єму елементарної гратки матеріалу. В ряді літературних джерел [187], [203], [216], [241] в результаті ХСФА аналізу інтеркальованих катодів на основі FeF₃ та його гідратованих форм фіксували часткову аморфізацію матеріалів при розряді ЛДС до 2,0 В та подальше формування фаз впровадження LiF та Fe⁰ в результаті початку перебігу реакції конверсії. Подальший глибокий розряд до 1,0 В супроводжувався повною аморфізацію вихідних фаз з наростанням вмісту продуктів конверсійної реакції LiF i Fe⁰.

Виявлена нами фаза впровадження із гранатовою структурою є ізоморфною до фази Li₃Na₃Fe₂F₁₂ (PDF: 77-2091, ICSD #17056), що була синтезована авторами [324] Наявність іонів Na⁺ в нашому випадку є виключеною, тому найбільш ймовірно, що склад зафіксованої невідомої фази впровадження буде наступним – $Li_6Fe_2F_{12}$. Згадки про існування фази $Li_6Fe_2F_{12}$ та її структурну стабільність в літературних джерелах та в базах даних кристалічних структур відсутні. Результати месбауерівської спектроскопії свідчать про октаедричну координацію іонів Fe³⁺ в цій структурі (рис. 7.15), що, очевидно, зумовлено високою стабільністю комплексів $[FeF_6]^{3-}$ ($K_f = 10^{15,04}$) [325]. Відповідно тетра- і додекаедричні позиції гранатової структури повинні займати іони Li⁺, що є не зовсім логічним з точки зору побудови елементарної гратки цієї фази беручи до уваги їх типово різні розміри. Нами здійснено кілька спроб ціленапрямленого синтезу фази Li₆Fe₂F₁₂ для підтвердження факту її існування, які однак виявилися невдалими. В усіх випадках кінцевим продуктом була фаза ортофериту половинного складу Li₃FeF₆ від прогнозованого Li₆Fe₂F₁₂. Можливо, що це є свідченням структурної нестабільності сполуки Li₆Fe₂F₁₂, яку ми зафіксували в нерівноважних умовах як фазу впровадження при електрохімічній дифузії іонів літію в структуру фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O з одночасним формуванням кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O.

Фіксація перебігу реакції *HTB*-FeF₃·0,33H₂O \rightarrow β-FeF₃·3H₂O на контактній стороні катоду свідчить про дифузію молекул води вивільнених внаслідок аморфізації базової фази підчас інтеркаляції літію в напрямку струмознімача. Ймовірно, що саме при таких нерівноважних умовах (своєрідний рідкофазний синтез) мають місце паралельні процеси формування фази кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O та фази впровадження ймовірного складу Li₆Fe₂F₁₂ із гранатовою структурою, які стимулюються електрохімічною дифузією іонів літію в базову фазу *HTB*-FeF₃·0,33H₂O. При цьому очікуваних фаз LiF і Fe⁰ в даному випадку не виявлено. При заряді ЛДС до 4,5 В на 1-му циклі фаза із гранатовою структурою фіксується як на контактній стороні так і на інтеркальованій, що свідчить про подальший перебіг реакції її утворення по всьому об'єму катода. При цьому спостерігається зменшення інтенсивностей основних рефлексів базової фази. Також необхідно відмітити, що фаза β-FeF₃·3H₂O залишається наявною лише на контактній стороні катоду.

Зафіксовані тенденції мають місце впродовж всього процесу циклювання ЛДС в діапазоні 4,5-1,8 В за умови наростання аморфної складової в катодній композиції аж до її повного домінування при розряді до 1,8 В на 10 циклі. При цьому на дифрактограмі починають чітко фіксуватись основні рефлекси (111) і (200) фази LiF та рефлекс (110) для Fe⁰. Водночас при заряді ЛДС до 4,5 В наявні тільки сліди цих фаз, що вказує на оборотність реакції конверсії. На дифрактограмах контактних сторін катоду на 10 циклі як при розряді так і при заряді залишаються наявними сліди фази β -FeF₃·3H₂O та фази



Рисунок 7.15 – Месбауерівські спектри катоду *FK*0.33

впровадження ймовірного складу Li₆Fe₂F₁₂. Тенденції щодо аморфізації базової фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O при нарощуванні кількості циклів заряд / розряд є причиною зафіксованих в пп. 7.2 ємнісних втрат ЛДС порядку 45%.

Месбауерівські спектри катоду *FK*0.33 при циклюванні в діапазоні 4,5-1,8 В (рис. 7.15) залишаються практично незмінними за умови незначного уширення ліній дублетної компоненти на 10 циклі, що вказує на формування

кристалічно нееквівалентних позицій іонів заліза внаслідок аморфізації базової фази при інтеркаляції. Характеристичні параметри дублетної складової спектру ($I_S = 0,43$ мм/с та $Q_S = 0,59$ мм/с) незмінно вказують на високоспіновий стан іонів заліза Fe³⁺ в октаедричному оточенні протиіонів. Прогнозованої зміни зарядового стану іонів заліза до +2 не встановлено.

При глибокому розряді ЛДС з катодом FK0.33 до 0,5 В на дифрактограмах від обидвох сторін катоду (рис. 7.14) спостерігається повна аморфізація як базової фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O так і сформованого кристалогідрату β-FeF3·3H2O за умови наростання вмісту фази впровадження із гранатовою структурою. При цьому також фіксуються незначні сліди фаз LiF і Fe⁰. Необхідно відмітити, що дифрактограми обидвох сторін катоду практично ідентичні, що вказує на повноту участі всього об'єму катодної композиції в струмотворчих реакціях. Мессбауерівський спектр (рис. 7.15) відпрацьованого катоду є типовим для ядер Fe⁵⁷ в октаедричному оточенні, що, ймовірно, відповідає октаедричним позиціям [FeF₆]³⁻ в гранатовій структурі. Водночас, характеристичні параметри дублету є також дуже близькими до значень зафіксованих авторами [180] при дослідженнях аморфної фази трифториду заліза, яка формується топологічно випадковою сіткою з октаедрів FeF₆, що утворюють 3, 4, 5 та 6 ланкові кільця. Таким чином, в нашому випадку для зразка *FK*0.33, який являє собою фазу *HTB*-FeF₃ \cdot 0,33H₂O, нами поряд із двостадійним механізмом інтеркаляції для даних структур запропонованим авторами [326]–[327], встановлено альтернативний механізм струмотворчих реакцій з утворенням фази ймовірного складу Li₆Fe₂F₁₂ з гранатовою структурою ізоморфною до Li₃Na₃Fe₂F₁₂ (PDF: 77-2091, ICSD #17056):

$$9FeF_{3} \cdot 0,33H_{2}O + 12Li^{+} + 12e^{-} \rightarrow 2Li_{6}Fe_{2}F_{12} + FeF_{3} \cdot 3H_{2}O + 4Fe^{0}$$
(7.9)

$$4\text{FeF}_{3}\cdot 3\text{H}_{2}\text{O} + 6\text{Li}^{+} + 6e^{-} \rightarrow \text{Li}_{6}\text{Fe}_{2}\text{F}_{12} + 3\text{H}_{2}\text{O} + 2\text{Fe}^{0}$$
(7.10)

 $LiBF_4 + H_2O \rightarrow BOF + LiF + 2HF$ (7.11)

В результаті кінцевими продуктами струмотворчих реакцій власне і є зафіксовані нами фази $Li_6Fe_2F_{12}$, LiF і Fe⁰, а також при цьому має місце незначне виснаження електроліту. ХСФА аналіз катодів 10 циклу вказує на високу ймовірність оборотності запропонованої нами реакції (7.9) та на можливість застосування фази $Li_6Fe_2F_{12}$ в ролі катодного матеріалу. В цьому плані необхідно особливо відзначити останні пілотні роботи [328]–[330] (2017-2018 рр.) по успішній апробації сполук половинного складу Li_3FeF_6 та Na₃FeF₆ в якості катодних матеріалів іонних джерел живлення, що достатньо добре корелює із нашими висновками та є їх своєрідним підтвердженням.

*Катод FK*350. ХСФА аналіз демонструє швидку аморфізацію базових фаз r-FeF₃ та *HTB*-FeF₃·0,33H₂O по всьому об'єму цього композиту вже на 1-ому циклі при розряді до 1,8 В відповідного ЛДС (рис. 7.16).





Це також підтверджується результатами месбауерівської спектроскопії (рис. 7.17), які свідчать про руйнування фази *r*-FeF₃ на що вказує відсутність відповідного дублету із близьким до нуля значенням квадрупольного розщеплення у спектрі катоду при розряді ЛДС. Натомість має місце зміна зарядового стану іонів заліза із +3 на +2, які формують на спектрі відповідну дублетну складову із $Q_{\rm S} \ge 2,5$ мм/с. При цьому на дифрактограмах як інтеркальованої так і контактної сторін катоду фіксуються лише незначні сліди основних рефлексів фаз Li₆Fe₂F₁₂, LiF і Fe⁰. При заряді до 4,5 В на месбауерівському спектрі починає проявлятись дублет фази *r*-FeF₃ і водночас знижується інтегральна інтенсивність дублетної компоненти, що відповідає іонам Fe²⁺. Натомість на дифрактограмах фіксуються більш інтенсивні рефлекси фази впровадження із гранатовою структурою та продуктів реакції конверсії базових фаз композиту *FK*350 LiF і Fe⁰.

Таким чином, в даному випадку має місце паралельний перебіг двостадійного струмотворчого механізму за реакціями (1.4) і (1.5) та запропонованого



Рисунок 7.17 – Месбауерівські спектри катоду *FK*350 на різних етапах інтеркаляції

нами альтернативного варіанту із формуванням фази впровадження $Li_6Fe_2F_{12}$. Однак, на жодній із дифрактограм катодів зразка *FK*350 (рис. 7.16) не зафіксовано формування фази β-FeF₃·3H₂O. Очевидно тут мають місце струмотворчі реакції дещо відмінні від (7.9):

$$4FeF_{3} \cdot 0,33H_{2}O + 6Li^{+} + 6e^{-} \rightarrow Li_{6}Fe_{2}F_{12} + 1,32H_{2}O + 2Fe^{0}$$
(7.12)

$$4FeF_3 + 6Li^+ + 6e^- \rightarrow Li_6Fe_2F_{12} + 2Fe^0$$
(7.13)

На перебіг класичного механізму чітко вказує зафіксована зміна зарядового стану іонів заліза при інтеркаляції, що відповідає фазі впровадження $Li^+Fe^{2+}F_3$, та зменшення її вмісту при заряді до 4,5 В на 1-ому циклі, що вказує на оборотність процесу. Продовження циклювання призводить до нарощування аморфної складової при розряді до 1,8 В і при цьому фаза впровадження $Li^+Fe^{2+}F_3$, згідно результатів месбауерівської спектроскопії, повністю трансформується у LiF і Fe⁰. Водночас, поява на спектрі зарядженого на 10 циклі катоду дублетної компоненти, що відповідає іонам Fe²⁺, чітко вказує на оборотність цієї реакції.

Про перебіг альтернативного механізму інтеркаляційного впровадження іонів Li⁺ свідчить наявність на дифрактограмах катодів фази ймовірного складу Li₆Fe₂F₁₂ з гранатовою структурою. Після 10 циклів розряд / заряд в діапазоні 4,5-1,8 В на дифрактограмі катоду після розряду присутні тільки незначні включення фаз Li₆Fe₂F₁₂, LiF та Fe⁰, а після подальшого заряду матеріал повністю аморфізується, що вказує на оборотність запропонованого нами альтернативного варіанту струмотворчого механізму.

При глибокому розряді до 0,5 В зафіксовані 2 дублетні компоненти месбауерівського спектру відповідають ядрам Fe^{57} в координаційних октаедрах гранатової структури та гідратованій фазі *HTB*-FeF₃·0,33H₂O. При цьому наявність залишкового вмісту *HTB*-FeF₃·0,33H₂O та фази впровадження Li₆Fe₂F₁₂ підтверджується XCФA аналізом контактної сторони інтеркальованого катоду. Натомість для інтеркальованої сторони характерним є наявність на дифрактограмі чітких рефлексів фаз LiF і Fe⁰ та незначних слідів фази із гранатовою структурою.

Катод FK425. В даному випадку ситуація є аналогічною як і при інтеркаляції катодів на основі зразка FK350, при цьому зберігаються всі основні намічені тенденції. В результаті ХСФА аналізу зафіксовано значну аморфізацію базових фаз в ході інтеркаляції / деінтеркаляції за умови формування незначних слідів фази із гранатовою структурою (рис. 7.18). При цьому формування кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O не спостерігається. Також не зафіксовано типових проявів домішкової фази гематиту, основна частина якої перебуває в суперпарамагнітному стані і, очевидно, одразу бере участь в незворотній у даному випадку реакції конверсії. Факт аморфізації матеріалу однозначно підтверджують результати месбауерівської спектроскопії (рис. 7.19). Встановлено, що при розряді ЛДС до 1,8 В та подальшому глибокому розряді до 0,5 В спостерігається повне розвпорядкування магнітної структури основної фази композиту *r*-FeF₃, про що свідчить відсутність зееманівської складової на спектрах інтеркальованих катодів. Зафіксовані зміни зарядового стану іонів заліза із +3 на +2 при розрядах до 1,8 В на 1 та 10 циклах, а також відповідно зворотні процеси при зарядах до 4,5 В однозначно вказують на паралельний перебіг класичного та альтернативного струмотворчих механізмів, а також на оборотній характер класичного механізму. Його перебіг також підтверджується результатами месбауерівських досліджень при глибокому розряді катода *FK*425, які вказують на формування цілого ряду зарядових станів іонів заліза (\approx 4-5) із дробовими значеннями в діапазоні від +3 до +2 та на наявність наночастинок металічного заліза в суперпарамагнітному стані. Причиною зміни магнітної структури основної фази композиту *r*-FeF₃ є зменшення розмірів частинок матеріалу в процесі інтеркаляції внаслідок аморфізації. На оборотність струмотворчих процесів чітко вказує відновлення магнітного впорядкування у випадку зарядженого катода на 1 циклі заряд / розряд, про що свідчить поява у відповідному спектрі зееманівського секстету із ефективним магнітним полем 390 кЕ, вміст якого становить 40%.



Рисунок 7.18 – Дифрактограми катоду FK425 на різних етапах інтеркаляції

Після 10 циклів розряд / заряд матеріал катоду практично повністю аморфний 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. Таким чином,

спостерігаємо подальшу тенденцію до поступового переходу матеріалу катоду FK425, як і у випадку вищедосліджуваних зразків, в аморфний стан при нарощуванні циклів заряд / розряд. Це вказує на основну причину ємнісного згасання відповідних ЛДС – блокування глибинних областей катодної композиції внаслідок аморфізації базової фази при інтеркаляційному впровадженні в її структуру іонів літію, що поступово знижує ефективність іонного транспорту в матеріалі і, як наслідок, призводить до зменшення кулонівської ефективності ЛДС.



Рисунок 7.19 – Месбауерівські спектри катоду *FK*425

Катод FK450. При розряді до 1,8 В на 1 циклі ЛДС на основі композитного зразка FK450 знову, як і для монофазного матеріалу FK0.33, фіксуємо формування на контактній стороні відповідного катода фази кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O (рис. 7.20). В даному випадку це, очевидно зумовлено наявністю в матеріалі залишків сорбованих молекул води, в результаті чого в процесі інтеркаляції стає можливим частковий фазовий перехід для домінуючої фази композиту *r*-FeF₃ $\rightarrow \beta$ -FeF₃·3H₂O. До виникнення такої ситуації, найбільш ймовірно, призводить застосований спосіб синтезу матеріалу, який передбачав безперервний нагрів із сталою швидкістю зростання температури без застосування стадії витримки при досягненні кінцевої заданої температури. Також свій вклад, очевидно, вносять і морфологічні характеристики цього композиту. Характерна губчаста структура, яка є притаманною для зразка FK450 підвищує його сорбційні властивості [39]. Необхідно відмітити, що в цьому випадку фіксуються лише незначні сліди фази впровадження із гранатовою структурою. Це вказує на той факт, що ймовірність перебігу запропонованого нами альтернативного струмотворчого механізму згідно реакцій (7.9), (7.10) та (7.12) є значно вищою для фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O порівняно із реакцією (7.13) у випадку безводної форми трифториду заліза.



Рисунок 7.20 – Дифрактограми катоду *FK*450 на різних етапах інтеркаляції

Для інтеркальованих катодів на основі зразка FK450 зберігається зафіксована нами тенденція до поступового накопичення залишкового вмісту аморфної складової матеріалу, динаміка зміни якої корелює із встановленим для нього значенням ємнісного згасання при збільшенні кількості циклів заряд / розряд. Це також яскраво ілюструє зміна характерного вигляду відповідних месбауерівських спектрів (рис. 7.21), яка свідчить про розвпорядкування магнітної структури домінуючої фази композитного матеріалу *r*-FeF₃ при інтеркаляції внаслідок диспергування зразка. На 10 циклі фіксується значне уширення ліній дублетних складових, що вказує на продовження аморфізації базових фаз цього матеріалу в результаті перебігу струмотворчих реакцій.

Також слід відмітити, що в даному випадку характерним є відсутність рефлексів фаз LiF і Fe⁰ при циклюванні в діапазоні 4,5-1,8 В, що вказує на одностадійний струмотворчий механізм з перебігом інтеркаляційного

впровадження іонів літію та уникненням стадії реакції конверсії безводного трифториду заліза. Наявність продуктів реакції конверсії LiF і Fe⁰ фіксується лише при розряді ЛДС до 0,5 В. При цьому жодних видимих впливів домішкової фази гематиту не встановлено. Також в цьому випадку не фіксується зміни зарядового стану іонів заліза.

*Катод FK*600. Характерною особливістю цього композитного матеріалу є переважаючий вміст фази гематиту, що і повинно визначати його електрохімічні властивості. Типовий прояв цього був



Рисунок 7.21 – Месбауерівські спектри катоду *FK*450

встановлений нами в попередньому параграфі, де зафіксовано потенціаловизначальну роль фази гематиту при роботі ЛДС в гальваностатичному режимі. Однак, результати ХСФА аналізу катодів на основі зразка FK600 свідчать про структурну стабільність фази гематиту в усьому застосованому діапазоні циклювання 4,5-1,8 В на протязі досліджуваних 10 циклів (рис. 7.22). При цьому навіть не спостерігається видимого уширення ліній основних рефлексів цієї фази, яке б свідчило про електрохімічно-стимульовану дифузію іонів літію в її структуру. Це може свідчити на користь пасивної участі фази гематиту в інтеркаляційних процесах та відводити їй роль структурностабілізуючого агента. Водночас, фаза *r*-FeF₃ зазнає значної аморфізації вже при 1-ому розряді до 1,8 В. Це також чітко підтверджується результатами месбауерівської спектроскопії цього інтеркальованого катоду, які свідчать про розвпорядкування магнітної структури фази r-FeF₃ внаслідок диспергування (рис. 7.23). При цьому на дифрактограмі чітко фіксуються основні рефлекси (111) і (200) фази LiF та рефлекс (110) для Fe⁰, що вказує на перебіг класичного двостадійного струмотворчого механізму в даному випадку. При заряді до 4,5 В інтенсивність цих рефлексів знижується, а на відповідному месбауерівському спектрі фіксується формування незначного зееманівського секстету від магнітовпорядкованої складової фази r-FeF₃, що підтверджує оборотність струмотворчих реакцій і водночас вказує на основну причину ємнісного згасання ЛДС – блокування глибинних областей робочої фази внаслідок накопичення її залишкової аморфної складової. При цьому фаза гематиту насправді відіграє роль стабілізатора структури композитного матеріалу. Однак, месбауерівські спектри розрядженого та зарядженого катодів на 10 циклі вказують, що при подальшому циклюванні фаза гематиту стає активною в плані інтеркаляційного впровадження і також зазнає диспергуючого впливу, що призводить до зменшення інтегральної інтенсивності відповідного зееманівського секстету та формування дублетної компоненти, яка відповідає зміні зарядового стану до +2.



Рисунок 7.22 – Дифрактограми катоду FK600 на різних етапах інтеркаляції

При заряді відповідно спостерігається відновлення магнітного впорядкування характерного для гематиту. При глибокому розряді також встановлено активну участь цієї фази в струмотворчих процесах, на що вказують зафіксована як на дифрактограмі так і на відповідному месбауерівському спектрі аморфізація фази гематиту та характерна для зміни зарядового стану із +3 до +2 дублетна компонента. Отримані результати ще раз підкреслюють, що основною причиною втрати питомої ємності ЛДС є залишкова аморфізація базових фаз катодних композицій при циклюванні. Внаслідок цього суттєво знижується ефективність іонного транспорту і відповідно не забезпечується повнота перебігу електрохімічних реакцій.



чисунок 7.23 – месоауерівськ спектри катоду *FK*600

Катод S3. Для фториду заліза змішаної валентності номінального складу Fe₂F₅·2H₂O, який не демонструє циклювальної здатності, застосований покроковий месбауерівський аналіз трансформації структури для різних ступенів впровадження іонів літію. Висновки щодо перебігу розряду грунтуються на основі аналізу змін магнітної мікроструктури базового матеріалу катодної композиції. Значення ступенів впровадження при яких було отримано месбауерівські спектри катоду відповідно рівні x = 0; 0,3; 0,6; 0,8 та 1,35 (рис. 7.24, а).

Після контакту катодного матеріалу з електролітом відносний вміст іонів Fe²⁺ зменшується до 9%, що можна пояснити наступним чином. Сіль LiBF₄ сольватує в розчині γ -бутиролактону (ГБЛ) з утворенням комплексів [Li(ГБЛ)₂]⁺ чи [Li(ГБЛ)₃]⁺, де ГБЛ — молекула C₄H₆O₂. На границі розділу катод / електроліт мають місце два рівноймовірні процеси: можливим є як перехід електрона в електроліт за умови нейтралізації таких комплексів, так і зворотній процес між якими встановлюється динамічна рівновага. Ріст ступеня впровадження не впливає на парціальний склад месбауерівських спектрів – в усіх випадках характерними є наявність двох нееквівалентих позицій Fe^{3+} та однієї Fe^{2+} .





Рисунок 7.24 – Месбауерівські спектри катоду *S*3 при різному ступені впровадження іонів літію (а) та відповідна залежність кількості утворених при цьому іонів Fe²⁺ (б)

При інтеркаляційному впровадженні іонів літію встановлено, що вміст Fe^{2+} лінійно зростає з ростом ступеня впровадження *x* до його значення 0,8, після чого характер залежності змінюється (рис. 7.24, б), що ймовірно викликано інтенсивним накопиченням іонів літію на границях розділу катод / електроліт в результаті виснаження катодного матеріалу.

7.3.2 Структурно-фазовий стан катодів літієвих джерел струму на основі системи FG та відповідних нанокомпозитів

Зважаючи на низькі значення питомих характеристик ЛДС на основі високодисперсних зразків трифторидів заліза системи *FS* подальші дослідження інтеркаляційно індукованих трансформацій структури базових зразків катодних композицій проводились тільки для системи зразків *FG*. Отримані дифрактограми відповідних катодів на різних етапах інтеркаляції / деінтеркаляції (1 цикл та глибокий розряд) представлено на рис. 7.25. Високоінтенсивні рефлекси в околі кутів 20 = 38,4° та 44,8° формуються від основи катодів (алюмінієва фольга).



Рисунок 7.25 – Дифрактограми катодів системи FG на етапах інтеркаляції/деінтеркаляції (перший цикл та глибокий розряд)

Дифрактограми катодів свідчать про повну аморфізацію базових фаз при глибокому розряді відповідних ЛДС до потенціалу 0,5 В. При цьому, в більшості випадків дифрактограми набувають вигляду характерного для аморфної ацетиленової сажі, яка була застосована як струмопровідна компонента. Це, очевидно, зумовлено фазовою трасформацією базових фаз на поверхні катодів внаслідок перебігу реакції конверсії з формуванням фаз LiF та Fe⁰ в аморфному стані, оскільки відповідних характерних рефлексів не зафіксовано на жодній із дифрактограм. Також для цієї системи не спостерігається запропонований нами альтернативний струмотворчий механізм з утворенням фази впровадження із структурою гранату. Характерним в даному випадку є практично повна аморфізація базових фаз для зразків серій *FG3* і *FG0* та їх нанокомпозитів вже на 1-ому циклі заряд / розряд (рис. 7.25, а, б, в та є, ж, з), що чітко узгоджується із стрімким ємнісним згасанням ЛДС на їх основі. Збереження основних рефлексів базової фази властиве лише для зразка *FG0.33U* (рис. 7.25, д), що ми пов'язуємо із збільшенням розмірів ОКР його частинок внаслідок формування двофракційної системи під впливом ультразвукового опромінення з більш чітким поділом на аморфну та кристалічну складові. Саме для цього зразка досягнуто найвище значення питомої ємності розряду 1-ого циклу 236 А·год/кг. Тенденції щодо відновлення структури внаслідок перебігу оборотніх реакцій при заряді до 4,5 В також найбільш виражені для зразків *FG0.33* та *FG0.33U* із фазою *HTB*-FeF₃·0,33H₂O.

Залежність ступеня аморфізації структури базової фази та її відновлення на етапах інтеркаляції/деінтеркаляції від розміру частинок найбільш чітко прослідковується на дифрактограмах зразків серії *FG*0 (*FG*0, *FG*0U та *FG*0/C, рис. 7.25, ϵ , ж, з). Спостерігаємо зменшення інтенсивності основного рефлексу фази *r*-FeF₃ для сформованих неінтеркальованих катодів при незначному зменшенні розмірів ОКР з кроком порядку 1 нм (табл. 5.8). Відповідно часткове відновлення структури цієї фази при деінтеркаляції спостерігається лише для зразка *FG*0 із найбільшим розміром частинок 24 нм.

Таким чином, як ми вже зазначали вище, аморфізація структури базових фаз призводить до блокування каналів виходу іонів літію на етапі деінтеркаляції, що і є основною причиною значної втрати величини питомої ємності зразків при циклюванні у випадку трифторидів заліза. При цьому початковий ступінь дисперсності матеріалів, а також їх морфологія є визначальними факторами впливу на швидкість перебігу процесу аморфізації трифторидів заліза при інтеркаляції і, як наслідок, на швидкість ємнісного та енергетичного згасання відповідних ЛДС.

7.4 Дослідження кінетики процесів електрохімічної інтеркаляції іонів літію в катодні композиції на основі трифторидів заліза

Для встановлення кінетичних параметрів струмотворчих механізмів в ЛДС на основі найбільш перспективних трифторидів заліза систем *FK* та *FG* було застосовано поєднання методу гальваностатичного титрування та імпедансної спектроскопії з подальшою побудовою діаграм Найквіста. Їх моделювання з використанням еквівалентних електричних схем дозволяє встановити фізичний зміст усіх складових елементів за умови оптимальної апроксимації годографів імпедансу на всіх стадіях процесу розряду ЛДС. При цьому, числові значення елементів ЕЕС та характер їх компонування в схемі відображають властивості реальних компонент в електрохімічній системі.

7.4.1 Дифузійні процеси в катодних матеріалах системи FK

Катод FK3. На діаграмі Найквіста отриманій з покроковим ступенем інтеркаляції x = 0,25 ат./форм.од. для ЛДС на основі комерційного зразка кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O (зразок *FK*3) (рис. 7.26, а) чітко простежується стадійний характер впровадження іонів літію в катодний матеріал за зміною характерного вигляду годографів імпедансу у площині Z'-Z" для відповідних діапазонів значень ступеня впровадження. Зафіксовано ряд етапів, кожен з яких відповідає домінуванню в системі процесів визначеного типу. Для моделювання годографів імпедансу першого характерного діапазону ступенів впровадження $0,25 \le x \le 0,75$ було застосовано схему (1) (рис. 7.26, б), яка включала в себе послідовно з'єднані елементи R_0 (опір аноду, електроліту та підвідних контактів); ланку *R*1-*CPE*1, що моделює стадію перенесення заряду (опір перенесення заряду та ємність ПЕШ відповідно; елемент СРЕ2, який відповідає за дифузію іонів літію в катодному матеріалі. При цьому, як ми вже зауважували вище, сумарний опір підвідних контактів, електроліту та аноду у нашому випадку становить ≈ 4 Ом для всіх досліджуваних систем на основі трифторидів заліза за умови використання сконструйованих нами двохелектродних макетів ЛДС. Це свідчить про рівноважний стан системи катод / електроліт / анод впродовж всіх етапів процесу розряду ЛДС та вказує на сталість значень концентрації Li⁺ в електроліті.



Рисунок 7.26 – Діаграма Найквіста для ЛДС з катодом *FK*3 (а) та відповідні модельні ЕЕС, що були використані при апроксимації (б)

За виглядом отримані годографи в діапазоні ступенів впровадження $0.25 \le x \le 0.75$ є подібними і складаються з високочастотного півкола, що відображає передачу заряду іонами Li⁺ в процесі інтеркаляції, та низькочастотної прямої, яка проходить під близьким до 45° кутом і має зміст напівнескінченної дифузії в катод. При збільшенні ступеня інтеркаляції опір стадії перенесення заряду R1 зростає від 207 до 246 Ом, а значення CPE1-P залишається рівним ≈ 0.7 , що вказує на його псевдоємнісний характер і є властивим для формування ПЕШ в системах із фрактальною морфологією. Фізичний зміст елемента СРЕ2 поступово змінюється з частотно-розподіленої ємності (CPE2-P = 0,7) при формуванні на поверхні частинок адсорбційного шару іонів Li⁺ до чистого елементу Варбурга (*СРЕ*2-P = 0.5 при x = 0.75), що відповідає за їх дифузію в структуру кристалогідрату β-FeF₃·3H₂O. Використання елементу постійної фази СРЕ2 спричинено необхідністю забезпечення максимальної гнучкості модельної ЕЕС при апроксимації імпедансного відгуку інтеркальованого зразка, для якого властивим є аморфізація в ході струмотворчих реакцій, що зумовлює як структурно-фазову так і електричну дисперсію цієї системи у просторі частот.

При зростанні ступеня впровадження до x = 1, що відповідає стрімкому падінню потенціалу ЛДС від 1,7 В до 1,4 В (рис. 7.7, а) внаслідок швидкої адсорбції іонів Li⁺ на поверхні аморфізованих в результаті інтеркаляції кластерів базової фази, фіксуємо трансформацію вигляду годографа, яка полягає у зменшенні півкола у високочастотній області. Це вказує на зниження сумарного опору поверхневого адсорбційного шару іонів літію на залишках кристалічних частинок вихідного матеріалу як результат перерозподілу при цьому вмісту аморфізованої та кристалічної компонент катодної композиції. Аморфізація структури також зумовлює збільшення реактивної складової опору катодного матеріалу внаслідок часткового блокування структурних вакансій базової фази, що відображається на годографі як трансформація низькочастотної дифузійної прямої в чітко виражену дугу півкола додаткової ланки R2-CPE2 (рис. 7.26, б, схема (2)). Введення в ЕЕС цієї ланки передбачає формування негомогенної системи з локалізованими областями, яким притаманна власна провідність і характерна часова стала $\tau_2 = R2 \cdot C2$ із значенням відмінним від величини цього параметру т₁ для базової фази. Подальший перебіг реакції конверсії для ступенів впровадження x > 1 спричиняє зростання радіуса високочастотного півкола з одночасним розмиттям зони переходу між високо- та низькочастотною областями. Для моделювання годографів імпедансу в цьому діапазоні, на відміну від підходу застосованого в [331], нами використана ЕЕС, що представлена на рис. 7.7, б, схема (3). Фізичний зміст додаткової ланки R2-CPE2 очевидно слід трактувати наступним чином: при інтеркаляції відбувається аморфізація кристалогідрату β-FeF₃·3H₂O з вивільненням гідратованих молекул води і утворенням при цьому літійованої фази впровадження та аморфної складової у вигляді тримірної сітки координаційних октаедрів [FeF₆] з відмінними значеннями провідності та часової сталої. Ці процеси супроводжуються зростанням значень опорів стадії переносу заряду обидвох ланок *R-CPE*, що зумовлено формуванням продуктів реакції конверсії LiF та Fe^0 . Відповідно для R1 при ступені впровадження x = 2 значення зростає до 425 Ом, а для R2 від 260 (при x = 1,25) до 330 Ом. В

цьому діапазоні значення параметрів елементів *СРЕ* залишаються відповідно рівними *СРЕ*1-*P* \approx 0,6 та *СРЕ*2-*P* \approx 0,7, що властиво для двох типів складових електрохімічної системи з частотно-розподіленими ємностями за умови близькості часових сталих. Параметр *СРЕ*3-*P*, значення якого рівне \approx 0,5, відповідає імпедансу Варбурга і моделює дифузію іонів Li⁺ в катод впродовж реакції конверсії на кінцевому етапі інтеркаляційного впровадження.

Катод FK0.33. Моделювання годографів імпедансу ЛДС на основі зразка FK0.33 (рис. 7.27, а) проводилось із застосуванням ЕЕС, що містила дві *R-CPE* ланки (рис. 7.27, б) для всього діапазону значень ступенів впровадження іонів Li⁺. Додаткове введення в ЕЕС другої *R-CPE* ланки вже на початкових етапах інтеркаляції зумовлено формуванням внаслідок аморфізації фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O нових компонент катоду – фази β-FeF₃·3H₂O та фази впровадження ймовірного складу Li₆Fe₂F₁₂ із гранатовою структурою згідно запропонованого нами альтернативного механізму струмоутворення (7.9). Опір



Рисунок 7.27 – Діаграма Найквіста для катода *FK*0.33 (а) та відповідна EEC, що моделює інтеркаляцію Li⁺ (б)

стадії переносу заряду для базової фази на початковій стадії інтеркаляції становить 51 Ом. Збільшення ступеня впровадження Li⁺ супроводжується зростанням півкола у високочастотній області годографів при незмінній компоновці ЕЕС на всьому досліджуваному діапазоні x, що відповідає збільшенню опору приповерхневих шарів фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O до значень ≈ 220 Ом при x = 3 і пов'язано з накопиченням інтеркалюючих іонів на поверхні її частинок. Збереження при цьому характерного вигляду годографів та відсутність вираженої стадійності струмотворчих процесів в гальваностатичному режимі (рис. 7.7, а) дозволяють стверджувати про близькість часових сталих інтеркаляційних процесів як у випадку базової фази так і для супутніх новоутворених фаз впровадження. Елемент *CPE*1 являє собою частотно-розподілену ємність (*CPE*1-*P* \approx 0,7) і характеризує негомогенні локальні області аморфізованого матеріалу із зародками цих фаз. Водночас, елемент *CPE*2, для якого значення параметру *CPE*2-*P* спадають від 0,7 до 0,5 при збільшенні ступеня впровадження іонів Li⁺, поступово змінює фізичний зміст з частотно-розподіленої ємності до чистого елементу Варбурга, який відповідає за дифузію інтеркалюючих іонів в об'ємні області катоду.

*Катод FK*350. На рис. 7.28 представлено діаграму Найквіста ЛДС на основі композиту *FK*350 до складу якого входять фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O (40%) і *r*-FeF₃ (60%). На початковому етапі визначальну роль відіграють струмотворчі механізми характерні для фази *r*-FeF₃, на що вказують схожі годографи імпедансу для відповідних ступенів впровадження при побудові ЛДС на основі зразків *FK*425 та *FK*450 в яких ця фаза домінує (рис. 7.29, а, б). Також це підтверджується близькими значеннями опору стадії переносу заряду (\approx 90-100 Ом) для випадку композиту *FK*350 та зразків *FK*425 і *FK*450 на



Рисунок 7.28 – Діаграма Найквіста для катода *FK*350 (а) та відповідні ЕЕС (б)

початковій стадії інтеркаляції. З ростом ступеня впровадження x фіксуємо спочатку зростання радіуса півкола з одночасним розмиттям зони переходу між високо- та низькочастотною областями, а при $x \ge 1,75$ (схема (2), рис. 7.28, б) на годографі фіксується суперпозиція двох півкіл з відмінними радіусами та низькочастотною прямолінійною ділянкою, яка проходить під кутом близьким до 45°, що відображає існування напівнескінченної дифузії в катоді. Така ситуація знаходить своє пояснення беручи до уваги швидку

аморфізацію домінуючої фази *r*-FeF₃ на початкових етапах інтеркаляції за умови стрімкого формування при цьому адсорбційного шару іонів Li⁺ на, відповідно, утворених аморфних кластерах. Це, власне, і призводить до початкового сильного збільшення опору стадії переносу заряду. Також в даному випадку на основі характерного вигляду годографів можна стверджувати про близькість часових сталих струмотворчих процесів для обидвох фаз на початковому етапі інтеркаляції. В подальшому має місце достатньо складний перебіг паралельних процесів: за умови подальшої аморфізації обидвох базових фаз відбувається формування фаз впровадження як по класичному механізму так і по альтернативному з утворенням фази із гранатовою структурою Li₆Fe₂F₁₂. При цьому, в діапазоні $0,5 \le x \le 1,5$ фіксуємо незначне зменшення опору стадії переносу заряду. На початкових етапах параметр СРЕ2-Р спадає від ≈ 0.8 до ≈ 0.5 (схема (1), рис. 7.28, б) змінюючи свій фізичний зміст із частотно-розподіленої ємності характерної для формування адсорбційного шару до дифузійного елементу Варбурга при x = 0.75. Після чого спостерігається стрибкоподібне збільшення величини цього параметру до значень $\approx 0,7$ з наступним поступовим спадом до 0,5 при $x \ge 1,5$, що вказує на швидкі зміни домінуючих впливів вищезгаданих паралельних процесів впродовж інтеркаляційного впровадження при розряді ЛДС на основі цього композиту.

*Катоди FK*425, *FK*450 та *FK*600. Діаграми Найквіста ЛДС на основі композитів *FK*425 та *FK*450 (рис. 7.29, а, б) з домішковою фазою гематиту (відповідно 22% та 18%) є схожими між собою. При моделюванні годографів імпедансу було використано ЕЕС, яка складається із послідовно з'єднаних *R*0, ланки *R*1-*CPE*1 та елементу *CPE*2 (рис. 7.29, г, схема (1)). Для цих зразків встановлено зростання опору стадії перенесення заряду *R*1 від 93 Ом до відповідно 187 та 175 Ом при збільшенні ступеня впровадження іонів Li⁺. При цьому, у випадку *FK*450 чітко фіксуються 3 характерні діапазони зміни значення параметру *R*1. Перші два діапазони властиві відповідно для інтеркаляційного процесу при потенціалах > 2 В та для реакції конверсії з наступною аморфізацією структури фази *r*-FeF₃.



Рисунок 7.29 – Діаграми Найквіста для ЛДС з катодами *FK*425 (а), *FK*450 (б) і *FK*600 (в) та відповідні ЕЕС використані при апроксимації (г)

Третя стадія, очевидно, відповідає паралельному процесу формування фази β-FeF₃·3H₂O, на що вказують результати ХСФА аналізу. Для електрохімічної системи на основі *FK*425 характерним є наявність двостадійного процесу, причому в цьому випадку фіксується швидше наростання опору стадії перенесення заряду, що швидше за все зумовлено більшою стійкістю губчастої морфології зразка *FK*450 до інтеркаляційних трансформацій структури домінуючої фази *r*-FeF₃. Величина показника *CPE*1-*P* обидвох композитів в усьому діапазоні значень параметра *x* залишається рівною \approx 0,65 і вказує, що елемент *CPE*1 має зміст частотно-розподіленої ємності ПЕШ. Водночас, фізичний зміст елемента *CPE*2 поступово змінюється з частотно-розподіленої ємності (*CPE*2-*P* \approx 0,59) до дифузійного елемента Варбурга, і в подальшому до резистивного елементу (*CPE2-P* \approx 0,30), що часто призводить до своєрідного короткого замикання електрохімічної комірки при глибокому розряді. Загалом електрохімічна поведінка композитів *FK*425 та *FK*450 є схожою незважаючи на незначну різницю процентного вмісту домішкової фази гематиту та їх морфологічні відмінності за умови врахування впливу новоутвореної фази β -FeF₃·3H₂O у випадку матеріалу *FK*450.

Натомість, для композиту FK600 (рис. 7.29, в) із домінуючою фазою гематиту початковий опір стадії перенесення заряду *R*1 є вдвічі більшим ніж для зразків *FK*425 та *FK*450 ($R1 \approx 220$ Ом), що повністю узгоджується із раніше зробленим нами висновком щодо потенціаловизначальної ролі цієї фази в електрохімічній системі. Однак при цьому, низькочастотна вітка годографів для початкових ступенів впровадження (до x = 1) є аналогічною до випадку зразків FK425 та FK450. Це вказує, що спершу інтеркаляційного впливу з дифузією в структуру зазнає саме фаза r-FeF₃. Такий же результат встановлено нами раніше при прямих дослідженнях методами ХСФА аналізу та месбауерівської спектроскопії фазових трансформацій структури інтеркальованих катодів на основі цього зразка. В подальшому має місце паралельний перебіг реакції інтеркаляції в структуру гематиту та реакції конверсії фази *г*-FeF₃, про що свідчить додаткова ланка R2-CPE2 на EEC згідно схеми (2) (рис. 7.29, г), яка була використана при моделюванні годографів імпедансу на кінцевих стадіях інтеркаляції. При цьому, накладання відповідних півкіл свідчить на користь близькості часових сталих цих процесів. Таким чином, можна стверджувати, що домінуюча фаза гематиту в зразку FK600 до ступенів впровадження $x \le 1$ одночасно відіграє роль як потенціаловизначального фактору так і структурностабілізуючого, не беручи при цьому практично участі в струмотворчому процесі.

Аналіз низькочастотних прямолінійних ділянок залежності $Z'(\omega^{-1/2})$ дозволив розрахувати значення відповідних коефіцієнтів дифузії літію при різних ступенях їх впровадження для всієї системи зразків *FK* за формулою [320], що застосовна при умові напівнескінченної дифузії:

$$D_{\rm Li} = 0.5 \left[RT / (W n^2 F^2 S_{\rm Kar} C_{\rm Li}) \right]^2$$
(7.14)

$$W = tg(\varphi) \tag{7.15}$$

320

де ϕ – кут нахилу прямолінійних ділянок залежності $Z'(\omega^{-1/2})$ до осі абсцис.

Динаміка зміни значень коефіцієнтів дифузії іонів Li⁺ при зростанні ступеня впровадження в ході інтеркаляції представлена на рис. 7.30.



Рисунок 7.30 – Залежність коефіцієнта дифузії іонів Li⁺ в катодах на основі зразків системи *FK* від ступеня їх впровадження *x*

Для монофазних гідратованих фторидів заліза *FK*3 (β-FeF₃·3H₂O) та *FK*0.33 (*HTB*-FeF₃·0,33H₂O) має місце перебіг двох кінетичних процесів з поступовим плавним зменшенням відповідних значень коефіцієнтів дифузії на 1-2 порядки на всьому діапазоні ступенів впровадження іонів Li⁺. Це зумовлено паралельними процесами транспорту інтеркалянта як по міжзеренних границях всередині макроблоків, так і всередину структури кристалітів. З ростом ступеня впровадження фіксуємо вирівнювання значень коефіцієнтів дифузії ($\approx 10^{-11}$ см²/с) для цих кінетичних процесів, що свідчить про руйнування макроблоків відповідних активних фаз і добре узгоджується із результатами ХСФА аналізу та месбауерівської спектроскопії відпрацьованих катодів ЛДС щодо аморфізації їх структури внаслідок інтеркаляції іонів Li⁺. Помітних впливів на хід дифузійних кривих зразка *FK*0.33 внаслідок формування фази впровадження із гранатовою структурою не виявлено.

У випадку композитів FK350, FK425, FK450 та FK600, до складу яких входить фаза *r*-FeF₃, характерними є менші (на ≈ 1 порядок) значення коефіцієнтів дифузії D₁ і D₂ порівняно із гідратованими зразками, а також наявність локального мінімуму в околі x = 0,5. При цьому, спостерігається різкий спад коефіцієнтів дифузії іонів літію D_1 і D_2 на початковому етапі інтеркаляції внаслідок їх накопичення на поверхні частинок, що підтверджується зростанням для кожної із систем величини опору стадії перенесення заряду відповідних *R-CPE* ланок. Така ситуація пояснюється наступним чином: після швидкої поверхневої адсорбції іонів літію на поверхні макроблоків, які є агломератами окремих наночастинок, відбувається руйнування "поверхневої кірки" цих агломератів, що відкриває доступ для одночасної інтеркаляції великої кількості нанокристалітів базових фаз. В результаті фіксуємо локальне зростання коефіцієнтів дифузії D_1 і D_2 та їх наступне зменшення з поступовим вирівнюванням їх абсолютних значень, що відповідає дифузії в аморфізований матеріал. Зсув локального мінімуму до x = 1 для зразка *FK*450, очевидно, зумовлений більшою стійкістю "поверхневої кірки" агломератів, які сформовані при відносно вищих температурах синтезу без застосування стадії витримки, що й зумовлює спікання окремих частинок матеріалу. Два кінетичні процеси у випадку композиту *FK*600, для яких властива відмінна динаміка зміни коефіцієнтів дифузії без формування локального мінімуму для кривої D_2 , найбільш ймовірно слід пов'язати з інтеркаляцією в структуру відповідно фаз *r*-FeF₃ та α -Fe₂O₃. Плавний хід кривої D_2 з наявним широким плато при $x \le 1,75$, яка відповідає нанокристалітам гематиту, добре узгоджується із зробленими раніше висновками на основі аналізу годографів імпедансу відповідних ЛДС та ХСФА аналізу і месбауерівської спектроскопії відпрацьованих катодів щодо пасивної ролі цієї фази в струмотворчих процесах при невеликих ступенях гостьового навантаження композитної системи.

7.4.2 Імпедансні дослідження літієвих джерел струму на основі фторидів заліза системи *FG* та відповідних нанокомпозитів

На рис. 7.31-7.33 представлено діаграми Найквіста для ЛДС з катодами на основі зразків системи FG до та після ультразвукового опромінення, а також відповідних нанокомпозитів з струмопровідним агентом. Прослідковується загальна тенденція до швидкого формування в усіх випадках додаткової ланки R2-CPE2, що передбачає формування локалізованих областей з відмінними значеннями власної провідності і характерними часовими сталими $\tau_2 = R2 \cdot C2$ на противагу базовій фазі (ланка R1-CPE1). Це добре узгоджується із встановленим в пп. 7.3.2 фактом швидкої аморфізації кристалічної структури нанорозмірних катодних матеріалів системи FG, яка призводить до блокування каналів виходу іонів літію на етапі деінтеркаляції. Однак, тип застосованої ЕЕС (схема (1), рис. 7.31, г) для моделювання годографів імпедансу при початкових ступенях навантаження вказує також на факт блокування іонів Li⁺ вже в ході інтеркаляційного процесу в результаті аморфізації катоду. Дифузійний процес, за який відповідає елемент СРЕ2, неодмінно завжди супроводжується руйнуванням структури базової фази та формуванням на аморфізованій складовій ПЕШ, ємність якого описується елементом СРЕ1. Значення параметра СРЕ1-Р цього елементу для усіх зразків знаходяться в межах від 0,6 до 0,8, що вказує на частотно-розподілену ємність в системах із фрактальною морфологією. При наростанні вмісту аморфної складової відповідні вклади в імпедансний відгук стають співмірними, що відображається на годографах як додаткова ланка *R2-CPE2*.



Рисунок 7.31 – Діаграми Найквіста для катодів серії FG3 (а, б, в) та ЕЕС (г)

Процеси, що мають місце супроводжуються значним ростом опору на стадії перенесення заряду основної *R*1-*CPE*1 ланки. Так у випадку зразків *FG*3 та *FG*3/C величина *R*1 зростає відповідно у 3 та 5 разів. Для диспергованого ультразвуком зразка *FG*3U фіксуємо співмірний вклад від аморфізованої складової вже при ступенях гостьового навантаження x > 1. Практично аналогічна ситуація спостерігається і для ЛДС на основі базової фази *HTB*-FeF₃·0.33H₂O (рис. 7.32). Винятком є нанокомпозит *FG*0.33/C, для якого характерним є достатньо стабільні значення опору стадії перенесення заряду на рівні 70-90 Ом аж до ступеня впровадження іонів літію x = 2. При цьому,

фізичний зміст елемента *CPE*2 поступово змінюється з частотно-розподіленої ємності (*CPE*2-*P* = 0,71) до елементу Варбурга (*CPE*2-*P* \approx 0,5 при $x \ge 1,5$), що відповідає за дифузію іонів Li⁺ в структуру базової фази.





Рисунок 7.32 – Діаграми Найквіста для катодів серії *FG*0.33

Рисунок 7.33 – Діаграми Найквіста для катодів серії *FG*0

Загалом, в більшості випадків значення параметра *CPE2-P* є меншим за 0,5, що вказує на близький до резистивного характер елемента *CPE2*. Це підтверджує доцільність вибору застосованої нами схеми EEC (схема (1), рис. 7.31, г) для моделювання початкових етапів інтеркаляції, яка передбачає
паралельний перебіг дифузійного процесу та процесу формування ПЕШ на аморфній складовій. При цьому має місце формування високодефектних станів базових фаз за умови скінченного дифузійного шару, і як наслідок, зумовлює псевдорезистивний характер елементу *СРЕ*2.

Достатньо швидкі і складні зміни вигляду годографів імпедансу, очевидно, також пов'язані із морфологією зразків системи *FG*. Однак, в даному випадку складна морфологія зразків, що являють собою макроструктурні блоки характерної форми з притаманною їм ламелярною і дрібною зеренною структурою стає на заваді однозначному трактуванню результатів імпедансної спектрометрії. Це пов'язано із різними можливими шляхами одночасного інтеркаляційного впровадження іонів Li⁺: по міжзеренних границях різного типу, через щільні "поверхневі кірки" та в структуру наночастинок базових фаз. При цьому, за умови аморфізації матеріалів внаслідок перебігу струмотворчих реакцій не представляється можливим розділити вклад вищеприведених кінетичних процесів в електрохімічній системі.

На це також вказує складна динаміка зміни розрахованих на основі аналізу низькочастотних прямолінійних ділянок залежності $Z'(\omega^{-1/2})$ коефіцієнтів дифузії іонів літію для катодів на основі зразків системи *FG* (рис. 7.34). Впродовж усього розряду має місце перебіг двох кінетичних процесів, які за вищеозначених умов можна гіпотетично розділити як дифузію іонів Li⁺ по поверхні (перколяційна міжзеренна дифузія) та дифузію вглиб кристалічної гратки матеріалу (об'ємна дифузія) з її одночасною аморфізацією. Порядок значень коефіцієнтів дифузії для відповідних зразків добре співпадає із величинами отриманими на основі аналізу експериментальних функціональних залежностей $I_p \sim (V_{cкан})^{1/2}$ та $E_p \sim \log(V_{cкан})$ отриманих методом ЦВА (див. пп. 7.1). Типові значення знаходяться в діапазоні 10^{-12} - 10^{-10} см²/с, що є на порядок нижче ніж у випадку системи зразків *FK* (~ 10^{-9} см²/с) з меншим ступенем дисперсності. При цьому, глибокий розряд спричиняє падіння коефіцієнтів дифузії зразків системи *FG* на 2-3 порядки до 10^{-15} - 10^{-13} см²/с в результаті блокування структурних вакансій для інтеркалюючого іона літію при руйнуванні кристалічної структури їх базових фаз.



Рисунок 7.34 – Залежність коефіцієнта дифузії іонів Li⁺ в катодах на основі зразків системи *FG* від ступеня їх впровадження *x*

Аналіз усієї сукупності експериментальних фактів дозволяє однозначно стверджувати, що основною причиною значної втрати величини питомої ємності зразків при циклюванні у випадку трифторидів заліза є інтеркаляційно-індукована аморфізація структури базових фаз катодів, а морфологічні характеристики матеріалів є ключовим фактором впливу на швидкість цього процесу, і як наслідок, на швидкість енергетичного згасання ЛДС. Таким чином, при апробації наноструктурованих фторидів заліза в якості катодів ЛДС максимальні значення питомої ємності 920 А·год/кг (розряд до 0,5 В) досягнуто для фази *HTB*-FeF₃·0,33H₂O, що зумовлено іонним транспортом через гексагональні канали в її структурі. Цей матеріал також демонструє максимальне значення початкової питомої ємності 180 А·год/кг та максимальну величину кулонівської ефективності (54 % на 50-му циклі) при циклюванні, що забезпечується домінуванням інтеркаляційного процесу в об'ємних областях катоду за умови незначного вкладу від реакції конверсії.

Для трифторидів заліза запропоновано альтернативний механізм струмотворчих реакцій з утворенням інтеркаляційної фази впровадження ймовірного складу $Li_6Fe_2F_{12}$ із структурою *Ia3d* ізоморфною до $Li_3Na_3Fe_2F_{12}$, згадки про існування якої відсутні в літературних джерелах:

 $9FeF_{3} \cdot 0,33H_{2}O + 12Li^{+} + 12e^{-} \rightarrow 2Li_{6}Fe_{2}F_{12} + FeF_{3} \cdot 3H_{2}O + 4Fe^{0}$ $4FeF_{3} \cdot 3H_{2}O + 6Li^{+} + 6e^{-} \rightarrow Li_{6}Fe_{2}F_{12} + 3H_{2}O + 2Fe^{0}$

Також з'ясовано, що для іонів заліза в цій сполуці характерним є ступінь окислення +3 і вони перебувають у високоспіновому стані в октаедричному оточенні іонів фтору. Структурний аналіз інтеркальованих катодів вказує на високу ймовірність оборотності реакції формування фази $Li_6Fe_2F_{12}$ та на можливість використання останньої в ролі катодного матеріалу ЛДС.

Встановлено, що впродовж розряду ЛДС на основі наноструктурованих трифторидів заліза має місце перебіг двох паралельних кінетичних процесів, які відповідають перколяційній міжзеренній дифузії іонів Li⁺ та їх об'ємній дифузії, з поступовим плавним зменшенням відповідних значень коефіцієнтів дифузії на 1-2 порядки на всьому діапазоні ступенів впровадження. Руйнування структурних макроблоків базових фаз катодів в результаті аморфізації призводить також до зменшення різниці між їх значеннями.

Встановлено, що побудова ЛДС на основі високодисперсних нанорозмірних систем трифторидів заліза *FG* та *FS*, а також їх високопровідних нанокомпозитів, не забезпечує зростання питомих ємнісних та енергетичних параметрів електрохімічних систем, що зумовлено типово нижчими на порядок значеннями коефіцієнтів дифузії іонів літію порівняно із системою *FK*.

З'ясовано, що для нанокомпозитів FeF₃ / α -Fe₂O₃ фаза гематиту в залежності від її вмісту знижує напругу відкритого кола відповідних ЛДС та зумовлює формування додаткового плато на розрядних кривих в околі 1,7 В. При цьому встановлено її пасивну участь в струмотворчих процесах при невеликих ступенях впровадження Li⁺, що відводить їй роль структурностабілізуючого агента. У випадку глибокого розряду та при циклюванні зафіксовано активне її залучення в струмотворчих процесах з наступною аморфізацією та зміною ступеня окислення іонів заліза із +3 до +2.

Основними причинами ємнісних втрат ЛДС при циклюванні є мала швидкість оборотної реакції конверсії трифторидів заліза та інтеркаляційноіндукована аморфізація катодів, що зумовлює блокування об'ємних шарів активних фаз і поступово знижує ефективність іонного транспорту в матеріалах. Зростання ступеня дисперсності матеріалів спричиняє підвищення швидкості аморфізації катодів при інтеркаляції і, як наслідок, призводить до швидкого ємнісного та енергетичного згасання відповідних ЛДС.

Література до розділу

38, 39, 48, 49, 52, 53, 180, 187, 199, 203, 205, 207, 213-217, 220-225, 241, 313, 320-331.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертації наведено теоретичне узагальнення та нове вирішення актуальної проблеми в галузі електрохімічної енергетики щодо механізмів формування наноструктурованого стану катодів на основі оксидів і фторидів заліза та принципів функціонування відповідних літієвих джерел струму. Отримані результати дають підстави сформулювати наступні висновки:

1. Розкрито механізми формування мезопористої структури для оксидів заліза та запропоновано ефективний спосіб їх синтезу, що дозволяє отримувати матеріали із контрольованим значенням питомої площі поверхні в межах 160-170 м²/г, розподілом пор в діапазоні 2-7 нм і розміром наночастинок близько 7 нм.

2. З'ясовано механізми дегідратації кристалогідрату β -FeF₃·3H₂O в трьох атмосферах: на повітрі, в атмосфері продуктів розкладу та в потоці аргону. Встановлено, що оборотність дегідратаційних фазових трансформацій β -FeF₃·3H₂O \leftrightarrow *HTB*-FeF₃·0,33H₂O \leftrightarrow *HTB*-FeF₃ \leftrightarrow *r*-FeF₃ призводить до перекриття характерних температурних діапазонів їх перебігу та до формування багатофазних кінцевих продуктів.

3. Вирішено проблему однозначної ідентифікації кристалічної структури фази β -FeF₃·3H₂O методом Х-променевого структурно-фазового аналізу шляхом модифікації її кристалографічного базису для іонів F⁻ та O²⁻ в позиціях (8g) за умови надструктурного впорядкування молекул H₂O, в результаті якої усувається спотворення координаційних октаедрів [FeF₄(H₂O)₂].

4. Розроблено модель структурних трансформацій фази β -FeF₃·3H₂O з ламелярною морфологією, яка передбачає диспергування матеріалу при видаленні молекул H₂O із позицій (2b) та (8g), що призводить до формування наноструктурованих станів фаз *HTB*-FeF₃·0,33H₂O і *r*-FeF₃ відповідно на проміжній та фінальній стадіях дегідратації.

5. При аналізі впливу температури та розмірних ефектів на перебіг фазового переходу "магнітовпорядкований стан – суперпарамагнетизм" для *r*-FeF₃ встановлено критичні розміри наночастинок цієї фази *D* = 23-24 нм за яких має місце розвпорядкування магнітної мікроструктури матеріалу. 6. При дослідженні мезопористого магеміту в якості фарадеївського електроду гібридних електрохімічних систем виявлено домінування процесів електростимульованої адсорбції/десорбції іонів калію та формування ПЕШ на границі електрод/електроліт при малій ймовірності перебігу окисно-відновних реакцій, що дало можливість досягнути значення питомої ємності 140 Ф/г в потенціальному вікні [-0,8 В; -0,1 В] з кулонівською ефективністю близько 90 %.

7. При тестуванні макетів ЛДС на основі наноструктурованих оксидів заліза встановлено, що інтеркаляція іонів літію в діапазоні ступенів впровадження $x \le 0,4-0,5$ має характер їх підпотенціального осадження на межі розділу катод / електроліт з подальшою дифузією в кристалічну гратку на глибину близько 0,5 нм. Це забезпечує досягнення значень питомої ємності 250 А·год/кг в діапазоні циклювання 3,2-1,6 В та 890 А·год/кг при розряді до 0,5 В для матеріалів з максимально розвиненою мезопористою структурою.

8. При апробації наноструктурованих фторидів заліза як катодів ЛДС розкрито альтернативний струмотворчий механізм, який передбачає формування інтеркаляційної фази впровадження ймовірного складу $Li_6Fe_2F_{12}$, що дало можливість досягнути значень питомої ємності 180 А·год/кг в діапазоні циклювання 4,5-1,8 В та 920 А·год/кг при розряді до 0,5 В для матеріалу *HTB*-FeF₃·0,33H₂O із наявними гексагональними структурними каналами.

9. Встановлено, що фаза гематиту в складі нанокомпозитів FeF₃ / α -Fe₂O₃ при значеннях ступеня впровадження $x \le 1$ виступає в ролі структурностабілізуючого агента і є пасивною щодо перебігу струмотворчих процесів, а для x > 1 зафіксовано її залучення до інтеркаляційного струмоутворення, яке супроводжується частковим відновленням іонів заліза.

10. З'ясовано, що основною причиною деградації ЛДС на основі наноструктурованих сполук заліза є аморфізація катодів з блокуванням активних в плані інтеркаляційного струмоутворення об'ємних областей базових фаз, в результаті чого значення коефіцієнтів дифузії іонів літію зменшуються на 2 порядки. Для оксидів заліза цьому сприяють необоротні трансформації структури при відновленні іонів заліза, а для трифторидів заліза свій вклад вносить накопичення залишкового вмісту фаз впровадження LiF та Fe⁰.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V., Hrubiak A.B. Synthesis and Mossbauer Studies of Mesoporous γ-Fe₂O₃. *Materials Science - Poland*. 2014. V.32. №3. P. 481–486.
- Kotsyubynsky V.O., Ostafiychuk B.K., Moklyak V.V., Hrubiak A.B. Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties of Mesoporous Maghemite γ-Fe₂O₃. *Solid State Phenomena*. 2015. V.230. P. 120–126.
- 3. Kotsyubynsky V., Hrubiak A., Moklyak V., Mohnatska L., Fedorchenko S. Synthesis and Properties of Mesoporous Maghemite. *Acta Physica Polonica A*. 2018. V.133. (4), P. 1035–1037..
- Moklyak V.V. A Study of Magnetic and Electronic Hyperfine Interactions in Epitaxial Film of Yttrium-Iron Garnet by the Method of Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy. *Russian Microelectronics*. 2016. V.45. №8. P. 587– 592.
- 5. Tatarchuk T.R., Bououdina M., Paliychuk N.D., Yaremiy I.P., Moklyak V.V. Structural characterization and antistructure modeling of cobalt-substituted zinc ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 694. P. 777–791.
- Kotsyubynsky V., Myronyuk I., Chelyadyn V., Hrubiak A., Moklyak V., Fedorchenko S. Rod-Like Rutile Nanoparticles: Synthesis, Structure and Morphology. *Journal of Nano Research*. 2017. V. 50. P. 32–40.
- Kotsyubynsky V.O., Myronyuk I.F., Chelyadyn V.L., Hrubiak A.B., Moklyak V.V., Fedorchenko S.V. The Effect of Sulphate Anions on the Ultrafine Titania Nucleation. *Nanoscale Research Letters*. 2017. V.12. P. 369–373.
- 8. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В., Пилипів В.М., Лісовський Р.П. Структурні, морфологічні та магнітні властивості мезопористого магеміту синтезованого цитратним методом. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2014. Т.36. №11. С. 1497–1512.
- 9. Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Груб'як А.Б., Колковський П.І., Аль-Саєді Абдул Халек Заміл. Нанокомпозити альфа-Fe₂O₃/гамма-Fe₂O₃: синтез, кристалічна та магнітна мікроструктури, морфологія. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2013. Т.5. № 1. С. 01024-1–01024-8.
- 10. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В., Мохнацька Л.В. Електрохімічні властивості мезопористого γ-Fe₂O₃, синтезованого цитратним золь-гель методом. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2016. Т.8. № 1. С.01004-1–01004-5.
- Kotsyubynsky V., Ostafiychuk B., Moklyak, V., Grubiak A. Mesoporous γ-Fe₂O₃: Synthesis, structure, magnetic and electrochemical properties. *Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE)*: International Conference IEEE 2014. (Lviv, 10-14 June 2014). Lviv, 2014. P. 79-80.
- Мокляк В.В., Коцюбинський В.О., Колковський П.І., Груб'як А.Б., Збіглей Л.З. Термоіндукований розклад гідратованого трифториду заліза в потоці аргону. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2015. Т.37. №3. С. 355–365.

- 13. Мокляк В.В., Коцюбинський В.О., Яремій І.П., Колковський П.І., Груб'як А.Б., Збіглей Л.З. Морфологічні характеристики трифторидів заліза різного ступеня гідратації отриманих гідротермальним методом. *Український фізичний журнал.* 2016. Т.61. №11. С. 1017–1025.
- 14. Мокляк В.В., Остафійчук Б.К., Коцюбинський В.О., Збіглей Л.З., Груб'як А.Б., Колковський П.І. Структурно-фазові, морфологічні та електрофізичні властивості нанокомпозитів FeF₃·nH₂O (n=0; 0,33; 3)/С. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* 2016. Т.14. №3. С. 403–423.
- 15. Остафійчук Б.К., Бушкова В.С., Мокляк В.В., Ільницький Р.В. Синтез та магнітна мікроструктура наночастинок магнієвих феритів, заміщених цинком. Український фізичний журнал. 2015. Т. 60. № 12. С.1236–1244.
- 16. Гасюк І.М., Галігузова С.А., Мокляк В.В. Фізико-хімічні процеси електрохімічної інтеркаляції Li⁺ у Zn-заміщені літій-залізні шпінелі. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2009. Т.31. №12. С.1717–1727.
- Коцюбинський В.О., Челядин В.Л., Мокляк В.В., Остафійчук К.Б., Нагірна Н.І., Колковський П.І., Груб'як А.Б. Оксидні електродні матеріали літієвих джерел струму. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010. Т.11. №2. С. 484–492.
- 18. Груб'як А.Б., Коцюбинський В.О., Мокляк В.В. Методи синтезу нанодисперсних оксидів заліза. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 1. С. 193–201.
- 19. Мокляк В.В., Збіглей Л.З. Методи отримання катодних матеріалів літієвих джерел струму на основі нанодисперсних фторидів заліза. Фізика і хімія твердого тіла. 2016 Т.17. №2. С. 222–234.
- 20. Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Груб'як А.Б. Синтез нанопористих оксидів заліза золь-гель цитратним методом. І. Гідроліз та поліконденсація. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14. № 4. С. 923–928.
- 21. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В. Синтез мезопористих оксидів заліза золь-гель цитратним методом. П. Контроль морфологічних характеристик. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15. № 2. С. 388–395.
- 22. Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Груб'як А.Б. Структурні та оптичні властивості нанодисперсного магеміту, отриманого модифікованим золь-гель методом. *Наноструктурное материаловедение*. 2013. № 1. С. 3–11.
- 23. Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Миронюк І.Ф., Челядин В.Л., Остафійчук К.Б., Нагірна Н.І., Урубков І.В. Отримання та дослідження магнітних властивостей наночастинок γ-Fe₂O₃. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. Т.10. № 3. С. 565–572.
- 24. Ющук С.І., Юр'єв С.О., Мокляк В.В. Синтез і ЯГР дослідження нанопорошків феритів γ-Fe₂O₃ і γ-Fe₃O₄. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2008. Т. 9. № 3. С. 488–492.

- 25. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В., Мохнацька Л.В. Електрохімічні властивості нанодисперсного оксиду заліза у водних електролітах. Фізика і хімія твердого тіла. 2016. Т.17. №4. С. 493–497
- Мокляк В.В., Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Збіглей Л.З. Морфологічні та структурні характеристики фторидів заліза отриманих сольвотермальним методом. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т.17. №3. С. 356–362.
- Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Колковський П.І., Челядин В.Л., Груб'як А.Б., Вишиванюк М.В., Юр'єв С.О., Аль-Саєді А.Х.Заміл. Гідратовані форми фториду заліза: синтез, магнітна мікроструктура та їх зміни при інтеркаляції іонів літію. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т.12. №4. С. 888–893.
- 28. Kotsyubynsky V.O., Ostafiychuk B.K., Lisovsky R.P., Moklyak V.V., Hrubiak A.B., Hryhoruk I.I., Al-Saedi Abdul Halek Zamil. Plate-Like LiFePO₄ Nanoparticles: Synthesis, Structure, Electrochemistry. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2017. Т. 15. № 4. С. 675–686.
- 29. Спосіб отримання мезопористого магеміту: пат. 110060 Україна: МПК: В82В 3/00, С01G 49/02, С01G 49/00. № а 201400072; заявл. 08.01.2014; опубл. 10.11.2015, Бюл. № 21. 4 с.
- Спосіб формування катодів літієвих джерел струму: пат. 112896 Україна: МПК: Н01М 4/139, Н01М 4/02. № а201413046; заявл. 05.12.2014; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21. 4 с.
- Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Челядин В.Л. Суперпарамагнітний ү-Fe₂O₃: синтез та властивості. *Фізика і технології тонких плівок та наносистем:* Матеріали XII Міжнародної конференції. (Івано-Франківськ, 18-23 травня 2009 р.). Івано-Франківськ, 2009. С. 199–201.
- Kotsyubynsky V.O., Mokliak V.V., Chelyadyn V.L., Ostafiychuk K.B., Grubiak A.B. Obtaining and magnetic microstructures of nanocomposite material γ-Fe₂O₃/α-Fe₂O₃. *Функциональные и конструкционные материалы*: Материалы Международной научно-технической конференции. (Донецк, 2009). Донецьк, 2009. С.46.
- Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Челядин В.Л. Синтез и свойства нанокомпозитного материала γ-Fe₂O₃ / α-Fe₂O₃: мессбауэровские исследования. *Mossbauer Spectroscopy and its Application:* XI International conference (Ekaterinburg, 1-5 June 2009). Екатеринбург, 2009. С. 54.
- Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V., Chelyadyn V.L., Ostafiychuk K.B. Magnetic Microstructures of Nanocomposite γ-Fe2O3 / α-Fe2O3 : Mossbauer Studies. Actual Scientific Achievement– 2009, Fundamental Problems of the Novel materials and technologies development: V International Scientific-Practice Conference. (Praha, 27 June - 05 July 2009). Praha, 2009. P. 47-49.
- Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V., Kolkovskyy P.I., Kotsyubynsky A.O., Fodchuk I.M., Chelyadyn V.L., Grubyak A.B. Low temperature mossbauer studies of supermagnetic nanocomposite γ-Fe₂O₃ /α-Fe₂O₃. *Multifunctional*

Nanomaterials: Mediterranean - East Europe meeting. (Uzhgorod, 12-14 May 2011). Uzhgorod, 2011. P. 163–164.

- Kotsyubynsky A.O., Moklyak V.V., Fodchuk I.M., Grubiak A.B. Synthesis and structure of nanoporous γ-Fe₂O₃. *High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging:* 11th Biennial Conference on XTOP-2012. (Санкт-Петербург, 15-20 сентября 2012). Санкт-Петербург, 2012. С. 372–373.
- 37. Колковский П.И., Остафийчук Б.К., Коцюбинский В.О., Мокляк В.В., Груб'як А.Б., Гуменюк Л.М. Получение ультрадисперсных форм фторида железа и его гидратированных форм. Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: Ш Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы. (Москва, 29 мая – 1 июня 2012 г.). Москва, 2012. С.330-331.
- 38. Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Колковський П.І., Груб'як А.Б. Катодний матеріал на основі безводного фториду заліза. Проблеми електроніки та інфокумунікаційних систем: Матеріали XV відкритої науково-технічної конференції інституту телекомунікації, радіоелектроніки та електронної техніки (Львів, 2012). Львів, 2012. С. 75.
- 39. Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Колковський П.І., Груб'як А.Б., Ільницький Р.В. Катодні матеріали літієвих джерел струму на основі дегідратованого фториду заліза. *Modern problems of Condensed Matter:* III-th International conference (Kyiv, 10-13 October 2012). Київ, 2012. С.40.
- 40. Мокляк В.В., Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б. Синтез, структура та морфологія мезопористого магеміту. *НАНСИС-2013*: IV Международная научная конференция (Киев, 19 листопада 2013). Київ, 2013. С.148.
- Zaulychnyy Y.V., MoklyakV.V., Kotsyubynsky V.O., Javorsky J.V., Hrubyak A.B. Structural Dependence of the Energy Distribution of Valence Fe(sd) and O (p) - Electrons in Iron Oxide. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems:* International Conference ICPTTFN-XIV (Bookovel, 20-25 May 2013). Bookovel, 2013. P. 518.
- 42. Мокляк В.В., Фодчук В.М., Груб'як А.Б. Характеристики нанодисперсного γ-Fe₂O₃ синтезованого золь-гель методом. *Фізика напівпровідників УНКФН-6:* Матеріали VI української наукової конференції (Чернівці, 2013). Чернівці, 2013. С. 511-512.
- Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V., Hrubiak A.B. Mesoporous γ-Fe₂O₃: synthesys and properties. *Advanced Materials Researches Breakthrough to the Innovations for Ecology and Energy*: 23rd Annual Meeting of MRS-J (Yokohama, 9-11 December 2013). Yokohama, 2013. E-O9-018.
- 44. Мокляк В.В., Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б. Структура, морфология и оптические свойства ультрадисперсного γ-Fe₂O₃. *Наноструктуры в конденсированных средах*: сборник научных статей (Минск, 9-12 июня 2013). Минск, 2013. С.329-334.
- 45. Груб'як А.Б., Коцюбинський В.О., Мокляк В.В. Електронна структура мезопористого магеміту отриманого цитратним золь-гель методом. *Лаш*-

карьовські читання 2014: Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників (Київ, 2-4 квітня 2014). Київ, 2014. С.58-60.

- 46. Kotsyubynsky V.O., Hrubiak A.B., Moklyak V.V. Electrochemical properties of mesoporous γ-Fe₂O₃. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems:* International Conference ICPTTFN-XV (Ivano-Frankivsk, 11-16 May, 2015). Ivano-Frankivsk, 11-16 May, 2015. P. 180.
- Kotsyubynsky V.O., Hrubiak A.B., Moklyak V.V. Mesoporous maghemite as cathode material for lithium power sources: *New Electrical and Electronic Technologies*: 9th International Conference NEET 2015 (Zakopane, 23–26 June 2015). Zakopane, 2015 P. 85. 1
- 48. Moklyak V.V., Kolkovskiy P.I., Zbihley L.Z. Preparation of nanoporous FeF₃·3H₂O as Cathode Materials for Rechargeable Lithium-ion Betteries. *Phisics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: XV International Conference ICPTTFN-XV. (Ivano-Frankivsk, 11-16 May, 2015). Ivano-Frankivsk, 11-16 May, 2015. C.193.
- 49. Мокляк В. В., Збіглей Л. З. Нанокомпозит FeF₃·3H₂O/С в якості катодного матеріалу для літій-йонних джерел струму. *Фізика, електроніка, електротехніка*: Науково-технічна конференція (Суми, 20-25 квітня 2015). Суми 2015. С. 96.
- 50. Мокляк В. В., Збіглей Л. З., Колковський П. І. Термогравіметричний аналіз β-FeF₃·3H₂O отриманого гідротермальним синтезом. *Лашкарьовські читання 2015*: Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників (Київ 1-3 квітня, 2015). Київ, 2015. С. 115.
- 51. Мокляк В.В., Збіглей Л.З. Морфологічні характеристики нанорозмірного безводного трифториду заліза. *Лашкарьовські читання 2016*: Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників (Київ, 6-8 квітня 2016). Київ, 2016. С. 125-127.
- 52. Мокляк В.В., Збіглей Л.З. Електрохімічні характеристики нанокомпозитів FeF₃·n H₂O/C як катодних матеріалів для літієвих джерел струму. *Фізика, електроніка, електротехніка:* Науково-технічна конференція (Суми, 18-22 квітня 2016 р.). Суми, 2016. С. 99.
- 53. Мокляк В. В., Збіглей Л. З. Катодні матеріали літієвих джерел струму на основі трифториду заліза, отриманого сольвотермальним методом. *Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем*: Конференція присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики імені Г. В. Курдюмова НАН України (Київ, 2016). Київ, 2016. С. 272.
- 54. Hrubiak A., Kotsyubynsky V., Moklyak V., Moklyak M. Structural, Optical and Photocatalytic Properties of Nanodispersed γ-Fe₂O₃ Synthesized by Hydrothermal Method. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik)*: XVI International Conference ICPTTFN-XVI (Ivano-Frankivsk, 15-20 May 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. P. 69.
- 55. Kotsyubynsky V., Hrubiak A., Moklyak V., Mohnatska L., Fedorchenko S. Nanostructured γ -Fe₂O₃: the correlation between physical characteristic and

synthesis conditions. Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications: International Conference OMEE (Lviv, 29 May – 2 June 2017). Lviv, 2017. P. 204.

- 56. Kanno R., Shirane T., Inaba Y., & Kawamoto Y. Synthesis and electrochemical properties of lithium iron oxides with layer-related structures. *Journal of power sources*. 1997. V.68. №1. P. 145–152.
- 57. Whittingham M.S. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical reviews*. 2004. V.104. №10. P. 4271–4302.
- Larcher D., Masquelier C., Bonnin D., Chabre Y., Masson V., Leriche J.B., Tarascon J.M. Effect of Particle Size on Lithium Intercalation into α-Fe₂O₃. *Journal of the Electrochemical Society*. 2003. V.150. №1. P. A133–A139.
- Reddy M.V., Yu T., Sow C.-H., Shen Z.X., Lim C.T., Rao G.V., Chowdari B.V.R. α-Fe₂O₃ Nanoflakes as an Anode Material for Li-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2007. V.17. P. 2792–2799.
- 60. Amatucci G.G., Pereira N. Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices. J. Fluorine Chem. 2007. V. 128. № 4. P. 243-262.
- Tsakalakos T., Ovid'ko I.A., Vasudevan A.K. Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Applications. *NATO Science Series*. 2003. V.128. P. 520–529.
- 62. Mcmichael R.D., Shull R.D., Swartzendruber L.J. Magnetocaloric effect in superparamagnets. J. Magn. Mater. 1992. V.111. №1-2. P. 29–33.
- 63. Sun S., Dorman J.L., Fiorani D. Magnetic Properties of Fine Particles. Amsterdam, 1992. 430 p.
- Li P., Miser D., Rabiei S., Yadav R.T., Hajaligol M.R. The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles. *J. Appl. Catal. B: Environ*. 2003. V.43. P. 151–162.
- Baldrian P., Merhautová V., Gabriel J., Nerud F., Stopka P., Hruby M., Benes M.J. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. J. Appl. Catal. B: Environ. 2006. V.66. №3-4. P.258–264.
- Pal B., Hata T., Goto K., Nogami G. Photocatalytic degradation of o-cresol sensitized by iron–titania binary photocatalysts. *J. Molecular Catal. A: Chem.* 2001. V.169. №1-2. P. 147–155.
- 67. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D Appl. Phys.* 2003. V.36. P. 167–181.
- 68. Bonnemain B. Superparamagnetic agents in magnetic resonance imaging: Physicochemical characteristics and clinical applications – a review. *J. Drug Target.* 1998. V.6. P. 167–174.
- Gupta A.K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. J. Biomaterials. 2005. V.26. №18. P. 3995–4021.
- 70. Sadeghi M., Sarabadani P., Karami H. Synthesis of maghemite nano-particles and its application as radionuclidic adsorbant to purify ¹⁰⁹Cd radionuclide.

Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2010. V.283. №2. P. 297–303.

- 71. Raj K., Moskovitz R. Commercial applications of ferrofluids. J. Magn. Magn. Mater. 1990. V.85. P. 233–245.
- Liu J., Li Y., Fan H., Zhu Z., Jiang J., Ding R., Hu Y., Huang X. Iron oxidebased nanotube arrays derived from sacrificial template-accelerated hydrolysis: Large-area design and reversible lithium storage. *Chem. Mater*. 2010. V.22. P. 212–217.
- Wei W., Quanguo H., Changzhong J. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Res Lett.* 2008. V.3. №11. P. 397–415.
- 74. Cornell R.M., Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Weinheim and New York, 2003. 550 p.
- 75. Goyal R.N., Kaur D., Pandey A.K. Growth and characterization of iron oxide nanocrystalline thin films via low-cost ultrasonic spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*. 2009. V.116. P. 638-644.
- Stanjek H., Schwertmann U. The influence of aluminum on iron oxides. Part XVI: Hydroxyl and alumi- num substitution in synthetic hematites. *Clays and Clay Minerals*. 1992. V.40. P. 347-354.
- Dang M.-Z., Rancourt D.G., Dutrizac J.E., Provencher R. Interplay of surface conditions, particle size, stoichiometry, cell parameters and magnetism in synthetic hematite like materials. *Hyperfine Interactions*. 1998. V.117. P.271–319.
- Ayyub P., Multani M., Barma M., Palkar V.R., Vijayaraghavan R. Sizeinduced structural phase transitions and hyperfine properties of microcrystalline Fe₂O₃. J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. V.21. P.2229– 2245.
- Rollmann G., Rohrbach A., Entel P., Hafner J. First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite. *Physical Review*. 2004. V.69. P.165107-1–165107-12.
- 80. Morin F.J. Magnetic susceptibility of a-Fe₂O₃ and (aFe₂O₃ with added titanium. *Phys. Rev. Lett.* 1950. V.78. P.819-820.
- Frandsen C., Morup S. Spin Rotation in α-Fe₂O₃ Nanoparticles by Interparticle Interactions. *Physical Review Letters*. 2005. V.94. P. 027202-1– 027202-4.
- Wu C., Yin P., Zhu X., OuYang C., Xie Y. Synthesis of Hematite (α-Fe₂O₃) Nanorods: Diameter-Size and Shape Effects on Their Applications in Magnetism, Lithium Ion Battery, and Gas Sensors. J. Phys. Chem. 2006. V.110. P.17806–17812.
- Dai J., Wang J.-Q., Sangregorio C. Magnetic coupling induced increase in the blocking temperature of γ-Fe₂O₃/nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1983. V.37. №1. P.39–50.
- 84. Morup S. Magnetic hyperfine splitting in mössbauer spectra of microcrystal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1983. V.37. №1. P. 39–50.

- 85. Waychunas G.A. Crystal Chemistry of Oxides and Oxyhydroxides. *Reviews in Mineralogy*. 1991. V.24. P.11–68.
- Glotch T.D., Rossman G.R., George R. Mid-infrared reflectance spectra and optical constants of six ironoxide/oxyhydroxide phases. *Icarus*. 2009. V.204. №2. P. 663–671.
- 87. Braun P.B. A Superstructure in Spinels. Nature. 1952. V.170. P. 1123.
- 88. Van Oosterhout G.W., Rooijmans C.J.M. A new superstructure in gammaferric oxide. *Nature*. 1958. V.181. P. 44.
- Jeng H.-T., Guo G.Y., Huang D.J. Charge-orbital ordering in low-temperature structures of magnetite: GGA+U investigations. *Physical Review*. 2006. V.74. P. 195115-1–195115-10.
- 90. Sidhu P.S., Gilkes R.J., Cornell R.M., Posner A.M., Quirk J.P. Quirk Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids. *Clays and Clay Minerals*. 1981. V.29. №4. P. 269–276.
- 91. Darezereshki E. One-step synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite. *Materials Letters*. 2011. V.65. P.642–645.
- 92. Tronc E., Jolivet J.P., Livage J. Mossbauer Investigation of the $\gamma \rightarrow \alpha Fe_2O_3$ Transformation In Small Particles. Hyperfine Interactions. 1990. V.54. P. 737–740.
- Martinez B., Obradors X., Balcells L., Rouanet A., Monty C. Low Temperature Surface Spin-Glass Transition in °α-Fe₂O₃ Nanoparticles. *Phy. Rev. Lett.* 1998. V.80. №1. P.181–184.
- 94. Woo K., Lee H.J., Ahn J.P., Park Y.S. Sol–gel mediated synthesis of Fe₂O₃ nanorods. *Advanced Materials*. 2003. V.15. №20. P. 1761–1764.
- 95. Willard M.A., Kurihara L.K., Carpenter E.E., S. Calvin, Harris V.G. Chemically prepared magnetic nanoparticles. *Inter. Maters. Rev.* 2004. V.49. №3. P. 125–170.
- 96. Thapa D., Palkar V.R., Kurup M.B., Malik S.K. Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemicalroute. *Mater. Lett.* 2004. V.58. №22-23. P. 2692–2694.
- 97. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Trans. Magn.* 1981.V.17. P. 1247–1248.
- Fauconnier N., Bee A., Roger J., Pons J.N. Adsorption of gluconic and citric acids on maghemite particles in aqueous medium. *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1996. V.100. P. 212–216.
- 99. Fauconnier N., Bee A., Roger J., Pons J.N. Synthesis of aqueous magnetic liquids by surface complexation of maghemite nanoparticles. *J. Mol. Liq.* 1999. V.83. P. 233–242.
- 100. Fauconnier N., Pons J.N., Roger J., Bee A. Thiolation of maghemite nanoparticles by dimercaptosuccinic acid. *Colloid Interf. Sci.* 1997. V.194. №2. P. 427–433.

- 101. Denizot B., Tanguy G., Hindre F.J., Rump E., Le Jeune J.J., Jallet P. Phosphorylcholine coating of iron oxide nanoparticles. J. Colloid Interf. Sci. 1999. V.209. №1. P. 66–71.
- 102. Babes L., Denizot B., Tanguy G., Le Jeune J.J., Jallet P. Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: A parametric study. J. Colloid Interf. Sci. 1999. V.212. №2. P.474–482.
- 103. Tronc E., Belleville P., Jolivet J.-P., Livage J. Transformation of ferric hydroxide into spinel by Fe(II) adsorption. *Langmuir*. 1992. V.8. P. 313–319.
- 104. Vayssieres L., Chaneac C., Tronc E., Jolivet J.-P. Size tailoring of magnetite particles formed by aqueous precipitation: An example of thermodynamic stability of nanometric oxide particles. *J. Colloid Interf. Sci.* 1998. V.205. №2. P. 205–212.
- 105. Tartaj P., Morales M.P., Veintemillas-Verdaguer S., González-Carreno T., Serna C.J. Synthesis, properties and biomedical applications of magnetic nanoparticles. Amsterdam, 2006. 403 p.
- 106. Kang Y.S., Risbud S., Rabolt J.F., Stroeve P. Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe₃O₄ and γ-Fe₂O₃ Particles. *Chem. Mater.* 1996. V.8. №9. P. 2209–2211.
- 107. Lee J., Isobe T., Lee M. Senna Magnetic Properties of Ultrafine Magnetite Particles and their Slurries Prepared via In-situ Precipitation. *Colloids Surf. A.* 1996. V.109. P. 121–127.
- 108. Bee A., Massart R., Neveu S. Synthesis of Very Fine Maghemite Particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1995. V.149. P. 6–9.
- 109. Cheng Z., Kuan Tan A.L., Tao Y., Shan D., Ting K.E., Yin X.J. Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles and Applications in the Removal Heavy Metals from Industrial Wastewater. *International Journal of Photoenergy*. 2012. V.2012. P. 1–9.
- 110. Pardoe H., Chua-anusorn W., Pierre T.G. St., Dobson J. Structural and magnetic properties of nanoscale iron oxide particles synthesized in the presence of dextran or polyvinyl alcohol. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2001. V.225. №1-2. P. 41–46.
- 111. Park J., An K., Hwang Y. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nat. Mater.* 2004. V.3. P. 891–895.
- 112. Redl F.X., Black C.T., Papaefthymiou G.C. Magnetic, electronic, and structural characterization of nonstoichiometric iron oxides at the nanoscale. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V.126. №44. P. 14583–14599.
- 113. Rockenberger J., Scher E.C., Alivisatos A.P. A New Nonhydrolytic Single-Precursor Approach to Surfactant-Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides. J. Am. Chem. Soc. 1999. V.121. P. 11595–11596.
- 114. Farrell D., Majetich S.A., Wilcoxon J.P. Preparation and characterization of monodisperse Fe nanoparticles. J. Phys. Chem. B. 2003. V.107. №40. P. 11022–11030.

- 115. Jana N.R., Chen Y., Peng X. Size- and shape-controlled magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) oxide nanocrystals via a simple and general approach. *Chem. Mater.* 2004. V.16. №20. P. 3931–3935.
- 116. Samia A.C.S., Hyzer K., Jin Q.J., Jiang J.S., Bader S.D., Lin X.M. Ligand Effects on the Growth and Digestion of Co Nanocrystals. J. Am. Chem. Soc. 2005. V.127. №12. P. 4126–4127.
- 117. Park J., Lee E., Hwang N.M., Kang M., Kim S.C., Hwang Y., Park J.-G., Noh H.-J., Kim J.-Y., Park J.-H., Hyeon T. One-nanometer-scale size-controlled synthesis of monodisperse magnetic iron oxide nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V.44. №19. P. 2872–2877.
- 118. Hyeon T., Lee S.S., Park J., Chung Y., Na H.B. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process. J. Am. Chem. Soc. 2001. V.123. №51. P. 12798–12801.
- 119. Sugimoto T., Sakata K. Preparation of monodisperse pseudocubic α-Fe₂O₃ particles from condensed ferric hydroxide gel. *J. Colloid Interf. Sci.* 1992. V.152. P. 587–590.
- 120. Sugimoto T., Sakata K.J., Muramatsu A. Formation mechanism of monodisperse pseudocubic α-Fe₂O₃ particles from condensed ferric hydroxide gel. *Colloid Interf. Sci.* 1993. V.159. №2. P. 372–382.
- 121. A general strategy for nanocrystal synthesis / [X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y Li] // Nature. 2005. V. 437. P. 121-124.
- 122. Deng H. Monodisperse Magnetic Single-Crystal Ferrite Microspheres / H. Deng, X. Li, Q. Peng // Angewandte Chemie. 2005. V.117, №18. P. 2842-2845.
- 123. Chueh Y.L., Lai M.W., Liang J.Q., Chou L.-J., Wang Z.L. Systematic study on the growth of the aligned arrays of α-Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanowires by a Vapor-Solid Process. *Adv. Funct. Mater.* 2006. V.16. №17. P. 2243–2251.
- 124. Wang H., Zhang X., Liu B., Zhao H., Li Y., Huang Y., Du Z. Synthesis and Characterization of Single Crystal α-Fe₂O₃ Nanobelts. *Chemistry Letters*. 2005. V.34. №2. P.184–185.
- 125. Lu J., Jiao X., Chen D., Li W. Solvothermal Synthesis and Characterization of Fe₃O₄ and γ-Fe₂O₃ Nanoplates. J. Phys. Chem. C. 2009. V.113. P. 4012–4017.
- 126. Sahu K.K., Rath C., Mishra N.C. Microstructural and magnetic studies on hydrothermally prepared hematite. *J. Colloid Interf. Sci.* 1997. V.185. №2. P. 402–410.
- 127. Li Y., Liao H., Qian Y. Hydrothermal synthesis of ultrafine α –Fe₂O₃ and Fe₃O₄ powders. *Mat. Res. Bull.* 1998. V.33. P. 841–844.
- 128. Lin M.M., Kim H., Mohammad M. Iron oxide –based nanomagnets in nano medicine: Fabrication and applications. *Nano Reviews*. 2010. V.1. P. 1–17.
- 129. Naoya M., Iwasaki T., Watano S., Yanagida T., Kawai T. Size control of magnetite nanoparticles in hydrothermal synthesis by coexistence of lactate and sulfate ions. *Current App. Phy.* 2010. V.10. P. 801–806.
- 130. Horner O., Neveu S., Montredon S., Siaugue J.-M., Cabuil V. Hydrothermal synthesis of large maghemite nanoparticles: influence of the pH on the

particle size. Journal of Nanoparticle Research. 2009. V.11. №5. P. 1247–1250.

- 131. Song G., Shi X., Sun K., Li C., Uher C., Baker J.R., Holl Jr. M.M.B., Orr B.G. Facile hydrothermal synthesis of iron oxide nanoparticles with tunable magnetic properties. *J. Phys. Chem. C.* 2009. V.113. P. 13593–13599.
- 132. Almeida T.P., Fay M., Zhu Y., Paul D. Process Map for the Hydrothermal Synthesis of α-Fe₂O₃ Nanorods. J. Phys. Chem. C. 2009. V.113. P. 18689– 18698.
- 133. Hu X., Yu J.C., Gong J., Li Q., Li G. α-Fe₂O₃ Nanorings Prepared by a Microwave-Assisted Hydrothermal Process and Their Sensing Properties. *Adv. Mater.* 2007. V.19. P. 2324–2329.
- 134. Daou T.J., Pourroy G., Begin-Colin S., Greneche J.M., Ulhaq-Bouillet C., Legare P., Bernhardt P., Leuvrey C., Rogez G. Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles. *Chem. Mater.* 2006. V.18. P. 4399– 4404.
- 135. Zhu H., Yang D., Zhu L., Yang H., Jin D., Yao K. A facile two-step hydrothermal route for the synthesis of γ-Fe₂O₃ nanocrystals and their magnetic properties. *J. Mater. Sci.* 2007. V.42. P. 9205–9209.
- 136. Fang X.-L., Li Y., Cheng C., Kuang Q., Gao X.-Z., Xie Z.-X., Xie S.-Y., Huang R.-B., Zhen L.-S. pH-Induced simultaneous synthesis and selfassembly of 3D layered β-FeOOH nanorods. *Langmuir*. 2010. V.26. №4. P. 2745–2750.
- 137. Dong Y., Yang H., Rao R., Zhang A. Selective synthesis of α-FeOOH and α-Fe₂O₃ nanorods via a temperature controlled process. J. Nanoscience and Technology. 2009. V.9. №8. P. 4774–4779.
- 138. Cao S.-W., Zhu Y.-J., Ma M.-Y., Li L., Zhang L. Hierarchically Nanostructured Magnetic Hollow Spheres of Fe_3O_4 and γ - Fe_2O_3 :Preparation and Potential Application in Drug Delivery. *J. Phys. Chem. C.* 2008. V.112. P. 1851–1856.
- 139. Wu W., Xiao X. H., Zhang S. F., Peng T.C., Zhou J., Ren F., Jiang C. Z. Synthesis and Magnetic Properties of Maghemite (γ-Fe₂O₃) Short-Nanotubes. *Nanoscale Res Lett.* 2010. V.5. №9. P. 1474–1479.
- 140. Mitov I., Cherkezova-Zheleva Z., Mitrov V. Comparative Study of the Mechanochemical Activation of Magnetite (Fe₃O₄) and Maghemite (γ-Fe₂O₃). *Phys. Status Solidi. A.* 1997. V.161. №2. P. 475–482.
- 141. Liv B., Xu Y., Gao Q., Wu1 D., Sun Y. Controllable Synthesis and Magnetism of Iron Oxides Nanorings. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2010. V.10. P. 1–12.
- 142. Burukhin A., Churagulov B., Oleynikov N., Knot'ko V. Hydrothermal synthesis of mesoporous iron oxide powders. *Solvo-Thermal Reactions:* Proceeding Joint Sixth International Symposium on Hydrothermal Reactions and Fourth Conference. (Kochi, 25–28 July 2001). Kochi, 2001. P. 1–4.
- 143. Vulicevic L., Ivanovic N., Maricic A., Sreckovic M., Vardic S., Plazinic M., Tomic Z. Hydrothermal Treatment of Electrochemically Synthesised

Nanocrystalline Magnetic Iron Oxide Powder. *Science of Sintering*. 2007. V.39. №1. P. 85–91.

- 144. Sreeja V., Joy P.A. Microwave–hydrothermal synthesis of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and their magnetic properties. *Materials Research Bulletin*. 2007. V.42. P. 1570–1576.
- 145. Rao K.J., Vaidhyanathan B., Ganguli M., Ramakrishnan P.A. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves. *Chem. Mater.* 1999. V.11. №4. P. 882–895.
- 146. Komarneni S., Katsuki H. Nanophase materials by a novel microwavehydrothermal process. *Pure Appl. Chem.* 2002. V.74. №9. P. 1537–1543.
- 147. Islamac M.S., Kurawakia J., Kusumotoa Y., Bin Mukhlish M.Z. Hydrothermal Novel Synthesis of Neck-structured Hyperthermia-suitable Magnetic (Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃ and α-Fe₂O₃) Nanoparticles. J. Sci. Res. 2012. V.4. №1. P. 99–107.
- 148. Dawy M., El-Mahy S.K., El Aziz E.A. Synthesis, Characterization and Electrical Properties of α- Fe₂O₃ Nanoparticle. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. 2012. V.6. №4. P. 55–62.
- 149. Lu H.B., Liao L., Li J.C., Shuai M., Liu Y.L. Hematite nanochain networks: Simple synthesis, magnetic properties, and surface wettability. *Applied Physics Letters*. 2008. V.92. №9. P. 093102-1–093102-3.
- 150. Makovec D., Kosak A. The synthesis of spinel-ferrite nanoparticles using precipitation in microemulsions for ferrofluid applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2005. V.289. P. 32–35.
- 151. Solans C., Izquierdo P., Nolla J., Garcia-Celma M.J. Nano emulsions. *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* 2005. V.10. №3-4. P. 102–110.
- 152. Geng F., Zhao Z., Cong H., Geng J., Cheng H.-M. An environment-friendly microemulsionapproach to α-FeOOH nanorods at room temperature. *Materials Research Bulletin*. 2006. V.41. №12. P. 2238–2243.
- 153. Vidal-Vidal J., Rivas J., Lopez-Quintela M.A. Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006. V.288. №1-3. P. 44–51.
- 154. Петрова А.Е., Чеканова Е.А Синтез і характеризація мезопористих наночастинок магеміту. *Альернативная енергетика и екологія*. 2007. Т.1. №45. С. 70–73.
- 155. Lee Y., Lee J., Bae C.J., Park J.G., Noh H.J., Park J.H., Hyeon T. Large-scale synthesis of uniform and crystalline magnetite nanoparticles using reverse micelles as nanoreactors under reflux conditions. *Adv. Funct. Mater.* 2005. V.15. №3. P. 503–509.
- 156. Sun S., Zeng H. Size-controlled synthesis of magnetite nano- particles. J. Am. Chem. Soc. 2002. V.124. P. 8204–8205.
- 157. Rudisill S.G., Hein N.M., Terzic D., Stein A. Controlling Microstructural Evolution in Pechini Gels through the Interplay between Precursor

Complexation, Step-Growth Polymerization, and Template Confinement. *Chem. Mater.* 2013. V.25. №5. P. 745–753.

- 158. Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. Nanofluorides. J. *Fluorine Chem.* 2011. V.132. №12. P.1012-1039.
- 159. Chatterjee D.K., Fong L.S., Zhang Y. Nanoparticles in photodynamic therapy: an emerging paradigm. *Adv. Drug Delivery Rev.* 2008. V.60. №15. P.1627-1637.
- 160. Nehme G.N. The effect of FeF₃/TiF₃ catalysts on the thermal and tribological performance of plain oil ZDDP under extreme pressure loading. *Wear*. 2012. V.278. P.9–17.
- 161. Sekiya A., Quan H.D., Tamura M., Gao R.-X., Murata J. Fluorination of chlorofluoroether using catalysts supported by porous aluminum fluoride. *J. Fluorine Chem.* 2001. V.112. №1. P.145-148.
- 162. Kemnitz E., Wuttke S., Coman S.M. Tailor-Made MgF₂ Based Catalysts by Sol–Gel Synthesis. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 2011. № 31. P. 4773-4794.
- 163. Kemnitz E., Menz D.H. Fluorinated metal oxides and metal fluorides as heterogeneous catalysts. *Prog. Solid State Chem.* 1998. V.26. №2. P. 97-153.
- 164. Patterson W.M., Stark P.C., Yoshida T.M., Hehlen M.P. Preparation and Characterization of High-Purity Metal Fluorides for Photonic Applications. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. № 9. P. 2896-2901.
- 165. Fujihara S., Tokumo K. Chemical processing for inorganic fluoride and oxyfluoride materials having optical functions. J. Fluorine Chem. 2009. V. 130. № 12. P. 1106-1110.
- 166. Lucas J., Smektala F., Adam J.L. Fluorine in optics. J. Fluorine Chem. 2002.
 V. 114. № 2. P. 113-118.
- 167. Федоров В.Д., Сахаров В.В., Басков П.Б., Проворова А.М., Чурбанов М.Ф., Плотниченко В.Г., Иоахим П.Х., Марсель П., Кирхоф И., Кобелка И. Разработка высокочистых фторидных стекол и световодов для приборостроения. Рос. хим. журн. (Журнал российского химического общества им. Д. И. Менделеева). 2001. Т.45. № 5-6. С. 51-57.
- 168. Ferey G., Parmentier J. The pyrochlore→ HTB→ ReO₃ successive phase transitions of FeF₃. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1994. V.31. №8-9. P. 697-704.
- 169. Leblanc M., De Pape R., Ferey G. Ordered magnetic frustration—V. Antiferromagnetic structure of the hexagonal bronzoid HTB- FeF₃; Comparison with the non frustrated rhombohedral form. *Solid State Commun.* 1986. V.53. №3. P.171–176.
- 170. Francke L. Préparation et caractérisation d'hydroxy-et d'oxyhy-droxyfluorures d'aluminium, de fer ou de chrome. Corrélation entre la composition/structure, la stabilité thermique et les propriétés acides. France – Université Sciences et Technologies – Bordeaux, 2002. 169 p.
- 171. Louvain N., Fakhry A., Bonnet P., El-Ghozzi M., Guerin K., Sougrati M.T., Jumas J.-C., Willmann P. One-shot versus stepwise gas-solid synthesis of

iron trifluoride: investigation of pure molecular F₂ fluorination of chloride precursors. *Crist End Comm.* 2013. V.15. P.3664–3671.

- 172. Greneche J. M., Varret F. Mössbauer effect studies of iron fluorides. Mössbauer spectroscopy applied to magnetism and materials science. New York, 1993. 42 p.
- 173. Greneche J.M. Local structural order in disorderd systems investigated by Mossbauer spectrometry. *Jornal of Non – Cristalline Solids*. 2001. V.287. P.37–44.
- 174. Wertheim G.K., Guggenheim H.J., Buchanan D.N. Sublattice Magnetization in FeF₃ near the Critical Point. *Phys Rev.* 1968. V.169. №2. P.466–470.
- 175. Calage Y., Leblanc M., Ferey G., Varret F. Mossbauer investigation of hexagonal tungsten bronze type Fe^{III} fluorides: (H₂O)_{0.33}FeF₃ and anhydrous FeF₃. *J. Phys. Magn. Matr.* 1984. V.43. P.195–203.
- 176. Leblanc M., Pannetier J., Ferey G. Single crystal refinement of the structure of rhombohedral FeF₃ *Rev Chim Miner*. 1985. V.22. №1. P.107–114.
- 177. Tamine M., Greneche J.M. Magnetic frustration in infinite Heisenberg cubic ferrimagnets. *Solid State Commun.* 1996. V.98. №1. P.69–72.
- 178. Calage Y., Zemirli M., Greneche J.M., De Pape R., Ferey G. Mossbauer Study of the New Pyrochlore Form of FeF₃. *Journal of solid state chemistry*. 1987. V.69. №2. P.197–201.
- 179. Ferey G., Varret F., Coey J.M.D. Amorphous FeF₃: a non-crystalline magnet with antiferromagnetic interactions. J. Phys. C: Solid State Phys. 1979. V.12. P.531–537.
- 180. Dambournet D., Duttine M., Chapman K.W., Wattiaux A., Borkiewicz O., Chupas P.J., Demourgues A., Groult H. Resolving and Quantifying Nanoscaled Phases in Amorphous FeF₃ by Pair Distribution Function and Mössbauer Spectroscopy. *J Phys Chem-Us*. 2014. V.118. P.14039–14043.
- 181. Grenechet J.M., Le Bail A., Leblanc M., Mosset A., Varret F., Galy J., Ferey G. Structural aspects of amorphous iron (III) fluorides. J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. V.21. P.1351–1361.
- 182. Guerault H., Tamine M., Greneche J.M. Mossbauer study of nanostructured iron fluoride powders. J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V.12. P.9497–9505.
- 183. Guerault H., Greneche J.M. Microstructural modelling of nanostructured fluoride powders prepared by mechanical milling. J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V.12. P.4791–4798.
- 184. Li L., Yu Y., Meng F., Tan Y., Hamers R.J., Jin S. Facile solution synthesis of α -FeF₃ 3H₂O nanowires and their conversion to α -Fe₂O₃ nanowires for photoelectrochemical application. *Nano lett.* 2012. V.12. P. 724-731.
- 185. Osterdahl K.M., Rasmuson A.C. Solubility of β-FeF₃·3H₂O in Mixtures of Nitric and Hydrofluoric Acid. *J Chem Eng Data*. 2006. V. 51. P. 223–229.
- 186. Forsberg K.M., Rasmuson A.C. Crystallization of metal fluoride hydrates from mixed hydrofluoric and nitric acid solutions, Part I, Iron (III) and Chromium (III). *J Cryst Growth*. 2010. V.312. P.2351–2357.

- 187. Liu L., Guo H., Zhou M., Wei Q., Yang Z., Shu H., Yang X., Tan J., Yan Z., Wang X.A comparison among FeF₃·3H₂O, FeF₃·0.33H₂O and FeF₃ cathode materials for lithium ion batteries: structural, electrochemical, and mechanism studies. J. Power Sources. 2013. V.238. P.501-515.
- 188. Li C., Gu L., Tong J., Tsukimoto S., Maier J. A Mesoporous Iron-Based Fluoride Cathode of Tunnel Structure for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2011. V.21. P.1391-1397.
- Dezsi, I., Pannaparayil T., Mulay L.N. Magnetic ordering in dimorphic phases of FeF₃·3H₂O: Magnetic and Mossbauer studies. *J Appl Phys.* V.61. 4346– 4348.
- 190. Leblanc M., Ferey G., Chevallier P., Calage Y., De Pape R. Hexagonal tungsten bronze-type Fe III fluoride:(H₂O) 0.33 FeF₃; crystal structure, magnetic properties, dehydration to a new form of iron trifluoride. *J Solid State Chem.* 1983. V.47. P.53–58.
- 191. Levinson L. M. Magnetic behaviour of FeF₃ close to the Curie temperature. *J Phys Chem Solids*. 1968. V.29. P.1331–1336.
- 192. Imbert P., Macheteau Y., Varret F. Etude par effet mossbauer des fluorures hydrates β-FeF₃·3H₂O; FeF₃·H₂O; Fe₂F₅ 7 H₂O et FeF₂ 4H₂O. *Journal de physique*. 1973. V.34. P.49–55.
- 193. Karraker D.G., Smith P.K. Alpha and beta ferric fluoride trihydrate revisited: crystal structure and iron-57 Moessbauer spectra. *Inorg Chem*. 1992. V.31. P.1118–1120.
- 194. Раков Э. Г., Тесленко В. В. Пирогидролиз неорганических фторидов. Москва, 1987. 153 с.
- 195. Batsanova L.R. Rare-earth fluorides. *Russ. Chem. Rev.* 1971. V.40. P.465-484.
- 196. Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Yarotskaya I.V., Arbenina V.V. Soft chemical synthesis of NaYF₄ nanopowders. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. V.53. P.1681-1685.
- 197. Kuznetsov S.V., Fedorov P.P., Voronov V.V., Samarina K.S., Ermakov R.P., Osiko V.V. Synthesis of Ba₄R₃F₁₇ (R stands for rare-earth elements) powders and transparent compacts on their base. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V.55. P.484-493.
- 198. Ma D. L., Cao Z. Y., Wang H. G., Huang X.-L., Wanga L., Zhang X. Three-dimensionally ordered macroporous FeF₃ and its in situ homogenous polymerization coating for high energy and power density lithium ion batteries. *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. P. 8538-8542.
- 199. Myung S.-T., Sakurada S., Yashiro H., Sun Y.-K. Iron trifluoride synthesized via evaporation method and its application to rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources*. 2013. V. 223. P. 1-8.
- 200. Crouse P. L. A conversion electron Mössbauer spectroscopic study of the reactions between hydrogen fluoride and iron oxide surface films in the presence and absence of oxygen and water vapour. J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50. P. 369-375.

- 201. Forsberg K. M., Rasmuson A. C.Crystal growth kinetics of iron fluoride trihydrate. J. Cryst. Growth. 2006. V. 296. P. 213-220.
- 202. Forsberg K. M., Rasmuson A. C. Crystallization of metal fluoride hydrates from mixed hydrofluoric and nitric acid solutions, part II: Iron (III) and nickel (II). J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. P. 2358-2362.
- 203. Li T., Li L., Cao Y.L., Ai X.P., Yang H.X. Reversible three-electron redox behaviors of FeF₃ nanocrystals as high-capacity cathode-active materials for Li-ion batteries. *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. P. 3190-3195.
- 204. Kemnitz E., Groß U., Rüdiger S., Shekar C. S. Amorphous Metal Fluorides with Extraordinary High Surface Areas. *Angew. Chem.*, *Int. Ed.* 2003. V. 42. P. 4251-4254.
- 205. Di Carlo L., Conte D. E., Kemnitz E., Pinna N. Microwave-assisted fluorolytic sol-gel route to iron fluoride nanoparticles for Li-Ion batteries. *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 460-462.
- 206. Guo Y., Gaczyński P., Becker K., Kemnitz E. Sol–Gel Synthesis and Characterisation of Nanoscopic FeF3-MgF2 Heterogeneous Catalysts with Bi-Acidic Properties. *ChemCatChem*. 2013. V. 5, № 8. P. 2223-2232.
- 207. Bao T., Zhong H., Zheng H., Zhan H., Zhou Y. One-pot synthesis of FeF₃/graphene composite for sodium secondary batteries. *Mater. Lett.* 2015. V. 158. P. 21–24.
- 208. Li C., Gu L., Tsukimoto S., Aken van P.A., Maier J. Low-Temperature Ionic-Liquid-Based Synthesis of Nanostructured Iron Based Fluoride Cathodes for Lithium Batteries. *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 3650-3654.
- 209. Guo Y., Lippitz A., Saftien P., Unger W.E., Kemnitz E. Tuning the surface properties of novel ternary iron (III) fluoride-based catalysts using the template effect of the matrix. *Dalton Trans.* 2015. V. 44. P. 5076-5085.
- 210. Patil P. T., Dimitrov A., Radnik J., Kemnitz E. Sol-gel synthesis of metal fluoride supported Pd catalysts for Suzuki coupling. *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. P. 1632-1635.
- 211. Galvez J.L., Dufour J., Negro C., Lopez-Mateos F. Hydrolysis of iron and chromium fluorides: Mechanism and kinetics. J. Hazard. Mater. 2008. V. 154. P. 135-145.
- 212. Li L., Meng F., Jin S. High-capacity lithium-ion battery conversion cathodes based on iron fluoride nanowires and insights into the conversion mechanism. *Nano lett.* 2012. V. 12. P. 6030-6037.
- 213. Li B., Cheng Z., Zhang N., Sun K. Self-supported, binder-free 3D hierarchical iron fluoride flower-like array as high power cathode material for lithium batteries. *Nano energy*. 2014. V. 4. P. 7-13.
- 214. Tan J., Liu L., Hu H., Yang Z., Guo H., Wei Q., Yi X., Yan Z., Zhou Q., Huang Z., Shu H., Yang X., Wang X. Iron fluoride with excellent cycle performance synthesized by solvothermal method as cathodes for lithium ion batteries. *J. Power Sources*. 2014. V. 251. P. 75-84.

- 215. Liu J., Liu W., Ji S., Wan Y, Gu M, Yin H, Zhou Y. Iron Fluoride Hollow Porous Microspheres: Facile Solution-Phase Synthesis and Their Application for Li-Ion Battery Cathodes. *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. P. 5815-5820.
- 216. Badway F., Pereira N., Cosandey F., Amatucci G.G. Carbon-metal fluoride nanocomposites structure and electrochemistry of FeF₃: C. J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. P. A1209-A1218.
- 217. Badway F., Cosandey F., Pereira N., Amatucci G.G. Carbon metal fluoride nanocomposites high-capacity reversible metal fluoride conversion materials as rechargeable positive electrodes for Li batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150. P. A1318-A1327.
- 218. Kim S.W., Seo D.H., Gwon H., Kim J., Kang K. Fabrication of FeF₃ nanoflowers on CNT branches and their application to high power lithium rechargeable batteries. *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 5260-5264.
- 219. Xu X., Chen S., Shui M., Xu L., Zheng W., Shu J., Cheng L., Feng L., Ren Y. One step solid state synthesis of FeF₃·0.33 H₂O/C nanocomposite as cathode material for lithium-ion batteries. *Ceram. Int.* 2014. V. 40. P. 3145-3148.
- 220. Liu L., Zhou M., Wang X., Yang Z., Tian F., Wang X. Synthesis and electrochemical performance of spherical FeF₃/ACMB composite as cathode material for lithium-ion batteries. *J. Mater. Sci.* 2012. V. 47. P. 1819-1824.
- 221. Liu J., Wan Y., Liu W., Ma Z., Ji S., Wang J., Zhou Y., Hodgsonb P., Li Y. Mild and cost-effective synthesis of iron fluoride–graphene nanocomposites for high-rate Li-ion battery cathodes. J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 1969– 1975.
- 222. Shen Y., Wang X., Hu H., Jiang M., Yang X., Shu H. A graphene loading heterogeneous hydrated forms iron based fluoride nanocomposite as novel and high-capacity cathode material for lithium/sodium ion batteries. *J. Power Sources*. 2015. V. 283. P. 204-210.
- 223. Jung H., Song H., Kim T., Lee J.K., Kim J. FeF₃ microspheres anchored on reduced graphene oxide as a high performance cathode material for lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.* 2015. V. 647. P. 750-755.
- 224. Ma D., Wang H., Li Y., Xu D., Yuan S., Huang X., Zhang X., Zhang Y. In situ generated FeF₃ in homogeneousiron matrix toward high-performance cathode material for sodium-ion batteries. *Nano Energy*. 2014. V. 10. P. 295-304.
- 225. Ma R., Lu Z., Wang C., Wang H.-E., Yang S., Xi L., Chung J.C.Y. Largescale fabrication of graphene-wrapped FeF₃ nanocrystals as cathode materials for lithium ion batteries. *Nanoscale*. 2013. V. 5. P. 6338-6343.
- 226. Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L., Tarascon J-M. Nanosizedtransition-metaloxidesas negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*. 2000. V.407. P. 496–499.
- 227. Thackeray M.M., David W.I.F., Goodenough J.B. Structural Characterization Of The Lithiated Iron Oxides Li_xFe₃O₄ and Li_xFeO₃ (0<x<2). *Mat. Res. Bul.* 1982. V.17. P. 785–793.

- 228. Arai H., Okada S., Sakurai Y., Yamaki J.-I. Cathode performance and voltage estimation of metal trihalides. *J. Power Sources*. 1997. V. 68. P. 716-719.
- 229. Tarascon J.-M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*. 2001. V. 414. P. 359-367.
- 230. Li H., Balaya P., Maier J. Li-Storage via Heterogeneous Reaction in Selected Binary Metal Fluorides and Oxides. J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. P. A1878–A1885.
- 231. Cosandey F., Al-Sharab J.F., Badway F., Amatucci G.G., Stadelmann P. EELS spectroscopy of iron fluorides and FeF x/C nanocomposite electrodes used in Li-ion batteries. *Microsc. Microanal.* 2007. V. 13. P. 87-95.
- 232. Ma J., Lian J., Duan X., Liu X., Zheng W. α-Fe₂O₃: Hydrothermal Synthesis, Magnetic and Electrochemical Properties. J. Phys. Chem. C. 2010. V.114. P. 10671–10676.
- 233. Chen J., Xu L., Li W., Gou X. α-Fe₂O₃ Nanotubes in Gas Sensor and Lithium-Ion Battery Applications. *Advanced Materials*. 2005. V.5. P.582– 586.
- 234. Morimoto H., Watanabe H., Tobishima S. Electrochemical Properties of Iron Oxides as High-Capacity Negative Electrodes for Lithium Secondary Batteries. *Electrochemistry*. 2010. V.78. P. 339–341.
- 235. Hibino M., Terashima J., Yao T. Reversible and Rapid Discharge–Charge Performance of γ–Fe₂O₃ Prepared by Aqueous Solution Method as the Cathode for Lithium-Ion Battery. *Journal of The Electrochemical Society*. 2007. V.154. P. A1107–A1111.
- 236. Pernet M., Strobel P., Bonnet B., Bordet P., Chabre Y. Structural and electrochemical study of lithium insertion into gamma-Fe₂O₃. *Solid State Ionics*. 1993. V.66. P. 259–265.
- 237. Kanzaki S., Inada T., Matsumura T., Sonoyama N., Yamada A., Takano M., Kanno R. Nano-sized γ-Fe₂O₃ as lithium battery cathode. *Journal of Power Sources*. 2005. V.146. P. 323–326.
- 238. Kim T., Magasinski A., Jacob K., Yushin G., Tannenbaum R. Synthesis and electrochemical performance of reduced graphene oxide/maghemite composite anode for lithium ion batteries. *Carbon*. 2013. V.52. P. 56–64.
- 239. Chen D., Ji G., Ma Y., Lee J.Y., Lu J. Graphene-encapsulated hollow Fe₃O₄ nanoparticle aggregates as a high-performance anode material for lithium ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2011. V.3. P3078–3083.
- 240. Makimura Y., Rougier A., Tarascon J.-M. Pulsed laser deposited iron fluoride thin films for lithium-ion batteries. *Appl. Surf. Sci.* 2006. V. 252. P. 4587-4592.
- 241. Yamakawa N., Jiang M., Key B., Grey C.P. 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. J. Am. Chem. Soc. 2009. V.131. P. 10525–10536.

- 242. Nishijima M., Gocheva I.D., Okada S. Cathode properties of metal trifluorides in Li and Na secondary batteries. *J Power Sources*. 2009. V. 190. P. 558–562.
- 243. Braga T.P., Pinheiro A.N., Herrera W.T., Xing Y.T., Baggio-Saitovitch E., Valentini A. Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles dispersed in mesoporous aluminum oxide or silicon oxide. *J. Materials Science*. 2011. V.46. P. 766–773.
- 244. Flynn C.M. Hydrolysis of Inorganic Iron Salts. *Chem. Rev.* 1984. V.84. P. 31–41.
- 245. Helm L., Merbach A.E. Inorganic and Bioinorganic Solvent Exchange Mechanisms. *Chemical Reviews*. 2005. V.105. P. 1923–1959.
- 246. Martin R.L., Hay P.J., Pratt L.R. Hydrolysis of Ferric Ion in Water and Conformational Equilibrium. J. Phys. Chem. A. 1998. V.102. P. 3565–3573.
- 247. Ohtaki H., Radnai T. Structure and dynamics of hydrated ions. *Chem. Rev.* 1993. V. 93. P. 1157–1204.
- 248. Sham T.K., Hastings J.B., Perlman M.L. Structure and dynamic behavior of transition-metal ions in aqueous solution: an EXAFS study of electron-exchange reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V.102. P. 5904–5906.
- 249. Dousma. J., De Bruvn P.L. Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions.
 I. Model for hydrolysis and precipitation from Fe(III) nitrate solutions. J. Colloid Interface Sci. 1976. V.56. P. 527–539.
- 250. Baes C.F., Mesmer R.E. The Hydrolysis of Cations. New York, 1976. 237 p.
- 251. Henry M., Jolivet J.P., Livage J. Aqueous chemistry of metal cations: Hydrolysis, condensation, and complexation. *Struct. Bonding*. 1992. V.77. P. 153–206.
- 252. Huang P.M., Li Y., Sumner M.E. Handbook of Soil Sciences: Properties and Processes. New York, 2012. 1442 p.
- 253. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Москва, 2006. 309 с.
- 254. Zhu M., Puls B.W., Frandsen C., Kubicki J.D., Zhang H., Waychunas G.A. In Situ Structural Characterization of Ferric Iron Dimers in Aqueous Solutions: Identification of μ-Oxo Species. *Inorg. Chem.* 2013. V.52. P. 6788–6797.
- 255. Hsu P.H., Ragone S.E. Ageing Of Hydrolysed Iron (III) Solutions. *Journal of Soil Science*. 1972. V.23. P. 17–31.
- 256. Murphy P.J., Posner A.M., Quirk J.P. Chemistry of iron in soils. Ferric hydrolysis products. *Aust. J. Soil. Res.* 1975. V.13. P. 189–201.
- 257. Shirane G., Pickart S.J., Nathans R., Ishikawa Y. Neutron diffractions study of antiferromagnetic FeTiO₃ and its solid solutions with α -Fe₂O₃. *J. Phys. Chem. Solids*. 1959. V.10. P. 35–43.
- 258. Dousma J., Ottelander D.D., Bruyn D., Znorg P.L.J. The influence of sulfate ions on the formation of iron(III) oxides. *Nucl. Chem.* 1979. 41. P. 1565–1568.
- 259. Новаковский М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Харьков, 1972. 14 с.

- 260. Cornell R.M., Schindler P.W. Infrared study of the adsorption of hydroxycarboxylic acids on a-FeOOH and amorphous Fe (III) hydroxide. *Colloid&PolymerSci.* 1980. V.258. P. 1171–1175.
- 261. Shriver D.E., Atkins P.W., Langford C.H. Book Review: Inorganic Chemistry. *Angewandte Chemie International*. 1990. V.29. P. 1069–1070.
- 262. Krishnamurti G.S.R., Huang P.M. Influence of Citrate on the Kinetics of Fe(II) oxidation and the formation of iron oxyhydroxides / G.S.R. Krishnamurti. *Clays and Clay Minerals*. V.39. P. 28–34.
- 263. Khamskü E.V. Crystallization from solutions. New York, 1969. 106 p.
- 264. Cornell R.M., Schwertmann U. Influence of Organic Anions on the Crystallization of Ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*. V.27. P. 402–410.
- 265. IshikawaT., Nishimori H., Abeb I., Kandori K. Influence of the adsorption of citrate and tartrate ion supon the formation of γ-FeOOH particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1993. V.71. P. 141–146.
- 266. Kandori K., Fukuoka M., Ishikawa T. Effects of citrate ions on the formation of ferric oxide hydroxide particles. *Journal of Materials Science*. 1991. V.26. P. 3313–3319.
- 267. Silva A.M., Kong X., Parkinat M.C., Cammack R., Hider R.C. Iron(III) citrate speciation in aqueous solution. *DaltonTrans*. 2009. V.40. P.8616–8625.
- 268. Shweky I., Bino A., Goldberg D. Syntheses, structure and magnetic properties of two dinuclear iron(III) citrate complexes. *Inorg Chem.* 1994. V.33. P. 5161–5162.
- 269. Matzapetakis M., Raptopoulou C.P., Tsohos A. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of the first mononuclear water-soluble iron-citrate complex, (NH₄)₅Fe(cit)₂⁻2H₂O. *J Am Chem Soc.* 1998. V.120. P. 13266– 13267.
- 270. Bino A., Shweky I., Cohen S., Bauminger E.R., Lippard S.J. A novel nonairon(III) citrate complex: a 'ferric triple-decker'. *Inorg Chem.* 1998. V.37. P. 5168–5172.
- 271. Martin R.B. Citrate Binding of Al³⁺ and Fe³⁺. Journal of Inorganic Biochemistry. 1986. V.28. P. 181–187.
- 272. Vukosava P., Mlakara M., Tomisic V. Revision of iron(III)–citrate speciation in aqueous solution. Voltammetric and spectrophotometric studies. *AnalyticaChimicaActa*. 2012. V.745. P. 85–91.
- 273. Francis A.J., Dodge C.J. Influence of Complex Structure on the Biodegradation of Iron-Citrate Complexes. *Applied and Environmental Microbiology*. 1993. V.59. P. 109–113.
- 274. Ozaki M., Kratohvil S., Matijevic E. Formation of monodisperse spindle-type hematite particles. *J. Colloid Interface Sci.* 1984. V.102. P. 146–151.
- 275. Рыжак И.А., Криворучко О.П., Буянов Р.А., Кефели Л.М., Останькович А.А. Изучение генезиса гидроокиси и окиси трехвалентного железа. Кинетика и катализ. 1969. Т.10. С. 377–385.

- 276. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Рыжак И.А. Изучение механизма зарождения и рост кристаллов гидроокиси и окиси железа в маточных рас творах. *Кинетика и катализ*. 1972. Т.13. С. 470–478.
- 277. Krivoruchko O.P., Buyanov R.A., Zolotovskii B.P., Ostan'kovich A.A. Investigation of the properties of primary polymer particles of freshly precipitated Fe³⁺ hydrogels. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*. 1974. 23. P. 1384–1389.
- 278. Хамский Е.В. Кристаллизация из растворов. Ленинград, 1967. 304 с.
- 279. Fleet M.E. The structure of magnetite: Symmetry of cubic spinels. *Journal of Solid State Chemistry*. 1986. V.62. P. 75–82.
- 280. Jung K.-S., Sung K.-W. Magnetite: Electrochemical Properties And Its Role On Flow Accelerated Corrosion. Yuseong-gu, 2010. 35 p.
- 281. Cabot A., Puntes V.F., Shevchenko E., Yin Y., Balcells L., Marcus M.A., Hughes S.M., Alivisatos A.P. Alivisatos Vacancy Coalescence during Oxidation of Iron Nanoparticles. J. AM. CHEM. SOC. 2007. V.129. P. 10358–10360.
- 282. Zhou W., Lin L., Wang W., Zhang L., Wu Q., Li J., Guo L. Hierarchial mesoporous hematite with "electron-transport channels" and its improved performances in photocatalysis and lithium ion batteries. J. Phys. Chem. C. 2011. V.115. P. 7126–7133.
- 283. Sun B., Horvat J., Kim H. S., Kim W.-S., Ahn J., Wang G. Synthesis of mesoporous alpha-Fe₂O₃ nanostructures for highly sensitive gas sensors and high capacity anode materials in lithium ion batteries. *J.Phys. Chem. C.* V.114. P. 18753–18761.
- 284. Вонсовский С.В. Магнетизм. Москва, 1971. 1031 с.
- 285. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. Киев, 2001. 588 с.
- 286. Coey I.M., Khalafalla D. Superparamagnetic γ-Fe₂O₃. *Phys. State Solids*. 1972. V.11. P. 229–239.
- 287. Kuzmann E., Nagy S., Vertes A. Critical Review Of Analytical Applications Of Mossbauer Spectroscopy Illustrated By Mineralogical And Geological Examples. *Pure Appl. Chem.* 2003. V.75. P. 801–858.
- 288. Randhawa B.S., Kaur R., Sweety K. Mössbauer study on thermal decomposition of some hydroxy iron(III) carboxylates. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1997. V.220. P. 271–273.
- 289. Preisinger M., Krispin M., Rudolf T., Horn S., Strongin D.R. Electronic structure of nanoscale iron oxide particles measured by scanning tunneling and photoelectron spectroscopies. *J. Phys. Rev.* 2005. V.71. P. 5409-5422.
- 290. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В. Оптические свойства наночастиц γ- оксида железа в матрице метопористого оксида кремния. ПЖТФ. 2008. Т.34. С. 36–43.
- 291. Narayanan T.N., Sakthi Kumar D., Yoshida Y., Anantharaman M.R. Strain induced anomalous red shift in mesoscopic iron oxide prepared by a novel technique. *Bull. Mater. Sci.* 2008. V.31. P. 759–766.

- 292. Brus L.E. A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 5566–5571.
- 293. Sahana M.B., Sudakar C., Setzler G., Dixit A., Thakur J.S., Lawes G., Naik R., Naik V.M., Vaishnava P.P.Bandgap engineering by tuning particle size and crystallinity of SnO₂–Fe₂O₃ nanocrystalline composite thin films. *Appl. Phys. Lett.* 2008. V.93. P. 1909-1–1909-3.
- 294. Crisan M., Jitianu A., Crisan D., Balasoiu M., Dragan N., Zaharescu M. Solgel monocomponent nano-sized oxide powders. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2000. V.2. P. 339–344.
- 295. Zhaia Y., Zhanga Q., Liua F., Gao G. Synthesis of nanostructure rutile TiO₂ in a carboxyl-containing ionic liquid. *Materials Letters*. 2008. V.62. P. 4563– 4565.
- 296. Fullston D., Sagoe-Crentsil K. Small Footprint Aluminosilicate Matrix Refractory Hybrid Materials. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2009. V.45. P. 69–74.
- 297. Sahoo S.K., Agarwal K., Singh A.K., Polke B.G., Raha K.C. Characterization of γ- and α-Fe₂O₃ nano powders synthesized by emulsion precipitationcalcination route and rheological behaviour of α-Fe₂O₃. *International Journal of Engineering, Science and Technology*. 2010. V.2. – P.118–126.
- 298. Özdemir Ö., Banerjee S.K. High temperature stability of maghemite (γ-Fe₂O₃). *Geophysical Research Letters*. 2012. V.11. P. 161–164.
- 299. Bora D.K., Braun A., Erat S., Löhnert R., Sivula K., Töpfer J., Grätzel M., Graule T., Constable E. Evolution of an oxygen NEXAFS transition in the upper Hubbard band in α-Fe₂O₃ upon electrochemical oxidation. *Current Applied Physics*. 2012. V.12. P. 5619–5625.
- 300. Herrmann H.J. Geometrical cluster growth models and kinetic gelation. *Physics reports*. 1986. V.136. P. 153-224.
- 301. Mars Mineral Spectroscopy Database. URL: https://www.mtholyoke.edu/ courses/mdyar/database/index.shtml?group= mixe s&species=mix1.
- 302. Rudiger S., Groß U., Kemnitz E. Non-aqueous sol-gel synthesis of nanostructured metal fluorides. *J fluorine chem*. 2007. V.128. P. 353–368.
- 303. Teufer G. The crystal structure of-iron (III) trifluoride trihydrate, α-FeF₃3H₂O. *Acta Crystallogr*. 1964. V.17. P.1480.
- 304. Shi Y.L., Shen M.F., Xu S.D., Zhuang Q.C., Jiang L., Qiang Y.H. Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the FeF₃/C cathode for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*. 2012. V.222. P. 23–30.
- 305. Morris M.C, McMurdie H.F., Evans E.H. X-ray diffraction powder patterns (Digital Library). Washington, 1981. 25 p.
- 306. Zhoua M., Zhao L., Doi T., Okada S., Yamaki J. Thermal stability of FeF₃ cathode for Li-ion batteries. *J power sources*. 2010. V.195. P. 4952–4956.
- 307. Dezsi I., Ouseph P.J., Thomas P.M. Mossbauer and thermoanalytical studies of ferric fluoride hydrates. J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V.36. P.833–836.

- 308. Eibschutz M., Lines M.E., Van Uitert L.G., Guggenheim H.J., Zydzik G. J. Study of local environment in a series of amorphous ferric fluorides. *Physical Review B*. 1981 V.24. P. 2343–2348.
- 309. Іваницький В.П., Брик О.Б., Дудченко Н.О., Калініченко О.А. Мессбауэровская спектроскопия искусственных магнитоупорядоченных наночастиц. *Мінералогічний журнал.* 2012. Т. 34. С. 35–47.
- 310. Штольц А. К., Медведев А.И., Курбатов Л. В. Рентгеновский фазовый анализ. Екатеринбург, 2005. 24 с.
- 311. Gallie D., Vogel R.H., Evans B.J. ⁵⁷Fe Mossbauer investigation of local structures in mixed-valence Fe₂F₅ 7(H₂O) and its aqueous oxidation products α and β -FeF₃ 3H₂O. *Journal De Physique*. 1980. V. 41. P. 289–290.
- 312. Jonscher A. K. Universal relaxation law: a sequel to Dielectric relaxation in solids. London, 1996. 415 p.
- 313. Bard A.J., Faulkner L.R., Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, 2nd Edition. New York, 2000. 864 p.
- 314. Takahashi M., Tobishima S., Takei K., Sakurai Y. Characterization of LiFePO₄ as the cathode material for rechargeable lithium batteries. *J power sources*. 2001. V.97, №8. P. 508-511.
- 315. Conway B.E. Two-dimensional and quasi-two-dimensional isotherms for Li intercalation and upd processes at surfaces. *Electrochim. Acta.* 1993. V.38. P. 1249-1258.
- 316. Levi M.D., Salitra G., Markovsky B., Teller H., Aurbach D., Heider U., Heider L. Solid-state electrochemical kinetics of Li-ion intercalation into Li_{1-x}CoO₂ : Simultaneous application of electroanalytical techniques SSCV, PITT, and EIS. J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P. 1279-1289.
- 317. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. Москва, 1979. 260 с.
- 318. Muephy M.B., Broadhead J., Steel B.S. Materials for Advanced Batteries. New York, 1980. 367 p.
- 319. Кулова Т.Л., Тарнопольский В.А., Скундин А.М. Импеданс литийионных аккумуляторов. Электрохимия. 2009. Т.45. №1. С. 42-48.
- 320. Funabiki A., Inaba M., Ogumi Z., Yuasa S., Otsuji J., Tasaka A. Impedance Study on the Electrochemical Lithium Intercalation into Natural Graphite Powder. *Electrochem. Soc.* 1998. V.145, №1. P. 172-178.
- 321. Li C., Gu L., Tong J., Maier J. Carbon NanotubeWiring 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. Am Chem S. 2011. V. 5, № 4. P. 2930-2938.
- 322. Wu C., Li X.X., Wu F., Bai Y., Chen M.Z., Zhong Y. Composite FeF3• 3H2O/C Cathode Material for Lithium Ion Battery. *Adv. Energy Mater.* 2012. V. 391. P. 1090-1094.
- 323. Zhoua M., Zhao L., Kitajou A. Mechanism on exothermic heat of FeF₃ cathode in Li-ion batteries. *J Power Sources*. 2012. V.203. P.103-108.

- 324. Naka S., Takeda Y., Sone M., Suwa Y. Synthesis of the fluoride garnets $\{Na3\}(M_2^{3+})(Li_3)$ F₁₂ (M= Al, Cr, Fe). *Chemistry Letters*. 1975. V. 7. P. 653-654.
- 325. Hocking R.K., DeBeer George S., Raymond K.N., Hodgson K.O., Hedman B., Solomon E.I. Fe L-edge X-ray absorption spectroscopy determination of differential orbital covalency of siderophore model compounds: electronic structure contributions to high stability constants. *J Am Chem Soc.* 2010. V. 132. P. 4006–4015.
- 326. Doe R.E., Persson K.A., Meng Y.S., Ceder G. First-Principles Investigation of the Li-Fe-F Phase Diagram and Equilibrium and Nonequilibrium Conversion Reactions of Iron Fluorides with Lithium. *Chem. Mater.* 2008. V.20. P.5274–5283.
- 327. Oudenhoven J.F.M., Baggetto L., Notten P.H.L. All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts. Adv. Energy Mater. 2011. V.1. P.10–33.
- 328. Yang J., Xu Z., Zhou H., Tang J., Sun H., Ding J., Zhou X. A cathode material based on the iron fluoride with an ultra-thin Li3FeF6 protective layer for high-capacity Li-ion batteries. *J Power Sources*. 2017. V.363. P.244-250.
- 329. Sun S., Shi Y., Bian S., Zhuang Q., Liu M., Cui Y. Enhanced charge storage of Na₃FeF₆ with carbon nanotubes for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*. 2017. V.312. P.61-66.
- 330. Kravchyk K.V., Zünd T., Wörle M., Kovalenko M.V., Bodnarchuk M.I. NaFeF₃ Nanoplates as Low-Cost Sodium and Lithium Cathode Materials for Stationary Energy Storage. *Chem. Mater.* 2018. V.30, №6, P.1825-1829.
- 331. Zheng B., Shui M., Xu L., Zheng W., Shu J., Cheng L., Feng L., Ren Y. The preparation and characterization of iron fluorides polymorphs FeF₃·0.33H₂O and β-FeF₃·3H₂O as cathode materials for lithium-ion batteries. *Mater res bull*. 2015. V.64. P. 187-193.

ДОДАТКИ

Перелік основних публікацій за темою дисертації

- Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V., Hrubiak A.B. Synthesis and Mossbauer Studies of Mesoporous γ-Fe₂O₃. *Materials Science - Poland*. 2014. V.32. №3. P. 481–486.
- Kotsyubynsky V.O., Ostafiychuk B.K., Moklyak V.V., Hrubiak A.B. Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties of Mesoporous Maghemite γ-Fe₂O₃. *Solid State Phenomena*. 2015. V.230. P. 120–126.
- 3. Kotsyubynsky V., Hrubiak A., Moklyak V., Mohnatska L., Fedorchenko S. Synthesis and Properties of Mesoporous Maghemite. *Acta Physica Polonica A*. 2018. V.133. (4), P. 1035–1037..
- Moklyak V.V. A Study of Magnetic and Electronic Hyperfine Interactions in Epitaxial Film of Yttrium-Iron Garnet by the Method of Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy. *Russian Microelectronics*. 2016. V.45. №8. P. 587– 592.
- 5. Tatarchuk T.R., Bououdina M., Paliychuk N.D., Yaremiy I.P., Moklyak V.V. Structural characterization and antistructure modeling of cobalt-substituted zinc ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 694. P. 777–791.
- Kotsyubynsky V., Myronyuk I., Chelyadyn V., Hrubiak A., Moklyak V., Fedorchenko S. Rod-Like Rutile Nanoparticles: Synthesis, Structure and Morphology. *Journal of Nano Research*. 2017. V. 50. P. 32–40.
- Kotsyubynsky V.O., Myronyuk I.F., Chelyadyn V.L., Hrubiak A.B., Moklyak V.V., Fedorchenko S.V. The Effect of Sulphate Anions on the Ultrafine Titania Nucleation. *Nanoscale Research Letters*. 2017. V.12. P. 369–373.
- 8. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В., Пилипів В.М., Лісовський Р.П. Структурні, морфологічні та магнітні властивості мезопористого магеміту синтезованого цитратним методом. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2014. Т.36. №11. С. 1497–1512.
- 9. Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Груб'як А.Б., Колковський П.І., Аль-Саєді Абдул Халек Заміл. Нанокомпозити альфа-Fe₂O₃/гамма-Fe₂O₃: синтез, кристалічна та магнітна мікроструктури, морфологія. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2013. Т.5. № 1. С. 01024-1–01024-8.
- 10. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В., Мохнацька Л.В. Електрохімічні властивості мезопористого γ-Fe₂O₃, синтезованого цитратним золь-гель методом. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2016. Т.8. № 1. С.01004-1–01004-5.
- Kotsyubynsky V., Ostafiychuk B., Moklyak, V., Grubiak A. Mesoporous γ-Fe₂O₃: Synthesis, structure, magnetic and electrochemical properties. *Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE)*: International Conference IEEE 2014. (Lviv, 10-14 June 2014). Lviv, 2014. P. 79-80.
- Мокляк В.В., Коцюбинський В.О., Колковський П.І., Груб'як А.Б., Збіглей Л.З. Термоіндукований розклад гідратованого трифториду заліза в потоці аргону. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2015. Т.37. №3. С. 355–365.

- 13. Мокляк В.В., Коцюбинський В.О., Яремій І.П., Колковський П.І., Груб'як А.Б., Збіглей Л.З. Морфологічні характеристики трифторидів заліза різного ступеня гідратації отриманих гідротермальним методом. *Український фізичний журнал.* 2016. Т.61. №11. С. 1017–1025.
- 14. Мокляк В.В., Остафійчук Б.К., Коцюбинський В.О., Збіглей Л.З., Груб'як А.Б., Колковський П.І. Структурно-фазові, морфологічні та електрофізичні властивості нанокомпозитів FeF₃·nH₂O (n=0; 0,33; 3)/С. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* 2016. Т.14. №3. С. 403–423.
- 15. Остафійчук Б.К., Бушкова В.С., Мокляк В.В., Ільницький Р.В. Синтез та магнітна мікроструктура наночастинок магнієвих феритів, заміщених цинком. Український фізичний журнал. 2015. Т. 60. № 12. С.1236–1244.
- 16. Гасюк І.М., Галігузова С.А., Мокляк В.В. Фізико-хімічні процеси електрохімічної інтеркаляції Li⁺ у Zn-заміщені літій-залізні шпінелі. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2009. Т.31. №12. С.1717–1727.
- Коцюбинський В.О., Челядин В.Л., Мокляк В.В., Остафійчук К.Б., Нагірна Н.І., Колковський П.І., Груб'як А.Б. Оксидні електродні матеріали літієвих джерел струму. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010. Т.11. №2. С. 484–492.
- 18. Груб'як А.Б., Коцюбинський В.О., Мокляк В.В. Методи синтезу нанодисперсних оксидів заліза. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2015. Т. 16. № 1. С. 193–201.
- 19. Мокляк В.В., Збіглей Л.З. Методи отримання катодних матеріалів літієвих джерел струму на основі нанодисперсних фторидів заліза. Фізика і хімія твердого тіла. 2016 Т.17. №2. С. 222–234.
- 20. Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Груб'як А.Б. Синтез нанопористих оксидів заліза золь-гель цитратним методом. І. Гідроліз та поліконденсація. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2013. Т. 14. № 4. С. 923–928.
- 21. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В. Синтез мезопористих оксидів заліза золь-гель цитратним методом. П. Контроль морфологічних характеристик. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15. № 2. С. 388–395.
- 22. Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Груб'як А.Б. Структурні та оптичні властивості нанодисперсного магеміту, отриманого модифікованим золь-гель методом. *Наноструктурное материаловедение*. 2013. № 1. С. 3–11.
- 23. Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Миронюк І.Ф., Челядин В.Л., Остафійчук К.Б., Нагірна Н.І., Урубков І.В. Отримання та дослідження магнітних властивостей наночастинок γ-Fe₂O₃. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2009. Т.10. № 3. С. 565–572.
- 24. Ющук С.І., Юр'єв С.О., Мокляк В.В. Синтез і ЯГР дослідження нанопорошків феритів γ-Fe₂O₃ і γ-Fe₃O₄. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2008. Т. 9. № 3. С. 488–492.

- 25. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Мокляк В.В., Мохнацька Л.В. Електрохімічні властивості нанодисперсного оксиду заліза у водних електролітах. Фізика і хімія твердого тіла. 2016. Т.17. №4. С. 493–497
- 26. Мокляк В.В., Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Збіглей Л.З. Морфологічні та структурні характеристики фторидів заліза отриманих сольвотермальним методом. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т.17. №3. С. 356–362.
- Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Колковський П.І., Челядин В.Л., Груб'як А.Б., Вишиванюк М.В., Юр'єв С.О., Аль-Саєді А.Х.Заміл. Гідратовані форми фториду заліза: синтез, магнітна мікроструктура та їх зміни при інтеркаляції іонів літію. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т.12. №4. С. 888–893.
- 28. Kotsyubynsky V.O., Ostafiychuk B.K., Lisovsky R.P., Moklyak V.V., Hrubiak A.B., Hryhoruk I.I., Al-Saedi Abdul Halek Zamil. Plate-Like LiFePO₄ Nanoparticles: Synthesis, Structure, Electrochemistry. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2017. Т. 15. № 4. С. 675–686.
- 29. Спосіб отримання мезопористого магеміту: пат. 110060 Україна: МПК: В82В 3/00, С01G 49/02, С01G 49/00. № а 201400072; заявл. 08.01.2014; опубл. 10.11.2015, Бюл. № 21. 4 с.
- Спосіб формування катодів літієвих джерел струму: пат. 112896 Україна: МПК: Н01М 4/139, Н01М 4/02. № а201413046; заявл. 05.12.2014; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21. 4 с.

Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

- Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Челядин В.Л. Суперпарамагнітний у-Fe₂O₃: синтез та властивості. *Фізика і технології тонких плівок та наносистем:* Матеріали XII Міжнародної конференції. (Івано-Франківськ, 18-23 травня 2009 р.). Івано-Франківськ, 2009. С. 199–201.
- Kotsyubynsky V.O., Mokliak V.V., Chelyadyn V.L., Ostafiychuk K.B., Grubiak A.B. Obtaining and magnetic microstructures of nanocomposite material γ-Fe₂O₃/α-Fe₂O₃. *Функциональные и конструкционные материалы*: Материалы Международной научно-технической конференции. (Донецк, 2009). Донецьк, 2009. С.46.
- Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Челядин В.Л. Синтез и свойства нанокомпозитного материала γ-Fe₂O₃ / α-Fe₂O₃: мессбауэровские исследования. *Mossbauer Spectroscopy and its Application:* XI International conference (Ekaterinburg, 1-5 June 2009). Екатеринбург, 2009. С. 54.
- Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V., Chelyadyn V.L., Ostafiychuk K.B. Magnetic Microstructures of Nanocomposite γ-Fe2O3 / α-Fe2O3 : Mossbauer Studies. Actual Scientific Achievement– 2009, Fundamental Problems of the Novel materials and technologies development: V International Scientific-Practice Conference. (Praha, 27 June - 05 July 2009). Praha, 2009. P. 47-49.
- 35. Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V., Kolkovskyy P.I., Kotsyubynsky A.O., Fodchuk I.M., Chelyadyn V.L., Grubyak A.B. Low temperature mossbauer

studies of supermagnetic nanocomposite γ -Fe₂O₃ / α -Fe₂O₃. *Multifunctional Nanomaterials:* Mediterranean - East Europe meeting. (Uzhgorod, 12-14 May 2011). Uzhgorod, 2011. P. 163–164.

- 36. Kotsyubynsky A.O., Moklyak V.V., Fodchuk I.M., Grubiak A.B. Synthesis and structure of nanoporous γ-Fe₂O₃. *High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging:* 11th Biennial Conference on XTOP-2012. (Санкт-Петербург, 15-20 сентября 2012). Санкт-Петербург, 2012. С. 372–373.
- 37. Колковский П.И., Остафийчук Б.К., Коцюбинский В.О., Мокляк В.В., Груб'як А.Б., Гуменюк Л.М. Получение ультрадисперсных форм фторида железа и его гидратированных форм. Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: Ш Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы. (Москва, 29 мая – 1 июня 2012 г.). Москва, 2012. С.330-331.
- 38. Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Колковський П.І., Груб'як А.Б. Катодний матеріал на основі безводного фториду заліза. Проблеми електроніки та інфокумунікаційних систем: Матеріали XV відкритої науково-технічної конференції інституту телекомунікації, радіоелектроніки та електронної техніки (Львів, 2012). Львів, 2012. С. 75.
- 39. Коцюбинський В.О., Мокляк В.В., Колковський П.І., Груб'як А.Б., Ільницький Р.В. Катодні матеріали літієвих джерел струму на основі дегідратованого фториду заліза. *Modern problems of Condensed Matter:* III-th International conference (Kyiv, 10-13 October 2012). Київ, 2012. С.40.
- 40. Мокляк В.В., Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б. Синтез, структура та морфологія мезопористого магеміту. *НАНСИС-2013*: IV Международная научная конференция (Киев, 19 листопада 2013). Київ, 2013. С.148.
- Zaulychnyy Y.V., MoklyakV.V., Kotsyubynsky V.O., Javorsky J.V., Hrubyak A.B. Structural Dependence of the Energy Distribution of Valence Fe(sd) and O (p) - Electrons in Iron Oxide. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems:* International Conference ICPTTFN-XIV (Bookovel, 20-25 May 2013). Bookovel, 2013. P. 518.
- 42. Мокляк В.В., Фодчук В.М., Груб'як А.Б. Характеристики нанодисперсного γ-Fe₂O₃ синтезованого золь-гель методом. *Фізика напівпровідників УНКФН-6:* Матеріали VI української наукової конференції (Чернівці, 2013). Чернівці, 2013. С. 511-512.
- Kotsyubynsky V.O., Moklyak V.V., Hrubiak A.B. Mesoporous γ-Fe₂O₃: synthesys and properties. *Advanced Materials Researches Breakthrough to the Innovations for Ecology and Energy*: 23rd Annual Meeting of MRS-J (Yokohama, 9-11 December 2013). Yokohama, 2013. E-O9-018.
- Мокляк В.В., Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б. Структура, морфология и оптические свойства ультрадисперсного γ-Fe₂O₃. *Наноструктуры в* конденсированных средах: сборник научных статей (Минск, 9-12 июня 2013). Минск, 2013. С.329-334.
- 45. Груб'як А.Б., Коцюбинський В.О., Мокляк В.В. Електронна структура мезопористого магеміту отриманого цитратним золь-гель методом. *Лаш*-

карьовські читання 2014: Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників (Київ, 2-4 квітня 2014). Київ, 2014. С.58-60.

- 46. Kotsyubynsky V.O., Hrubiak A.B., Moklyak V.V. Electrochemical properties of mesoporous γ-Fe₂O₃. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems:* International Conference ICPTTFN-XV (Ivano-Frankivsk, 11-16 May, 2015). Ivano-Frankivsk, 11-16 May, 2015. P. 180.
- Kotsyubynsky V.O., Hrubiak A.B., Moklyak V.V. Mesoporous maghemite as cathode material for lithium power sources: *New Electrical and Electronic Technologies*: 9th International Conference NEET 2015 (Zakopane, 23–26 June 2015). Zakopane, 2015 P. 85. 1
- 48. Moklyak V.V., Kolkovskiy P.I., Zbihley L.Z. Preparation of nanoporous FeF₃·3H₂O as Cathode Materials for Rechargeable Lithium-ion Betteries. *Phisics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: XV International Conference ICPTTFN-XV. (Ivano-Frankivsk, 11-16 May, 2015). Ivano-Frankivsk, 11-16 May, 2015. C.193.
- 49. Мокляк В. В., Збіглей Л. З. Нанокомпозит FeF₃·3H₂O/С в якості катодного матеріалу для літій-йонних джерел струму. *Фізика, електроніка, електротехніка*: Науково-технічна конференція (Суми, 20-25 квітня 2015). Суми 2015. С. 96.
- 50. Мокляк В. В., Збіглей Л. З., Колковський П. І. Термогравіметричний аналіз β-FeF₃·3H₂O отриманого гідротермальним синтезом. *Лашкарьовські читання 2015*: Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників (Київ 1-3 квітня, 2015). Київ, 2015. С. 115.
- 51. Мокляк В.В., Збіглей Л.З. Морфологічні характеристики нанорозмірного безводного трифториду заліза. *Лашкарьовські читання 2016*: Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників (Київ, 6-8 квітня 2016). Київ, 2016. С. 125-127.
- 52. Мокляк В.В., Збіглей Л.З. Електрохімічні характеристики нанокомпозитів FeF₃·n H₂O/C як катодних матеріалів для літієвих джерел струму. *Фізика, електроніка, електротехніка:* Науково-технічна конференція (Суми, 18-22 квітня 2016 р.). Суми, 2016. С. 99.
- 53. Мокляк В. В., Збіглей Л. З. Катодні матеріали літієвих джерел струму на основі трифториду заліза, отриманого сольвотермальним методом. *Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем*: Конференція присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики імені Г. В. Курдюмова НАН України (Київ, 2016). Київ, 2016. С. 272.
- 54. Hrubiak A., Kotsyubynsky V., Moklyak V., Moklyak M. Structural, Optical and Photocatalytic Properties of Nanodispersed γ-Fe₂O₃ Synthesized by Hydrothermal Method. *Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (dedicated to memory Professor Dmytro Freik)*: XVI International Conference ICPTTFN-XVI (Ivano-Frankivsk, 15-20 May 2017). Ivano-Frankivsk, 2017. P. 69.
- 55. Kotsyubynsky V., Hrubiak A., Moklyak V., Mohnatska L., Fedorchenko S. Nanostructured γ -Fe₂O₃: the correlation between physical characteristic and

synthesis conditions. Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications: International Conference OMEE (Lviv, 29 May – 2 June 2017). Lviv, 2017. P. 204.

Відомості про апробацію результатів дисертації

- International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE) (Lviv, Ukraine, 2014, 2017);
- V Mezinárodni vědecko-praktická conference «Aktuální vymoženosti vědy-2009» (Praha, 2009);
- 11th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (St.Petersburg, Russia, 2012);
- XI Міжнародна конференція «Мессбауэровская спектроскопия и ее применение» (Єкатеринбург, 2009);
- 23rd Annual Meeting of MRS-J: Advanced Materials Researches Breakthrough to the Innovations for Ecology and Energy (Yokohama, Japan, 2013);
- VII Міжнародна наукова конференція «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (Мінськ, Білорусь, 2013);
- 9th International Conference «New Electrical and Electronic technologies and their Industrial Implementation» (Zakopane, 2015);
- ► IV Міжнародна наукова конференція НАНСИС (Київ, Україна, 2013);
- Конференція присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України "Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем" (Київ, Україна, 2016);
- ➤ XII, XIV, XV, XVI Міжнародна конференція «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems» (Івано-Франківськ, Україна, 2009, 2013, 2015, 2017);
- Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка» (Суми, Україна, 2015, 2016);
- Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання" (Київ, Україна, 2014, 2015, 2016);
- Міжнародна науково-технічна конференція «Функциональные и конструкционные материалы» (Донецьк, Україна, 2009);
- Multifunctional Nanomaterials, Mediterranean East Europe meeting (Uzhgorod, 12-14 May 2011);
- ІІІ Всеросійська молодіжна конференція з елементами наукової школи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, Росія, 2012);
- XV Науково-технічна конференція з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем (Львів, Україна, 2012);
- III Міжнародна конференція «Modern problems of Condensed Matter» (Київ, Україна, 2012);
- VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Чернівці, Україна, 2013).