

В.В. Мокляк, Л.З. Збіглей

Методи отримання катодних матеріалів літєвих джерел струму на основі нанодисперсних фторидів заліза

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Акад. Вернадського, 36, 03680, МСП, Київ-142, Україна, myvmcv@gmail.com*

В огляді проведено аналіз і класифікацію сучасних методів отримання нанодисперсних фторидів заліза і композитів на їх основі з підвищеними електропровідними характеристиками, результати їх апробації в літєвих джерелах струму, а також узагальнення літературних даних щодо вибору найбільш універсальних методів для отримання безводних форм фторидів заліза, що дозволяє розкрити взаємозв'язок між умовами синтезу та структурними, магнітними і морфологічними характеристиками наносистем, і таким чином відкриває можливості для отримання функціональних матеріалів з наперед заданими, адаптованими для застосування в певній галузі властивостями.

Ключові слова: нанодисперсний фторид заліза, нанокompозит, синтез, дегідратація, пірогідроліз, літєві джерела струму.

Стаття постуила до редакції ; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Пік активності детальних досліджень фторидів металів припадає на 1970-х і 1980-х роки, що було зумовлено початком їх масового використання у металургії в трьох основних напрямках: отримання металів із фторидів, отримання металів із руд у вигляді фторидів та розділення металів в рудах внаслідок різної розчинності їх фторидів. Протягом останнього десятиліття знову спостерігається активізація фундаментальних досліджень в даному напрямку [1], що пов'язано із широким спектром потенційного практичного застосування неорганічних фторидів з частинками нанометричних розмірів: фотоніка [2-4], каталіз [5-7], трибологія [8], наномедицина [9], зберігання газу [10] та перетворення електричної енергії [11]. Фториди заліза високого ступеня чистоти широко використовуються для виробництва оптичних матеріалів [12-14], в якості каталізатора при органічному синтезі та є одними із найбільш перспективних матеріалів для катодів літій-йонних джерел струму (ЛДС) завдяки реакціям інтеркаляції і конверсії [11]. Трифторид заліза розглядають в якості одного із основних конкурентів домінуючого на ринку катодного матеріалу на основі LiCoO_2 , що пов'язано з стабільністю його кристалічної структури, високою напругою відкритого кола (до 4 В відносно Li^+/Li) при відносно невеликій молярній масі [15-18]. Максимальна теоретична

питома ємність позитивного електрода на основі трифториду заліза становить 712 А·год/кг ($3e^-$) [11]. Проте існує ряд проблем, які перешкоджають подальшій їх індустріалізації як катодних матеріалів. По-перше, фторид заліза є діелектриком з шириною забороненої зони 4,48 еВ, що зумовлює низькі значення його електропровідності [19, 20]. Застосування наноструктурованих матеріалів і нанокompозитів із струмопровідними добавками дозволяє оптимізувати процеси переносу заряду в катоді внаслідок збільшення області контакту з електролітом та зменшення величин електронного і йонного пробігу в межах частинки [21-23] і, таким чином, частково вирішує дану проблему. Однак, для отримання фторидів заліза з частинками нанометричних розмірів застосовуються в основному рідкофазні методи синтезу [24, 25], в результаті чого утворюються гідратовані продукти термічне обезводнювання яких з високою ймовірністю супроводжується їх пірогідролізом з утворенням фази гематиту [26]. Таким чином, постає наступна проблема – вибір відповідного методу та пошук технологічних умов отримання фторидів заліза заданого ступеню гідратації. Незважаючи на актуальність даної проблематики, процес дегідратації кристалогідратів фторидів заліза залишається порівняно мало дослідженим, а в літературних джерелах наводяться суперечливі дані стосовно температурних режимів отримання безводних форм фторидів заліза. При цьому важливими залишаються питання отримання

мання монофазних продуктів синтезу, формування нанокompatитів із струмопровідними добавками, особливостей кристалічної і магнітної мікроструктури матеріалів та їх морфології.

Метою даної роботи є аналіз і систематизація сучасних методів отримання нанодисперсних фторидів заліза і композитів на їх основі з підвищеними електропровідними характеристиками для подальшого застосування в літєвих джерелах струму, а також узагальнення літературних даних щодо вибору найбільш універсальних методів для отримання безводних форм фторидів заліза, що відкриває можливість здійснювати синтез матеріалів з наперед заданими структурно-фазовими та морфологічними характеристиками, адаптованими до використання в певній галузі, зокрема, в технології літєвих джерел струму.

I. Метод хімічного осадження

Метод хімічного осадження неорганічних фторидів з розчинів є надзвичайно простим, дешевим та достатньо ефективним способом отримання нанодисперсних фторидів заліза [27-29]. Плавикова кислота є найбільш поширеним джерелом йонів фтору у водній основі. Вибір реагента фторування впливає на фазовий склад продуктів і морфологію частинок. Цей метод переважно використовують для осадження кристалогідратів фторидів заліза з суміші водних розчинів відповідних солей з наступним термічним розкладом гідратованих продуктів реакції, що істотно позначається на властивостях синтезованих наночастинок. В процесі дегідратації видалені молекули води і OH-групи з великою ймовірністю зумовлюють перебіг реакції пірогідролізу фторидів внаслідок чого в кінцевому продукті можуть бути присутні домішки відповідних оксидів. Для запобігання перебігу реакції пірогідролізу застосовують термоіндукований розклад кристалогідратів фторидів заліза в інертній атмосфері.

В переважній більшості робіт для контрольованого синтезу наночастинок фторидів заліза методом хімічного осадження в якості прекурсорів використовують водні розчини нітратів та хлоридів заліза. Зокрема, авторами [30] повідомлялося про спосіб приготування аморфного α - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ лужним осадженням з водного розчину FeCl_3 . Формування α - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ є можливим за температур нижче 50°C [31]. Однак, α -форма є нестійкою і переходить в β -форму протягом декількох днів навіть при кімнатній температурі. Раніше в роботі [32] вказувалося, що реакція порошкоподібного заліза з водним розчином суміші HF і HNO_3 також може використовуватись для формування β -форми кристалогідрату трифториду заліза. Авторами [33] в результаті осадження згідно реакції $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HF} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та подальшого випарювання розчину при 80°C також отримано β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, а) із частками розміром 3-10 мкм неправильної форми. В даному експерименті в якості вихідного прекурсор використано оксид заліза, що пов'язано з його стабільністю на

повітрі, а також доброю розчинністю при рН реакційного середовища нижче 2. Після дегідратації в результаті фазового переходу β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeF}_3$ в кінцевому продукті формуються частки тетрагональної та кубічної форм розміром 1-3 мкм (рис. 1, б).

Авторами [34-36] більш детально досліджено про-

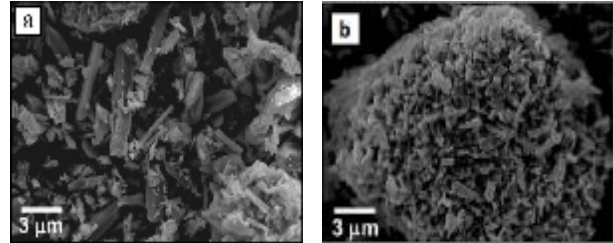


Fig. 1. SEM images of synthesized β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a) and dehydrated FeF_3 (b) [33].

цес зародкоутворення та ріст кристалів β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в суміші HF і HNO_3 при різних температурах реакційного середовища (30 , 40 і 50°C). Аналіз росту передбачає умови, за яких кристалічний блок є нейтральним $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ комплексом, а швидкість росту кристалів визначається швидкістю дисоціації однієї молекули води від внутрішньої гідратаційної сфери до окремої позиції в структурі. Темпи росту β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в даних розчинах становлять близько 10^{-12} - 10^{-11} м/с в температурному діапазоні 30 - 50°C . Енергія активації росту кристалів становить 61 кДж/моль.

Тонкі плівки FeF_3 та FeF_2 отримано авторами [37, 38] в результаті лазерного осадження на підкладки з нержавіючої сталі. Утворення певної структури FeF_3 чи FeF_2 залежить від температури підкладки на яку здійснюється осадження. При температурі підкладки 600°C формується однофазна плівка з кристалічною структурою FeF_2 (рис. 2, а), тоді як при -50°C – утворюється плівка FeF_3 (рис. 2, б). Дані фториди використовувались в якості катодних матеріалів для ЛДС. Розрядна ємність плівки FeF_2 становила близько 900 А·год/кг, а FeF_3 – 500 А·год/кг в діапазоні напруг $1,0$ - $4,5$ В.

Основним недоліком методу хімічного осадження є неконтрольований ріст кристалітів в процесі

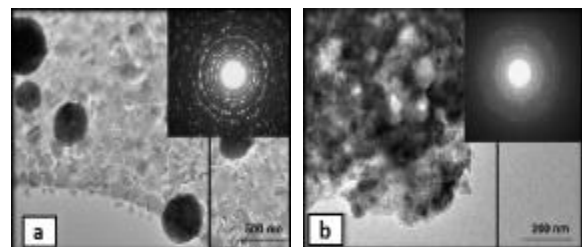


Fig. 2. SEM images of thin film of iron fluoride, stainless steel substrates [37] FeF_2 (a) and FeF_3 (b).

перебігу хімічних реакцій, внаслідок чого проблематичною є задача передбачення розмірів утворених частинок синтезованого матеріалу та його морфологічних властивостей, і, відповідно, неможливо здійснювати ціленаправлений синтез матеріалів.

II. Сольвотермальний синтез

В основі сольвотермального методу лежить висока розчинність великої кількості неорганічних речовин при підвищених температурі та тиску і можливість наступної кристалізації розчиненого матеріалу з рідкої фази. Висока температура сольванту відіграє важливу роль у трансформації матеріалу прекурсору, оскільки при цьому створюється підвищений парціальний тиск парів. До того ж при високій температурі змінюються властивості самих реагентів (розчинність, швидкість дифузії, реакційна здатність). Метод реалізується нагріванням суміші реагентів у відповідному розчиннику в автоклаві. Розчинники відіграють роль стабілізаторів поверхні частинок і запобігання їх росту та агломерації. Ріст часток в ході сольвотермального синтезу може контролюватися додаванням поверхнево-активних речовин (ПАР). Сольвотермальний процес передбачає перебіг фазового переходу на межі розділу тверде тіло / розчин і формування нової фази в процесі синтезу.

Сольвотермальні методи не завдають великої шкоди навколишньому середовищу, оскільки не вимагають використання токсичних органічних розчинників [39]. Для отримання матеріалів високої якості, можна оптимізувати умови реакції, включаючи температуру реакції, значення рН, концентрацію компонентів (у тому числі ПАР). Як правило, для реалізації гідротермального синтезу використовують металеві автоклави, які забезпечують встановлення технологічних умов, що необхідні для перебігу відповідних реакцій.

На рис. 3 приведено мікроскопічне зображення часток безводної форми трифториду заліза отриманого в результаті фторування хлориду заліза плавиковою кислотою в умовах сольвотермального синтезу [40]. Розміри утворених структурних блоків в даному випадку становлять 1-5 мкм. Авторами також проводились електрохімічні дослідження отриманого матеріалу в діапазоні напруг 2,0-4,5 В. FeF_3 в якості катодного матеріалу ЛДС в режимі 0,1 С на першому і 50 циклах показав питому ємність відповідно 118 і 67 А·год/кг з ефективністю 57%. При

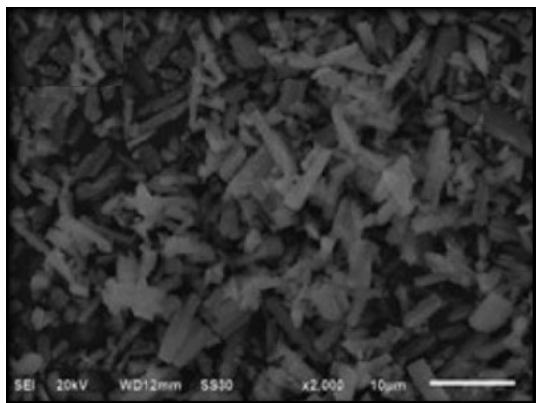


Fig. 3. SEM images of FeF_3 prepared by solvothermal method [40].

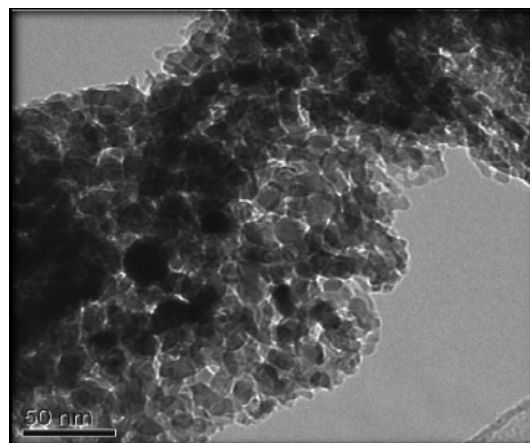


Fig. 4. TEM images of FeF_3 prepared by solvothermal method [41].

струмі 0,5 С його розрядна ємність на першому і 50 циклах становить 91 і 38 А·год/кг, відповідно, з ефективністю тільки 42%, що вказує на малу стабільність циклювання, яку автори пов'язують з його низькою провідністю.

Рядом авторів повідомлялося про сольвотермальний синтез за участі ПАР. Зокрема, в роботі [41] з суміші водного розчину $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ і розчину NH_4HF_2 з використанням лінолевої кислоти в якості ПАР сольвотермальним методом протягом 6 год при 120°C отримано FeF_3 з розмірами часток 10-20 нм (рис. 4).

Фториди заліза з різною структурою та вмістом гідратаційної води отримано авторами [24] в результаті фторування плавиковою кислотою нонагідрату нітрату заліза. В даній роботі вивчався процес оствальдівського дозрівання структури $\text{Fe}_{1,9}\text{F}_{4,75}\cdot 0,95\text{H}_2\text{O}$ і розроблено технологічну схему для отримання пористих мікросфер фази $\text{FeF}_3\cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5) розміром ~ 1 мкм (рис. 6 g, h). На основі синтезованого матеріалу сформовано тестові комірки ЛДС, які в діапазоні напруг 1,7-4,5 В продемонстрували початкову розрядну питому ємність 210, 165, 124, 100, 78 і 57 А·год/кг при струмах 0,1 С, 0,2 С, 0,5 С, 1 С, 2 С і 5 С відповідно.

Основною перевагою сольвотермального методу є можливість активного впливу на морфологію частинок фторидів заліза, що, в свою чергу, впливатиме на їх електрохімічні та магнітні властивості. В цілому ряді робіт повідомляється про синтез одно-, дво- та трьохмірних наноструктур фторидів заліза. Для прикладу, отримано матеріали на основі фторидів заліза у вигляді нанодротин [42], наноквіток (рис. 7, a) [43] та мікропризм (рис. 7, b) [44].

Зокрема, авторами [43] методом сольвотермального синтезу з реакційної суміші, до складу якої входили етанол, $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, отримано 3D-ієрархічну структуру трифториду заліза, основними складовими якої є окремі масиви типу «наноквіток» діаметром 1 мкм, які формуються на підкладці із титанової фольги шляхом об'єднання «нанопелюсток» розмірами 10 x 500 нм через єдиний центр (рис. 7, a). При цьому «нанопелюстки» складаються з окремих наночасток (< 10 нм) з чітко

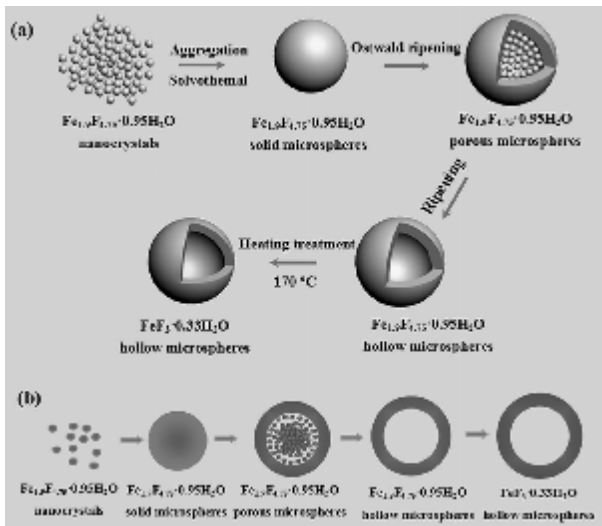


Fig. 5. Schematic of the fabrication process of hollow-structured $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ microspheres based on Ostwald ripening and solid transformation processes: a) full view; b) cross-sectional view [24].

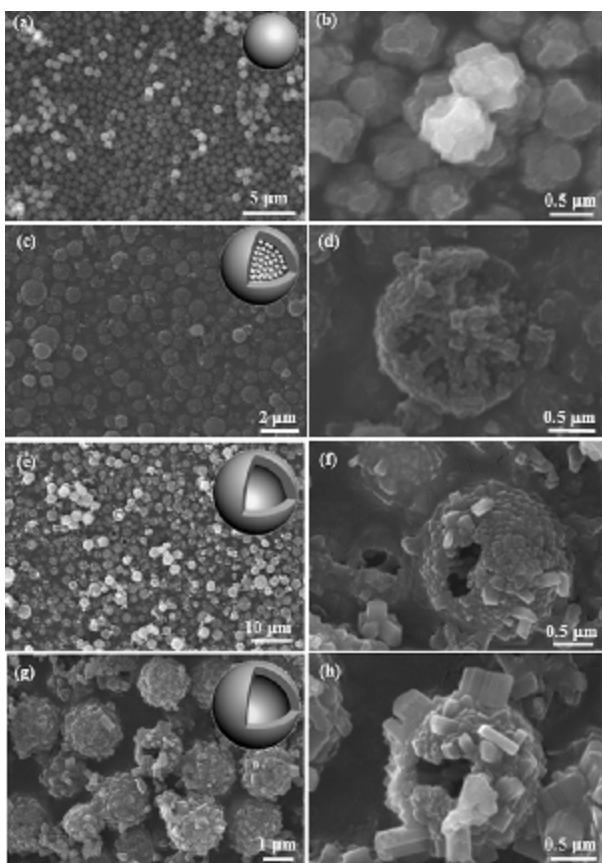
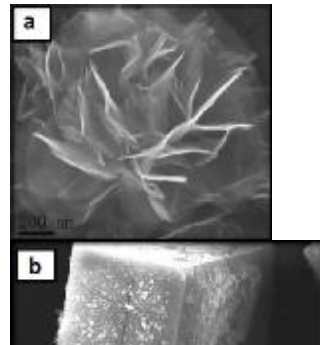


Fig. 6. SEM images of iron fluoride microstructure: a, b) $\text{Fe}_{1.9}\text{F}_{4.75} \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$ solid microspheres; c, d) porous-structured $\text{Fe}_{1.9}\text{F}_{4.75} \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$ microspheres; e, f) ripened $\text{Fe}_{1.9}\text{F}_{4.75} \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$ hollow microspheres; f, g) $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ hollow microspheres obtained by heating at 170°C [24].

вираженими нерегулярними мезопорами між ними середнього діаметру 3 нм. Використання струмопровідної підкладки в поєднанні із утвореною 3D-



структурою катодного матеріалу забезпечує в даному випадку стабільну і високу ємність літєвих джерел струму на рівні $123 \text{ A} \cdot \text{год}/\text{кг}$ при густині струму 3 C після 50 циклів та $101 \text{ A} \cdot \text{год}/\text{кг}$ при надвисокій густині струму 10 C , що пояснюється синергетичним ефектом швидкісного процесу переносу заряду, сильно розвиненою питомою поверхнею та пористою ієрархічною структурою катодного матеріалу, яка є добре проникною для електроліту. Варто відзначити, що в даній роботі діапазон циклювання складав $1,7\text{-}4,5 \text{ V}$, тобто використовувалась тільки одноелектронна передача внаслідок перебігу реакції інтеркаляції.

Полідисперсний $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ у формі призм отримано авторами [44] з використанням сольвотермального методу. В якості прекурсору виступав $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, який додавали до етанолу та розчину СТАВ/НФ. Синтез передбачав витримку матеріалу в автоклаві з подальшим сушінням при 180°C . Отриманий зразок з частинками товщиною $0,1\text{-}0,5 \text{ mm}$ і довжиною $1\text{-}3 \text{ mm}$ (рис. 7, b) було апробовано в якості катодного матеріалу. Початкова ємність розряду тестового ЛДС становила $107 \text{ A} \cdot \text{год}/\text{кг}$, при цьому зафіксовано ємнісне згасання порядку 40% після 100 циклів заряд-розряд в режимі $0,5 \text{ C}$ в діапазоні циклювання $2,0\text{-}4,5 \text{ V}$.

Отримання нанодотин (NWs) $\alpha\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ з діаметром $30\text{-}180 \text{ nm}$ і довжиною $2\text{-}15 \text{ μm}$ описано в роботах [42, 45]. Дані матеріали синтезовано з використанням нітрату заліза як прекурсору, етанолу як сольвента та плавикової кислоти в якості реагента фторування з наступною дегідратацією при 350°C в атмосфері аргону до ромбодричного FeF_3 у формі нанодотин (рис. 8, a, b). В даній роботі морфологічні зміни структури матеріалу під час процесів інтеркаляції та деінтеркаляції. Специфічна структура отриманого матеріалу забезпечує легкий і безперешкодний транспорт йонів літію в матрицю матеріалу. Електронна мікроскопія свідчить про існування

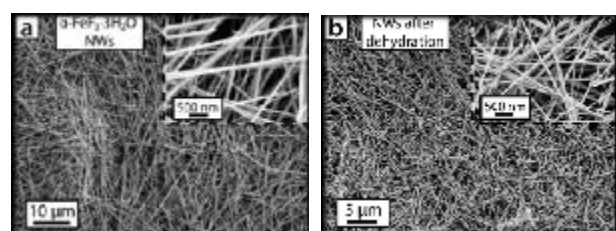


Fig. 8. SEM image of $\alpha\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a) and FeF_3 nanowires (b) [45].

безперервних мереж Fe в літійованому FeF_3 NWs після деінтеркаляції, що є важливим фактором для поліпшення електрохімічних характеристик, що й спостерігається в даній роботі. Катоди на основі FeF_3 NWs демонструють високу розрядну ємність 543 А·год/кг на першому циклі зі збереженням ємності до 223 А·год/кг після 50 циклів при струмі 0,5 С в діапазоні напруги 1,5-4,5 В.

На основі аналізу літературних даних слід зазначити, що сольвотермальний метод синтезу на даний час є найбільш часто використовуваним методом для отримання наноструктурованих фторидів заліза з ієрархічною структурою заданої морфології. При цьому контроль парціального тиску парів, температури реакційного середовища, часу реакції, а також вибір відповідного ПАР відкривають широкі можливості для синтезу матеріалів із незвичними морфологічними характеристиками. В ході процесу дані параметри можуть варіюватися для досягнення максимально високої швидкості спонтанного зародкоутворення і вузького розподілу наночастинок за розмірами. Вибір розчинника не обмежується лише водою, а включає й інші полярні і неполярні розчинники, такі як толуол, бензол, спирт, тощо.

III. Золь-гель синтез

Золь-гель метод належить до хімічних методів отримання колоїдних розчинів неорганічних і органічних сполук. Приготування фторидів заліза золь-гель методом є універсальною технологією, яка дозволяє формувати різноманітні структури при низьких температурах, контролювати процес синтезу та забезпечувати однорідність багатокомпонентних систем. Властивості фторидів заліза отриманих цим методом визначаються типом прекурсорів, співвідношенням між ними, температурним режимом синтезу та значенням рН.

В роботі [46] золь-гель методом, з використанням $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, які додавали до попередньо зневодненого нітрату заліза при різних співвідношеннях Ca та Sr до Fe, отримано фториди кальцію та стронцію в матриці фториду заліза. Авторами також встановлено, що зі зменшенням атомного номера (від Sr до Mg) збільшується питома площа поверхні матеріалів, але зменшується розмір пор даних фторидів.

Пропонуються і оригінальні методи, що поєднують простоту та ефективність, зокрема авторами [47] за допомогою золь-гель методу отримано $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Формування золю включає реакцію зневоднення $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в бензиловому спирті з концентрованим розчином HF. Потім в результаті мікрохвильової обробки золю отримують нанокристали $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ з розмірами часток 30 нм. Питома ємність літєвих джерел струму на їх основі в діапазоні напруги 1,6-4,5 В при першому розряді становить 90 А·год/кг і стабілізується після декількох циклів на рівні 50 А·год/кг. Не менш цікавою є робота [48], в якій золь-гель методом синтезовано FeF_3 та FeF_2 . В якості прекурсору використовувався

ацетилацетонат заліза $\text{Fe}(\text{acac})_3$, з якого шляхом фторування отримували фториди заліза з розмірами частинок в межах від 1 до 20 мкм.

У 2003 році Е. Kemnitz та співавт. [49] повідомляли про новий процес золь-гель синтезу наноскопічних фторидів металів. У цьому процесі замість води використовували розчин фтористого водню (HF). Цей процес було названо "процес золь-гель фторування", що вказує на його зв'язок з гідролізом. Сушіння золю або гелю призводить до формування ксерогелю. Вибір належного прекурсору є дуже важливим для отримання ксерогелю з очікуваними властивостями. Результати відбору дозволяють припустити, що і розчинник, і прекурсор заліза відіграють важливу роль у підготовці високофторованого ксерогелю. Зміна прекурсору заліза може призвести до абсолютно різних результатів.

Синтез фторидів заліза золь-гель методом (рис. 9) передбачає ряд стадій: хімічну реакцію гідролітичної поліконденсації іонів з розчинів солей заліза; утворення багатоядерних гідрокомплексів, агрегація яких приводить до формування зародків нової фази; процес формування високодисперсного колоїдного розчину – золю, та перетворення його в гель шляхом формування гідрокомплексів фторидів заліза. Важливим кроком у цьому процесі є реакція гідролізу прекурсору. Даним методом авторами [50] отримані мезо- і макропористі частинки $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ з діаметром пор 50-100 нм із гелю гідроксиду заліза, утвореного змішуванням розчинів нітрату заліза $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ та HF.

Вплив рН, температури та концентрації лугу на умови гідролізу вивчались в роботі [51]. Авторами змодельовано кінетику процесу гідролізу, яка ґрунтується на явищах масопереносу. Механізм реакції складається з декількох етапів, що включають розчинення твердих фторидів і розкладання комплексів. Також запропоновано механізм процесу гідролізу при якому має місце утворення фторидів заліза і хрому, які випадають в осад у вигляді відповідних солей, і можуть бути відновлені плавиковою кислотою. Встановлено, що оптимальними умовами при яких спостерігається даний процес є рН = 9,5, температура від 40 до 70°C і концентрація лугу (гідроксиду калію) не нижче 1,1 моль/л.

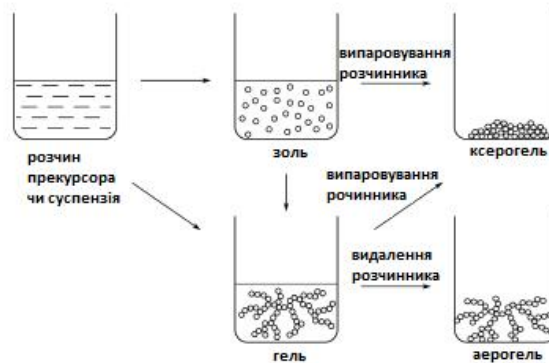


Fig. 9. Schematic representation of the sol-gel process [50].

IV. Рідкофазний синтез

Рідкофазний синтез передбачає формування зародків нової фази в рідкому середовищі з первинних комплекс-іонів та їх подальше випадання в осад зміні рН реакційної суміші чи видалення дисперсного середовища. Визначальними факторами впливу при використанні даного методу є вибір початкових прекурсорів, температура та рН реакційного середовища, тип розчинника та можливість використання ПАР для задання кінцевої морфології синтезованого матеріалу.

Авторами [52], використовуючи хлорид заліза в якості прекурсорю, СТАВ в якості ПАР та HF як реагент фторування, синтезовано FeF_3 з стержневидними частинками розмірами 200 нм (рис. 10).

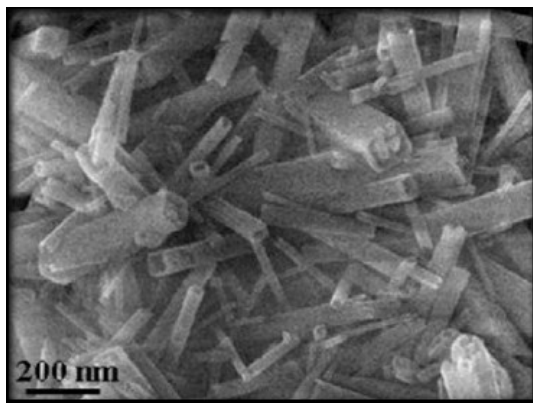


Fig. 10. SEM images of FeF_3 [52].

Шляхом ретельного вибору прекурсорів, слідкуючи за ступеневим процесом фторування, авторам [53] вдалося синтезувати два типи поліморфних безводних трифторидів заліза при відносно низькій температурі 150°C . При використанні в якості прекурсорю композиту FeOCl-FeOOH отримано матеріал $\gamma\text{-FeF}_3$, а фторування прекурсорю $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ призвело до утворення гексагональної структури типу вольфрамної бронзи НТВ- FeF_3 . Авторами встановлено, що підвищення температури не дає інших фаз, а комбіновані аналітичні та фізичні методи продемонстрували неможливість виділення однофазних трифторидів заліза однократним фторуванням, однак при цьому в усіх випадках зафіксовано утворення

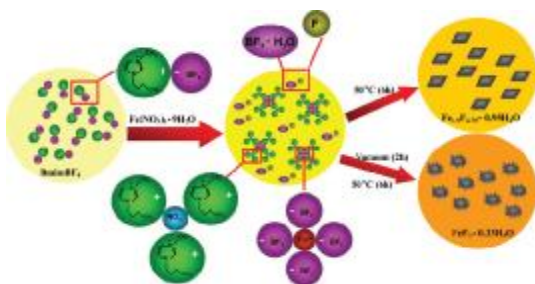


Fig. 11. Scheme of hydrated iron-based fluoride formation mechanism from Bmim BF_4 ionic liquid and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ precursors [54].

паразитної домішки оксифториду заліза.

Авторами [54] за схемою зображеною на рис. 11 шляхом низькотемпературного рідкофазного синтезу, використовуючи йонну рідину (BmimBF_4), яка служить не тільки розчинником, а й джерелом йонів фтору, і нонагідрат нітрату заліза ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), отримано наступні кристалогідрати фторидів заліза: $\text{Fe}_{1,9}\text{F}_{4,75}\cdot 0,95\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeF}_3\cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Тестування макетів ЛДС на основі синтезованого $\text{FeF}_3\cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ орторомбічної структури з частками у формі наноквіток з діаметром ~ 10 нм показали питому розрядну ємність 160 А·год/кг в діапазоні напруг $1,6\text{-}4,5$ В.

В роботі [55] повідомлялося про вплив вмісту гідратаційної води фторидів заліза на їх електрохімічні властивості. Рідкофазний синтез матеріалів здійснювався шляхом додавання FeCl_3 до стехіо-

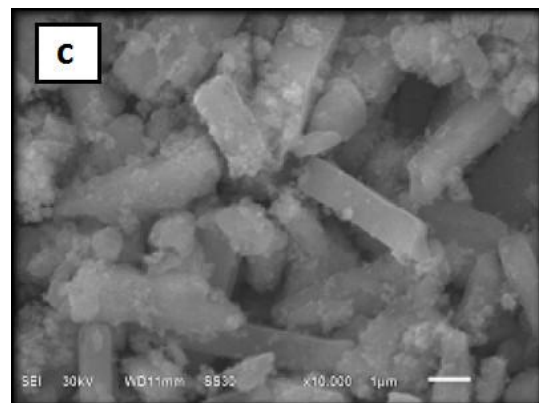
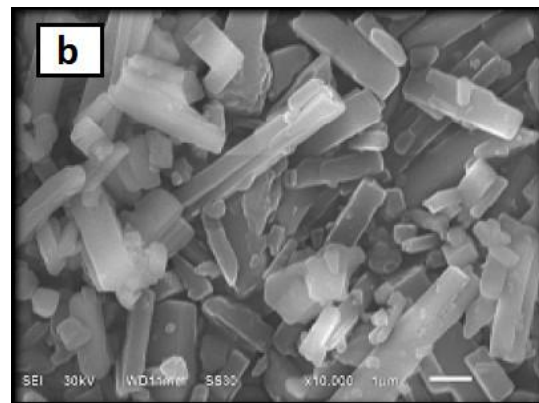
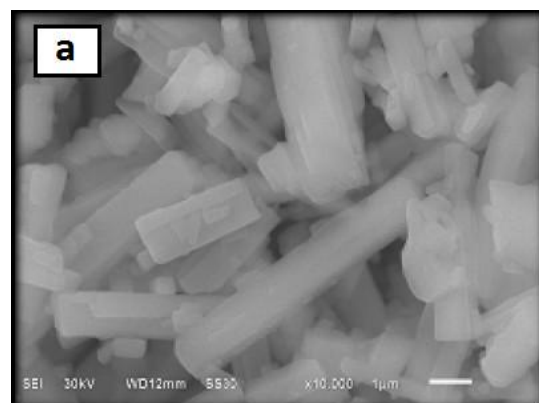


Fig. 12. SEM images of $\text{FeF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{FeF}_3\cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (b) and FeF_3 (c) [55].

метричного розчину NaOH і плавикової кислоти як джерела йонів фтору. В результаті синтезовано $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 12, а) (розмір часток 1-7 мкм), а подальша термічна обробка при 180°C дозволила отримати $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (0,3-4,5 мкм) (рис. 12, b) і, відповідно, при 400°C – FeF_3 (рис. 12, c). Початкові розрядні питомі ємності $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ і FeF_3 при сталій густині струму 0,5 С в діапазоні напруг 2,0-4,5 В становлять відповідно 48, 88 і 31 А·год/кг. Низька ємність на думку авторів викликана поганою електронною провідністю матеріалів. Після 50 циклів, розрядні ємності $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ і FeF_3 знижуються відповідно до 26, 56 і 27 А·год/кг. Висока йонність зв'язків Fe-F в поєднанні з широкою забороненою зоною спричиняє низькі значення електрохімічних параметрів. Наявна гідратована вода в кристалічній структурі кристалогідрату $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ може виступати в якості структурного стабілізатора гексагональних порожнин і запобігати руйнуванню структури під час процесів впровадження і деінтеркаляції йонів літію.

V. Наноккомпозити $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{C}$

Фториди заліза є типовими діелектриками, тому рядом авторів пропонується додавання провідних вуглецевих добавок, які значно підвищують електрохімічні параметри ЛДС на основі фторидів заліза, при цьому для отримання композитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{C}$ в більшості випадків застосовується високоенергетичне перемелення в кульовому млині та ультразвуковий помол.

Зокрема, авторами [41] різними методами з використанням ПАР та наступною термічною обробкою при 400°C отримано систему нанорозмірних зразків FeF_3 , які в подальшому піддавалися перемеленню в кульовому млині з графітом для отримання відповідних композитів. Питомі ємності ЛДС на основі отриманих композитів на 10-ому циклі в потенціальному інтервалі 1,0-4,5 В становлять від 550 до 900 А·год/кг в залежності від методу отримання базового матеріалу FeF_3 .

Для подолання поганої електронної провідності таким же способом авторами [44] отримано композит фториду заліза з ацетиленовою сажею $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O} / \text{C}$ з розміром часток ~ 30 нм (рис. 13), який показав високу розрядну ємність 160 А·год/кг в режимі 0,5 С і 138 А·год/кг при струмі 5 С в діапазоні напруг 2,0-4,5 В.

Авторами [56, 57] шляхом високоенергетичного механічного помолу отримано наноккомпозити FeF_3 / C для яких характерним є наявність нанодоменів FeF_3 розміром 1-20 нм, що розміщені у вуглецевій матриці (рис. 14, а). В роботі [57] детально досліджено вплив типу вуглецевого матеріалу (графіт, ацетиленова сажа, активований вуглець) та тривалості помолу на розміри нанодоменів та розрядну ємність наноккомпозитів (рис. 14, b). Максимальне значення розрядної ємності в діапазоні потенціалів 2,8-3,4 В рівне 200 А·год/кг, що складає 99% від теоретично розрахованого значення для трифториду заліза

237 А·год/кг. При зміщенні нижньої границі діапазону циклювання до 1,8 В досягнуто значення питомої ємності близько 600 А·год/кг.

Про високоенергетичне перемелення FeCl_3 та колоїдного розчину вуглецевих нанотрубок (CNT) в HF повідомлялося в роботі [17]. В результаті отримано ієрархічну структуру, яка складається з наночастинок FeF_3 і вуглецевих нанотрубок. Даний матеріал володіє незвичною морфологією, а саме розміщенням наноквіток FeF_3 на вітках вуглецевих нанотрубок. Гетерогенне зародження FeF_3 на поверхні вуглецевих нанотрубок забезпечує тісний контакт між базовим

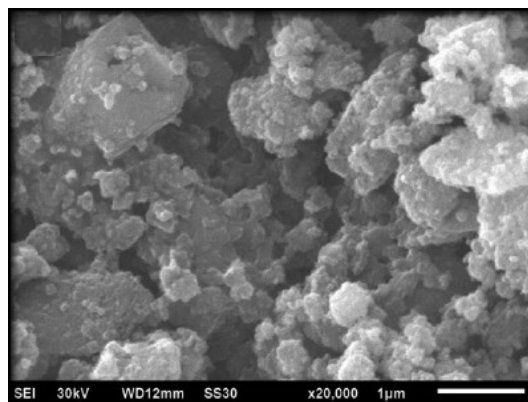


Fig. 13. SEM image of $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O} / \text{C}$ composite [44].

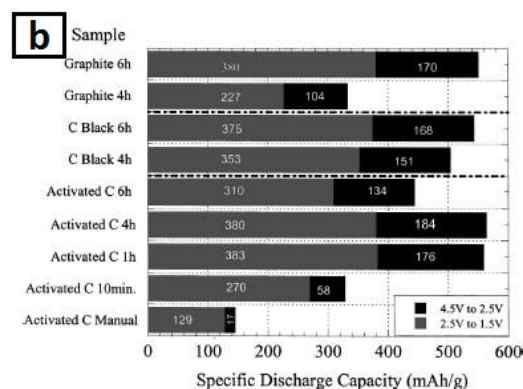
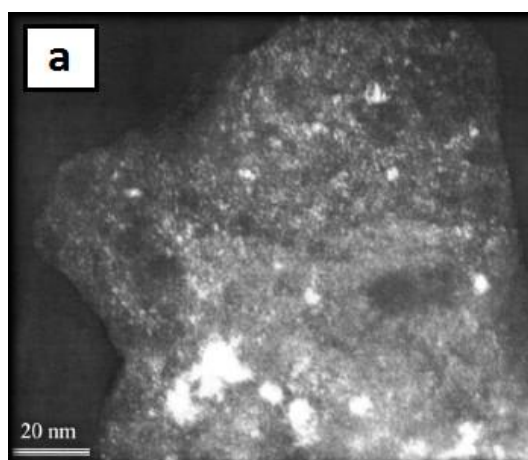


Fig. 14. TEM image of FeF_3 / C (a) [56] and distribution of the third discharge specific capacity of FeF_3 / C CMFNCs as a function of carbon type and milling time (b) [57].

матеріалом (FeF_3) і провідним реагентом (CNT), а також швидке перенесення електронів вздовж нанотрубки. Складна структура утворюється в результаті переплітання довгих CNT- FeF_3 нановолокон і забезпечує тривимірний шлях електронів в електроді, який дозволяє швидше переносити заряд. Більше того, це забезпечує структурну стабільність матеріалу під час циклювання. Катоди на основі даного матеріалу досягають початкової розрядної ємності 210 А·год/кг в діапазоні циклювання 2,0-4,5 В при кімнатній температурі.

Для створення нанокомпозитів $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ (розмір часток 0,2-3,5 мкм), $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ (0,1-1,7 мкм) і FeF_3/C (0,1-3,6 мкм) (рис. 15, a, b, c) з покращеними електрохімічними властивостями авторами [55] застосовано процес перемелення у кульовому млині

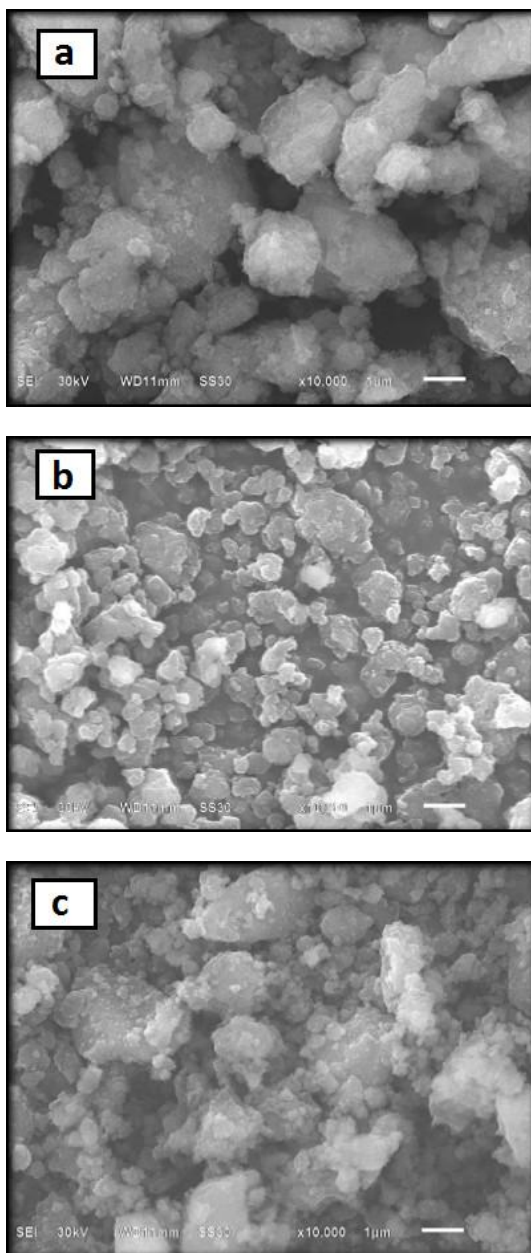


Fig. 15. SEM images of $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ (a), $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ (b) and FeF_3/C (c) composites [55].

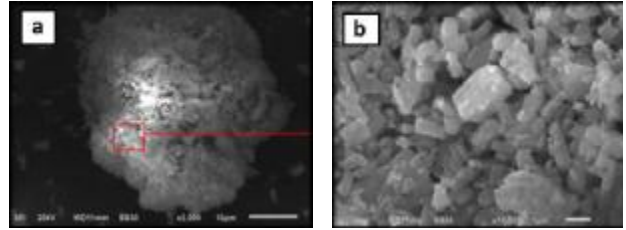


Fig. 16. SEM image of FeF_3/ACMB composite [40].

базових матеріалів з ацетиленовою сажею (AB). $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ показує максимальну початкову розрядну ємність 703 А·год/кг, а $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ і FeF_3/C відповідно 342 і 606 А·год/кг в діапазоні циклювання 1,0-4,5 В при густині струму 0,1 С. Ємність розряду $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{C}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$, і FeF_3/C після 35 циклів складає 111, 167 і 51 А·год/кг при ефективності 33, 24 та 8% відповідно.

В літературі також запропоновано оригінальні способи отримання композитів фторидів заліза, що поєднують механічну обробку матеріалу з перебігом хімічних реакцій. Зокрема авторами [40] досліджено вплив ультразвукового подрібнення на морфологічні та електрохімічні властивості отриманих композитів FeF_3/ACMB (мікросфери активованого вуглецю). Процес приготування FeF_3/ACMB композиту включає декілька етапів: до розчину HF додавали ACMB і піддавали ультразвуковій обробці протягом 2 год; СТАВ додавали в розчин FeCl_3 і перемішували протягом 30 хв. Після перемішування розчин СТАВ- FeCl_3 вводили краплями в розчин ACMB-HF. Отриману суміш обробляли ультразвуком протягом 24 год і сушили при 75°C у вакуумній камері з подальшою термообробкою при 170°C в атмосфері Ar протягом 10 год. Частинки отриманого матеріалу діаметром 1 мкм утворюють агломерати у формі сфер (рис. 16 a, b). Питома ємність розряду композиту FeF_3/ACMB на першому циклі в режимах 0,1 і 0,5 С складає відповідно 179 і 142 А·год/кг в діапазоні циклювання 2,0-4,5 В при кімнатній температурі. На 50 циклі питома ємність становить 104 А·год/кг в режимі 0,1 С і 89 А·год/кг для 0,5 С.

Хіміко-механічним методом авторами [58] в аргонній атмосфері синтезовано композитний матеріал

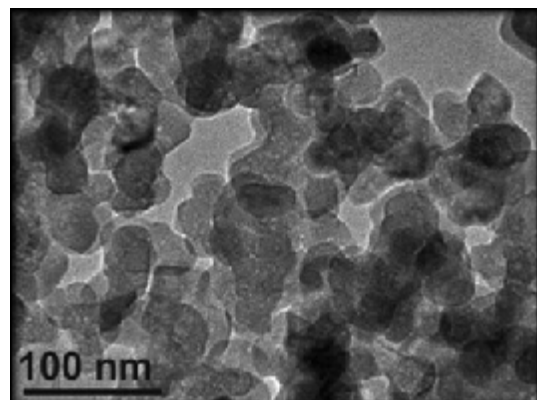


Fig. 17. TEM image of $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ composite [58].

$\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ (рис. 17), використовуючи в якості прекурсорів $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та NH_4F , поліетиленгліколь та ацетиленову сажу. Частинки даного композиту розміром близько 40 нм рівномірно покриті шаром струмопровідної добавки. Питома ємність катодних матеріалів на основі $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ в потенціальному інтервалі 1,8-4,5 В при першому розряді становить 234 А·год/кг, а після другого циклу складає 180 А·год/кг, і це значення підтримується протягом 50 циклів. Кулонівська ефективність близька до 1, що вказує на хорошу оборотність катодного матеріалу.

Композит фториду заліза з відновленим оксидом графену $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}-\text{RGO}$ (рис. 18) з розміром наночасток базового матеріалу 30 нм отримано в роботі [47] за допомогою мікрохвильової обробки $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ в присутності RGO, який служив підсилювачем електронної провідності і сприяв однорідному осадженню наночастинок. Під час електрохімічних досліджень авторами встановлено, що після першого розряду ємність композиту $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}-\text{RGO}$ становить 290 А·год/кг в режимі 0,1 С і стабілізується вже після 10 циклу на рівні 100 А·год/кг.

Авторами [52], використовуючи як прекурсор, отриманий золь-гель методом FeF_3 , приготовлено нанокompозит $\text{FeF}_3/\text{графен}$. Для покращення електрохімічних властивостей даний композит піддавався механічному перемеленню з додаванням ацетиленової сажі. Розмір часток становив 20-30 нм. Композит $\text{FeF}_3/\text{графен}$ як катодний матеріал показав початкову питому розрядну і зарядну ємність 206 А·год/кг та 202 А·год/кг, відповідно, що відповідає кулонівській ефективності 97,7% в діапазоні потенціалів 1,5-4,2 В.

Для отримання композитів фторидів заліза з провідними вуглецевими матеріалами часто використовуються також хімічні методи синтезу, в результаті чого забезпечується щільний контакт між двома фазами. Зокрема, авторами [59] золь-гель методом синтезовано композит $\text{FeF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{G}$ (графен) (рис. 19). Для синтезу використано в якості прекурсорів $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ і HF , які змішувались з графеном в етанолі. Фторид заліза з розміром часток 20-200 нм закріплювався на поверхні графену, утворюючи ієрархічну структуру $\text{FeF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{G}$. Даний композит використовувався в якості катодного матеріалу для натрієвих та літєвих батарей. При цьому початкова питома ємність тестових комірок складає більше 200 А·год/кг. Матеріал також демонструє відмінну цикльованість із ємністю 183 А·год/кг після 100 циклів в режимі 0,2 С та 149 А·год/кг після 200 циклів для 1 С. Питома ємність в режимі 5 С для літій-йонних батарей перевищує 130 А·год/кг в діапазоні напруги 1,5-4,5 В. Більш того, у випадку застосування нанокompозиту $\text{FeF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{G}$ в якості катодного матеріалу Na -йонних батарей, він також володіє високою оборотною ємністю 101 А·год/кг після 30 циклів в діапазоні циклювання 1,0-4,0 В в режимі 0,1 С.

Не менш цікавою є робота [18], в якій гідротермальним методом в атмосфері HF з використанням як прекурсора FeCl_3 синтезовано композитний матеріал (мікросфери FeF_3) / (оксид графену r-GO). Розмір мікросфер регулювався кількістю оксиду графену в

розчині прекурсору, причому зафіксовано зменшення діаметру сферичних часток трифториду заліза від 0,5 мкм до 0,4-0,3 мкм зі збільшенням вмісту оксиду графену. Макети електрохімічних джерел з катодом на основі $\text{FeF}_3/\text{r-GO}$ (рис. 20) показали хорошу розрядну ємність 196 А·год/кг в режимі 0,1 С і стабільність циклу (ємнісне згасання становить лише 0,28 % протягом 50 циклів) в діапазоні циклювання 2,0-4,5 В при кімнатній температурі.

Низькотемпературний синтез композиту (гідратований фторид заліза)/графен з використанням ультразвуку для забезпечення хорошої дисперсності графе-

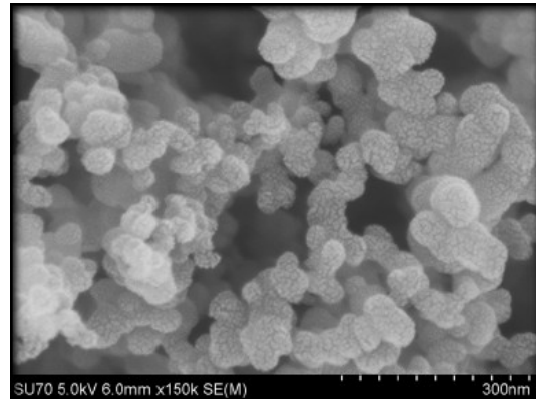


Fig. 18. TEM image of $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}-\text{RGO}$ composite [47].

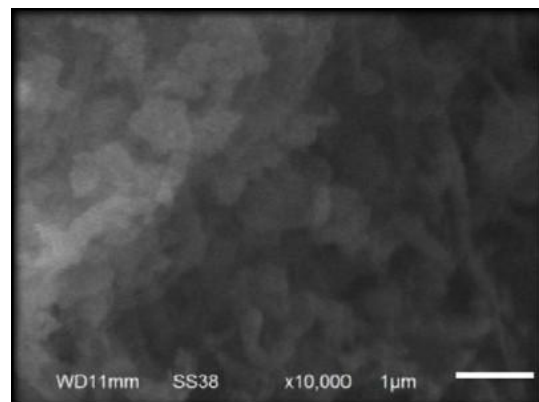


Fig. 19. SEM image of $\text{FeF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{G}$ [59].

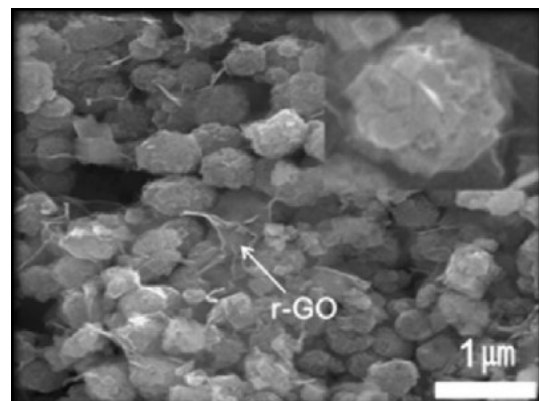


Fig. 20. SEM image of FeF_3/GO [18].

ну та створення дефектів для зародків $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ продемонстровано в роботі [60]. Як прекурсори використовувалися нітрат заліза та розчин плавикової кислоти в спирту. Далі отриманий композит сушили в атмосфері N_2 при 150°C для повного видалення кристалічної води. Безводні FeF_3 наночастки (20-100 нм) щільно закріплені на поверхні графенових листів. Отриманий нанокompозит показав високу питому ємність в діапазоні циклювання 2,0-4,5 В близько 210 А·год/кг при густині струму 0,2 С, що значно вище, ніж для LiFePO_4 .

В роботі [61] проаналізовано механізм утворення композиту тригідрат фториду заліза/графен під час сольвотермального синтезу. Спочатку готувався композит Fe_3O_4 /оксид графену, який використовувався як прекурсор для обробки парою HF до утворення композиту $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{G}$ з подальшою термообробкою при 400°C до утворення структури FeF_3/G . Використовуючи даний метод, отримано структуру прямокутних стержнів з довжиною від 100 до 500 нм і шириною близько 150 нм обгорнутих декількома шарами графену. Синтезований нанокompозит FeF_3/G забезпечує початкову розрядну ємність 541 А·год/кг і ємність заряду 390 А·год/кг, що відповідає кулонівській ефективності 72,2%.

Авторами [62] отримано композити фторидів заліза з відновленим оксидом графену $\text{FeF}_3\text{-Fe-RGO}$ та $\text{FeF}_2\text{-RGO}$ з розміром часток 20-40 нм, які використовувались в якості катодного матеріалу для натрієвих джерел струму (NIBs). Питома ємність синтезованого $\text{FeF}_3\text{-Fe-RGO}$ в діапазоні циклювання 1,5-4,5 В становить 150 А·год/кг. Оксид графену служить не тільки як компонента, що задає певний тип морфології композитного матеріалу, а й утворює шляхи для швидкого і безперервного транспорту електронів та йонів і запобігає агломерації матеріалу під час циклювання.

VI. Легування як спосіб підвищення електропровідних властивостей

Легування фторидів заліза дозволяє зменшити опір базового матеріалу на стадії переносу заряду та збільшити коефіцієнт дифузії йонів літію в процесі інтеркаляції, що відкриває можливості створення нових матеріалів із високими значеннями електрохімічних характеристик.

Авторами [63] досліджувались властивості FeF_3 легованого Со, а в роботі [64] повідомлялося про зменшення ширини забороненої зони FeF_3 і покращення провідності шляхом легування даним елементом. Крім того, оскільки значення йонних радіусів кобальту і заліза дуже близькі, заміна одного атома Fe може привести тільки до невеликих структурних спотворень, а, отже, структура FeF_3 залишається стабільною. Частинки FeF_3 до легування були глянцевими, а після легування поверхня легованих кристалітів FeF_3 стає шорсткою. В роботах [65, 66] було доведено, що шорстка поверхня є вигідною для про-

никнення електроліту і покращує електрохімічні характеристики матеріалів. Питома ємність розряду фториду заліза легованого кобальтом становить від 119 до 135 А·год/кг з ефективністю 70-83% після 60 циклів в діапазоні напруги 2,0-4,5 В при густині струму 0,5 С в залежності від ступеня впровадження кобальту, тоді як питома ємність FeF_3 до легування становила тільки 91 А·год/кг з ефективністю 46%.

Також цікавою є робота авторів [67], в якій описано отримання та електрохімічні властивості композиту $\text{FeF}_3/\text{V}_2\text{O}_5$. Питома ємність синтезованого матеріалу становить 219 А·год/кг при першому розряді і 209 А·год/кг після 30 циклів в потенціальному діапазоні 2,0-4,5 В. Wu та співавторами [68] вперше повідомилося про додавання MoS_2 до FeF_3 високоенергетичним перемеленням до утворення композиту $\text{FeF}_3/\text{MoS}_2$ для застосування його в ЛДС. Результати показують, що $\text{FeF}_3/\text{MoS}_2$ мав типову орторомбічну структуру з однорідним розподілом частинок. Початкова питома ємність розряду $\text{FeF}_3/\text{MoS}_2$ становить 170 А·год/кг в діапазоні напруги 2,0-4,5 В при 0,1 С.

Висновки

Проведено літературний огляд основних хімічних та фізичних методів отримання нанодисперсних та наноструктурованих фторидів заліза та композитів на їх основі. Встановлено основні закономірності впливу методу синтезу на фазовий склад, ступінь гідратації, структурні та морфологічні властивості синтезованих матеріалів. Найбільш ефективними методами отримання нанодисперсних та наноструктурованих монофазних фторидів заліза заданого ступеня гідратації є спосіб золь-гель фторування та сольвотермальний синтез, які дозволяють формувати 3D, 2D та 1D ієрархічні структури, що при використанні в ЛДС забезпечує структурну стабільність катодних матеріалів та дозволяє значним чином підвищити електрохімічні параметри тестових джерел струму. Застосування даних методів отримання дозволяє цілеспрямовано керувати морфологією та фазовим складом синтезованих матеріалів. Визначальними факторами при цьому є тип прекурсорів, розчинників та ПАР, контроль парціального тиску парів, температура та рН реакційного середовища, час реакції, тип атмосфери та температурний режим подальшого обезводнювання для досягнення заданого ступеня гідратації кінцевих продуктів синтезу. Використання нанокompозитів типу $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ забезпечує наявність в структурі катодного матеріалу шляхів для швидкого і безперервного транспорту електронів та йонів, а також відкриває додаткові можливості для створення ієрархічних структур.

Мокляк В.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник лабораторії фізики магнітних плівок;
Збіглей Л.З. – аспірант.

- [1] P.P.Fedorov, A.A.Luginina, S. V. Kuznetsov and V. V. Osiko, *J. Fluorine Chem.*, 132, 1012 (2011).
- [2] W. M. Patterson, P. C. Stark, T. M. Yoshida, M. Sheik-Bahae and M. P. Hehlen, *J. Am. Ceram. Soc.* 94, 2896 (2011).
- [3] S. Fujihara, K. Tokumo, *J. Fluorine Chem.* 130, 1106 (2009).
- [4] J. Lucas, F. Smektala, J. L. Adam, *J. Fluorine Chem.* 114, 113 (2002).
- [5] A. Sekiya, H. D. Quan, M. Tamura, R. X. Gao, J. Murata, *J. Fluorine Chem.* 112, 145 (2001).
- [6] E. Kemnitz, S. Wuttke, S. M. Coman, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 4773 (2011).
- [7] E. Kemnitz, D.-H. Menz, *Prog. Solid State Chem.* 26, 97 (1998).
- [8] G. N. Nehme, *Wear*, 278–279, 9 (2012).
- [9] D. K. Chatterjee, L. S. Fong, Y. Zhang, *Adv. Drug Delivery Rev.* 60, 1627 (2008).
- [10] G. Scholz, R. Stoßer, J. A. Momand, A. Zehl, J. Klein, *Angew. Chem., Int. Ed.* 39, 2516 (2000).
- [11] G. G. Amatucci, N. Pereira, *J. Fluorine Chem.* 128, 243 (2007).
- [12] M. Poulain, M. Poulain, I. Lucas, P. Brun, *Mater. Res. Bull.* 10, 243 (1975).
- [13] В. Д. Халилев, В. Л. Богданов, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева* 36 (5), 593 (1991).
- [14] В. Д. Федоров и др., *Рос. хим. журн. им. Д. И. Менделеева*, 45 (5-6), 51 (2001).
- [15] F. Wang, R. Robert, N. A. Chernova et al. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 18828 (2011).
- [16] Y. Makimura, A. Rougier, J.M. Tarascon, *Appl Surf Sci.* 252, 4587 (2006).
- [17] S.-W. Kim, D.H. Seo, H. Gwon, et al., *Adv. Mater.* 22, 5260 (2010).
- [18] H. Jung, H. Song, T. Kim, et al., *J. Alloys Compd.* 647, 750 (2015).
- [19] Z. Yang, Y. Pei, X. Wang, L. Liu, X. Su., *J. Comput. Theor. Nanosci.* 980, 44 (2012).
- [20] Y. Kim, S. Choi, S. Kim., *Int. J. Quantum Chem.* 114, 340 (2014).
- [21] J. Maier, *Nat. Mater.* 4, 805 (2005).
- [22] A. S. Arico, P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, *Nat. Mater.* 4, 366 (2005).
- [23] P. G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 2930 (2008).
- [24] J. Liu, W. Liu, S. Ji, Y. Wan, M. Gu, H. Yin, Y. Zhou, *Chem. Eur. J.*, 20, 5815 (2014).
- [25] Q. Chu, Z. Xing, J. Tian, X. Ren, A. M. Asiri, A. O. Al-Youbi, X. Sun, *J POWER SOURCES*, 236, 188 (2013).
- [26] Э. Г. Раков, В. В. Тесленко, *Пирогидролиз неорганических фторидов* (Москва, Энергоатомиздат, 1987).
- [27] L. R. Batsanova, *Russ. Chem. Rev.* 40, 465 (1971).
- [28] P. P. Fedorov, S. V. Kuznetsov, V. V. Voronov, I. V. Yarotskaya, V. V. Arbenina, *Russ. J. Inorg. Chem.* 53, 1681 (2008).
- [29] S. V. Kuznetsov, P. P. Fedorov, V. V. Voronov, K. S. Samarina, R. P. Ermakov, V. V. Osiko, *Russ. J. Inorg. Chem.* 55, 484 (2010).
- [30] De-long Ma, Z. Y. Cao, H. G. Wang, X. L. Huang, L. M. Wang, X. B. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 5, 8538 (2012).
- [31] D. G. Karkaker, P. K. Smith, *Inorg. Chem.* 31, 1118 (1992).
- [32] P. L. Crouse, *J. Phys. Chem. Solids* 50, 369 (1989).
- [33] S.-T. Myung, S. Sakurada, H. Yashiro, Y.-K. Sun, *Journal of Power Sources* 223, 1 (2013).
- [34] Kerstin M. Forsberg, Ake C. Rasmuson, *Journal of Crystal Growth* 296, 213 (2006).
- [35] Kerstin M. Forsberg, Ake C. Rasmuson, *Journal of Crystal Growth* 312, 2351 (2010).
- [36] Kerstin M. Forsberg, Ake C. Rasmuson, *Journal of Crystal Growth* 312, 2358 (2010).
- [37] Y. Makimura, A. Rougier, L. Laffont, M. Womes, J.-C. Jumas, J.-B. Leriche, J.-M. Tarascon, *Electrochemistry Communications* 8, 1769 (2006).
- [38] Y. Makimura, A. Rougier, J.-M. Tarascon, *Applied Surface Science* 252, 4587 (2006).
- [39] C. Li, J. Lin, *J. Mater. Chem.* 20, 6831 (2010).
- [40] L. Liu, M. Zhou, X. Wang, Z. Yang, F. Tian, X. Wang, *J Mater Sci.* 47, 1819 (2012).
- [41] T. Li, L. Li, Y. L. Cao, X. P. Ai, H. X. Yang, *J. Phys. Chem. C.* 114, 3190 (2010).
- [42] L. Li, Y. Yu, F. Meng, Y. Tan, R. J. Hamers, S. Jin, *Nano Lett.* 12, 724 (2012).
- [43] B. Li, Z. Cheng, N. Zhanga, K. Suna, *Nano Energy* 4, 7 (2014).
- [44] J. Tan, L. Liu, H. Hu, Z. Yang, H. Guo, Q. Wei, X. Yi, Z. Yan, Q. Zhou, Z. Huang, H. Shu, X. Yang, X. Wang, *Journal of Power Sources* 251, 75 (2014).
- [45] L. Li, F. Meng, S. Jin, *Nano Lett.* 12, 6030 (2012).
- [46] Y. Guo, A. Lippitz, P. Saftien, Wolfgang E. S. Unger, E. Kemnitz, *Dalton Trans.*, 44, 5076 (2015).
- [47] L. Di Carlo, Donato E. Conte, E. Kemnitz, N. Pinna, *Chem. Commun.* 50, 460 (2014).
- [48] P. T. Patil, A. Dimitrov, J. Radnik, E. Kemnitz, *J. Mater. Chem.* 18, 1632 (2008).
- [49] E. Kemnitz, U. Groß, S. Rüdiger, C. S. Shekar, *Angewandte Chemie International Edition* 42, 4251 (2003).

Методи отримання катодних матеріалів літійових джерел струму на основі нанодисперсних фторидів заліза

- [50] Y. Guo, S. Wuttke, A. Vimont, M. Daturi, J.-C. Lavalley, K. Teinz, E. Kemnitz, *ChemCatChem*, 5, 2223 (2013).
- [51] J. L. Galvez, J. Dufour, C. Negro, F. Lopez-Mateos, *Journal of Hazardous Materials* 154, 135 (2008).
- [52] T. Bao, H. Zhong, H. Zheng, H. Zhan, Y. Zhou, *Materials Letters* 158, (2015) 21.
- [53] N. Louvain, A. Fakhry, P. Bonnet, Ma. El-Ghozzi, K. Guerrin, M.-T. Sougrati, J.-C. Jumas, P. Willmann, *CrystEngComm*, 15, 3664 (2013).
- [54] C. Li, L. Gu, S. Tsukimoto, P. A. van Aken, J. Maier, *Adv. Mater.* 22, 3650 (2010).
- [55] L. Liu, H. Guo, M. Zhou, Q. Wei, Z. Yang, H. Shu, X. Yang, J. Tan, Z. Yan, X. Wang, *Journal of Power Sources*. 238, 501 (2013).
- [56] F. Badway, N. Pereira, F. Cosandey, G. G. Amatucci, *Journal of The Electrochemical Society*, 150(9), A1209 (2003).
- [57] F. Badway, F. Cosandey, N. Pereira, G. G. Amatucci, *J. Electrochem. Soc.* 150(10), A1318 (2003).
- [58] X. Xu, S. Chen, M. Shui, L. Xu, W. Zheng, J. Shu, L. Cheng, L. Feng, Y. Ren, *Ceramics International*. 400, 3145 (2014).
- [59] Y. Shen, X. Wang, H. Hu, M. Jiang, X. Yang, H. Shu, *Journal of Power Sources* 283, 204 (2015).
- [60] J. Liu, Y. Wan, W. Liu, Z. Ma, S. Ji, J. Wang, Y. Zhou, P. Hodgsonb, Y. Li, *J. Mater. Chem. A*. 1, 1969 (2013).
- [61] R. Ma, Z. Lu, C. Wang, Hong-En Wang, S. Yang, L. Xia Jonathan C. Y. Chung, *Nanoscale*. 5, 6338 (2013).
- [62] De-long Ma, H. Wang, Y. Li, D. Xu, S. Yuan, X. Huang, X. Zhang, Y. Zhang, *Nano Energy*. 10, 295 (2014).
- [63] L. Liu, M. Zhou, L.h. Yi, H.P. Guo, J.L. Tan, H.B. Shu, X.K. Yang, Z.H. Yang, X.Y. Wang, *J. Mater. Chem.* 22, 17 (2012).
- [64] Z. H. Yang, Y. Pei, X. Y. Wang, L. Liu and X. Su, *Comput. Theor. Chem.*, 2012, 980, 44–48
- [65] Y. G. Wang, H. Q. Li and Y. Y. Xia, *Adv. Mater.* 18, 2619 (2006).
- [66] J. Cho, H. Kim and B. Park, *J. Electrochem. Soc.* 151, A1707 (2004).
- [67] W. Wu, Y. Wang, X. Y. Wang, Q. Q. Chen, X. Wang and S. Y. Yang, *J. Alloys Compd.* 486, 93 (2009).
- [68] W. Wu, X. Y. Wang, X. Wang, S. Y. Yang, X. M. Liu, Q. Q. Chen, *Mater. Lett.* 63, 1788 (2009).

V.V. Moklyak, L.Z. Zbihley

Methods of Synthesis of Nanodispersed Iron Fluoride as the Cathode Materials for Lithium-Ion Battery

Institute of Metal Physics, National Academy of Science, 36 Ac. Vernadsky Boulevard., Kyiv, 03680, Ukraine, mvvmcv@gmail.com

The paper deals with the analysis and classification of the modern methods of synthesis nanostructure iron fluoride and their composites with improved performance, and also the results of testing iron fluoride in lithium-ion battery. Literature data are generalized to select the most universal methods of synthesis anhydrous iron fluoride for revealing the relationship between the conditions of synthesis and structural, magnetic and morphological properties of nanosystems, and thus opens possibilities for functional materials with predetermined, adapted for use in a particular area properties.

Keywords: nanodispersed iron fluoride, nanocomposite, synthesis, dehydration, pyrohydrolysis, lithium-ion battery.