ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 4 (2011) С. 888-893

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 4 (2011) P. 888-893

УДК 621.794'4: 546.48'24

ISSN 1729-4428

В.О. Коцюбинський[1], В.В. Мокляк[2], П.І. Колковський[1],
В.Л. Челядин[1], А.Б. Груб'як[1], М.В. Вишиванюк[1], С.О. Юр'єв[2],
Аль-Саєді Абдул Халек Заміл[1]

Гідратовані форми фториду заліза: синтез, магнітна мікроструктура та її зміни при інтеркаляції іонів літію

[1]Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, v_kotsuybynsky@mail.ru
[2]Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна.
[3]Національний університет «Львівська політехніка», вул. Степана Бандери, 1, м. Львів, 79013, Україна

Робота присвячена експериментальному вивченню основних аспектів синтезу фторидів заліза як шляхом дегідратації $FeF_3{\cdot}3H_2O$ так і сонохімічним методом. Здійснено аналіз магнітної та кристалічної мікроструктур отриманих матеріалів. Вперше матеріал $Fe_2F_5{\cdot}2H_2O$ апробований в якості основи катодної композиції літієвих джерел струму та вивчено зміни його магнітної мікроструктури після інтеркаляції іонів Li^+. Досліджено механізми зарядової компенсації в катодному матеріалі.

Ключові слова: гідратовані форми фторидів заліза, месбауерівська спектроскопія, магнітна мікроструктура, інтеркаляція, літій-іонні джерела струму.

Стаття поступила до редакції 23.07.2011; прийнята до друку 15.09.2011.

Вступ

Фториди заліза розглядаються зараз як один з перспективних матеріалів для катодів літій-іонних джерел струму (ЛІДС). Перевагами їх застосування в оборотних ЛІДС є порівняно висока напруга відкритого кола (до 4 В), оборотна ємність на рівні 200 мА·год/г. Незважаючи на значну зацікавленість даною проблематикою, в літературі відсутні дослідження впливу умов отримання на структурні параметри гідратованих форм фторидів заліза кінетичні характеристики струмотворюючих процесів, що відбуваються в ЛІДС а також на їх енергоємнісні параметри. Існуючі фрагментарні повідомлення не дають цілісної картини даних процесів, що в свою чергу не дозволяє прогнозувати перспективи їх практичного використання. Метою даної роботи була розробка методів отримання ультрадисперних форм фторидів заліза різної ступені гідратації, дослідження їх кристалічної та магнітної структур і апробація отриманих матеріалів в якості катодного матеріалу літій-іонних джерел струму.

I. Методи одержання та дослідження гідратованих фторидів заліза

В якості вихідного прекурсору при синтезі застосовано комерційний $FeF_3{\cdot}3H_2O$ (Хімреактиви, хч). Рентгенодифрактометричні дослідження здійнювалися із застосуванням дифрактометра ДРОН-3 з фокусуванням рентгенівських променів за схемою Брегга-Брентано у випромінюванні мідного аноду (λ = 1,54178 Å) та Ni-фільтром.

Для вивчення магнітної мікроструктури отриманих матеріалів використано метод месбауерівської спектроскопії (прилад MS-1104Em, режим постійних прискорень, джерело γ-квантів – ізотоп Co^{57} активністю 100 мКu у хромовій матриці, ширина лінії металічного α-Fe рівна 0,29 мм/с, калібрування ізомерних зсувів відносно α-Fe).

Дериватографічний аналіз зразків здійснювався в діапазоні температур 20-900°C за допомогою синхронного термоаналізатора STA 449 F3 Jupiter.

Вимірювання кінетичних параметрів процесу інтеркаляції іонів літію здійснено в сконструйованих макетах з застосуванням двоелектродної схе-

ми. Катоди виготовлялися шляхом нанесення синтезованого матеріалу у вигляді пасти з застосуванням в якості дисперсійного середовища ацетону в присутності поверхнево-активної речовини на нетканий поліпропілен. Катод діаметром 25 мм механічно приводився в омічний контакт з струмознімачем з нержавіючої сталі. В якості електроліту застосовувався 1*M* розчин L*iBF*$_4$ в γ-бутиролактоні. Анодом служив металічний літій. Для детального дослідження перебігу струмоутворюючих реакцій розряд комірки здійснювали у гальваностатичному режимі при густині струму *C*/20, струм розряду 100 мкА.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Вихідний матеріал являв собою суміш β-$FeF_3 \cdot 3H_2O$ (ICSD #14134) [1] та безводного FeF_3 (рис.1), кристалографічні параметри якого дуже близькі до даних, отриманих авторами [2] для фториду заліза при тисках близько 6МПа. Відносний вміст фази високого тиску FeF_3 (HP) становить 20 об. %. Відпал при 200°C протягом 1 год спричинює початок дегідратації та появу фази $FeF_3 \cdot 0{,}33H_2O$ (ICSD #35359) [3], вміст якої становить 42 мас. %. При цьому вміст β-$FeF_3 \cdot 3H_2O$ та FeF_3 (HP) становить 34±4 і 24±6 мас. %.

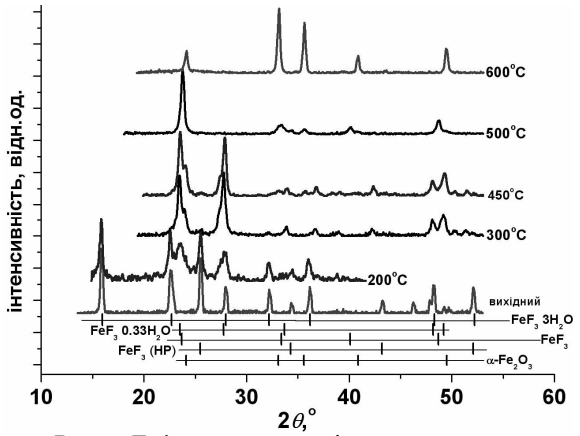

Рис. 1. Дифрактограми вихідного прекурсора $FeF_3 \cdot 3H_2O$ та матеріалів, отриманих його прожарюванням при температурах 200, 300, 450, 500, 600°C.

Після відпалу вихідного матеріалу при 300°C єдиною кристалічною фазою є $FeF_3 \cdot 0{,}33H_2O$ (ICSD #35359), причому аналогічний фазовий стан спостерігається і для зразка, отриманого прожарюванням суміші β-$FeF_3 \cdot 3H_2O$ + FeF_3(HP) при температурі 450°C. Монофазний безводний FeF_3 (ICSD #41120)[4] отримувався відпалом вихідного прекурсора при 500°C. Продуктом розкладу вихідного прекурсора після прожарювання протягом 2 год при температурі 600°C є монофазний гематит α-Fe_2O_3 (ICSD #81248) [5].

На термогравіметричній кривій, отриманій для вихідного прекурсора, втрата маси починає фіксуватися при температурі близько 90°C (рис.2). Інтегральна втрата маси зразка становить 36%. Можна очікувати в матеріалі присутність як кристалічно зв'язаної так і фізично адсорбованої води. Вважаючи, що процеси вивільнення обох форм H_2O незалежні і ймовірність дегідратації є функцією температури, було здійснено розклад кривої швидкості зміни маси зразка на окремі складові у формі функцій нормального розподілу Гауса. Максимальною є швидкість дегідратації в температурному діапазоні 130-250°C, в якому співіснують три процеси. Двом з них (температурний діапазон 130-210°C) можна поставити у відповідність видалення фізично адсорбованої води, яке повністю завершується повністю до температури 250°C. Видалення кристалічно зв'язаної води відбувається при температурах 200-230°C, а її відносний вміст становить 60-65%.

Втрата маси вихідного зразка, отриманого попереднім прожарюванням прекурсора попередньо прожареного впродовж 1 год при 200°C становить 11 %, спостережувані на швидкості втрати маси два кінетичних процеси відповідають дегідратації $FeF_3 \cdot 0{,}33H_2O$ та $FeF_3 \cdot 3H_2O$ відповідно. Теоретично передбачена на основі рентгенодифрактометричних даних втрата маси становить 14%, що узгоджується

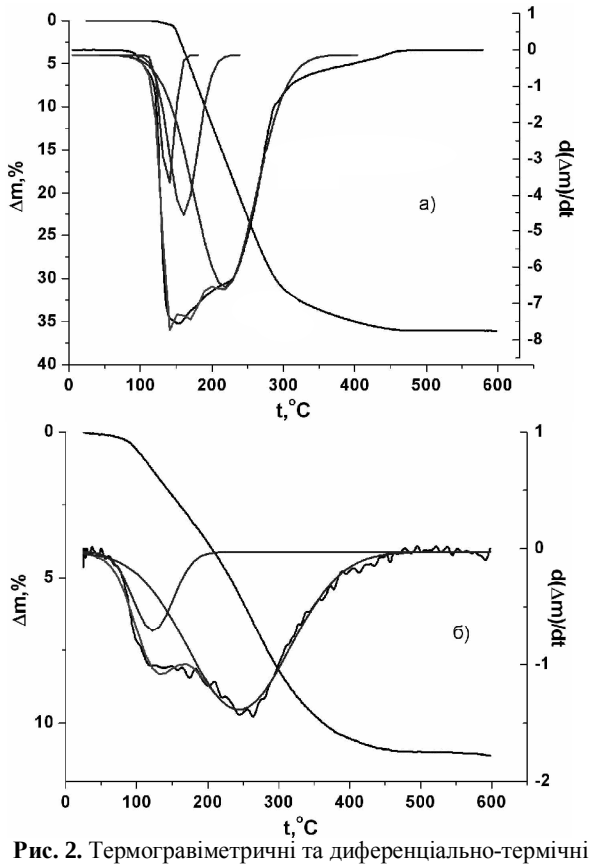

Рис. 2. Термогравіметричні та диференціально-термічні залежності, отримані для вихідного (а) та попередньо відпаленого при 200°C (б) прекурсора.

з результатом, отриманим експериментально. Близький хід дегідратаційних процесів $FeF_3 \cdot 3H_2O$ спостерігався авторами [6].

Месбауерівський спектр вихідного прекурсору не передбачає присутності в матеріалі інших залізовмісних фаз, окрім виявлених рентгеноструктурним методом. Спектр являє собою парамагнітний дублет з незначною асиметрією, який є суперпозицією двох парціальних компонент з близькими значеннями ізомерного зсуву (0,69-0,70 мм/с), проте відмінними значеннями квадрупольного розщеплення – 0,59 та 0,75 мм/с (рис.3,а).

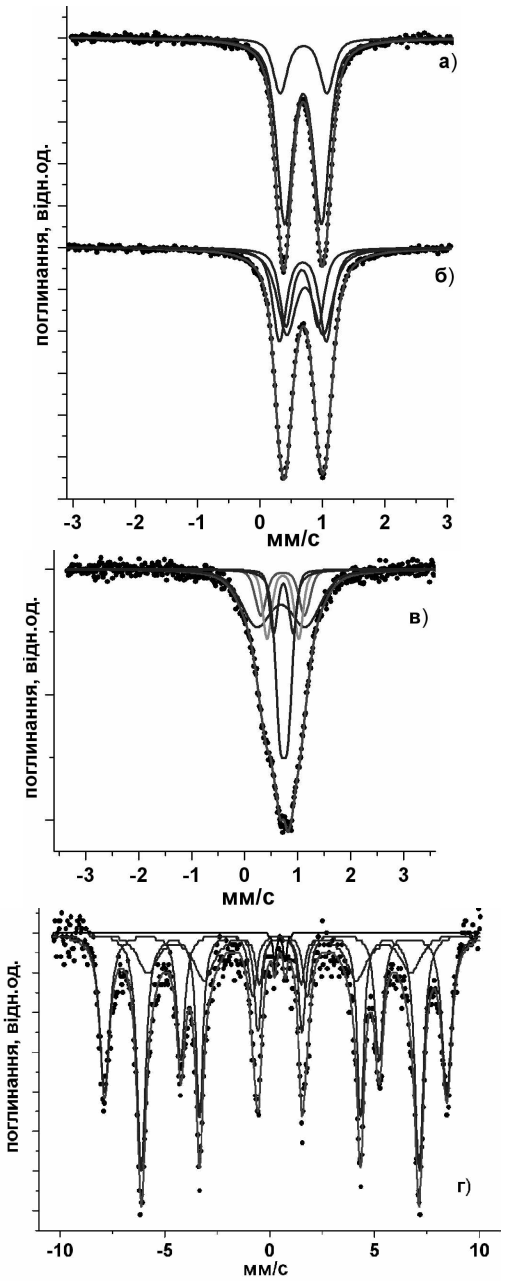

Рис. 3. Месбауерівські спектри вихідного прекурсора (а) та матеріалів, отриманих при його відпалі при 200 (б), 300 (в) та 500 (г) °С.

Відносна інтегральна інтенсивність цих компонент становить відповідно 79 та 21% і вони однозначно відповідають резонансному поглинанню γ-квантів ядрами заліза в β-$FeF_3 \cdot 3H_2O$ та FeF_3 (НР). Отримані значення параметрів парціальних компонент відповідають результатам роботи [7]. У спектрі матеріалу, отриманого попереднім прожарюванням прекурсора при 200°С, виділено три складових, які відповідають рентгенокристалічним фазам β-$FeF_3 \cdot 3H_2O$, FeF_3(НР) та $FeF_3 \cdot 0{,}33H_2O$ (рис.3, б). В спектрі матеріалу, отриманого відпалом вихідного прекурсора при 300°С (рис.3, в) виявлено парціальну дублетну складову з квадрупольним розщепленням рівним 0,15 мм/с, якій можна поставити у відповідність рентгеноаморфні включення фази FeF_3 з структурою пірохлору, кубічної сингонії, гексоктаедричного виду (таб.1).

Таблиця 1

Параметри парціальних компонент месбауерівських спектрів вихідного прекурсора та матеріалів, отриманих його відпалом при 200, 300 та 500°С

Зразок	*фаза*	d_s, *мм/с*	D_s, *мм/с*	*w*, *мм/с*	$H_{еф}$, *кЕ*	*S*, *%*
Вихідний	β-$FeF_3 \cdot 3H_2O$	0,69	0,59	0,30	–	78,8
	FeF_3 (НТ)	0,70	0,75	0,27	–	21,2
Після відпалу при 200°С	β-$FeF_3 \cdot 3H_2O$	0,67	0,52	0,30	–	25,7
	β-$FeF_3 \cdot 0{,}33H_2O$	0,72	0,59	0,36	–	41,0
	FeF_3(НТ)	0,68	0,75	0,26	–	33,3
Після відпалу при 300°С	$FeF_3 \cdot 0{,}33H_2O$	0,69	0,92	0,69	–	36,0
		0,72	0,83	0,2.5	–	11,1
		0,72	0,61	0,20	–	13,6
		0,73	0,37	0,18	–	10,8
	FeF_3 (куб)·	0,74	0,15	0,21	–	28,5
Після відпалу при 500°С	α-Fe_2O_3	0,39	-0,21	0,55	507	33,7
	FeF_3	0,48	-0,05	1,13	390	22,1
		0,51	0,01	0,49	411	43,1
	Fe^{2+}	0,49	0,50	0,18	–	1,0

Вперше сполуку такого типу було синтезовано авторами [8] методом топотактичного окислення $NH_4Fe_2F_6$. Хоча за дифрактометричними даними отриманий відпалом при 500°С матеріал є монофазним ромбоедричним FeF_3 з типом кристалічного впорядкування, характерним для вольфрамової бронзи, за даними месбауерівської спектроскопії (рис.3, г) ця система містить рентгеноаморфну компоненту – гематит α-Fe_2O_3 (в неї входять близько третини атомів заліза) . Окрім цього в матеріалі зафіксовано сліди Fe^{2+}, присутність якого, очевидно, зумовлена порушеннями надобмінної взаємодії внаслідок дефектності кристалічної структури. В сполуці FeF_3 іони заліза тривалентні, ймовірность заповнення як t_{2g}, так і e_g- орбіталей рівні і магнітну структуру матеріалу визначає антиферомагнітна взаємодія з вираженим спіральним характером.

Матеріал, відпалений при 200°С, застосовувався в якості прекурсора при сонохімічному синтезі. Приготований в оцтовій кислоті колоїд піддавався ультразвуковій обробці протягом 1 год при температурі 80°С з випаровуванням, після чого гель просушувався при температурі 70-80°С (зразок S1). Основною фазою цього матеріалу є $Fe_2F_5{\cdot}7H_2O$ (рис.4, а). Аналогічний результат отримувався при ультразвуковій обробці суспензії, в склад якої додатково вводилося 10 мас.% ацителенової сажі та поверхнево активна речовина (рис.4, б) (зразок S2).

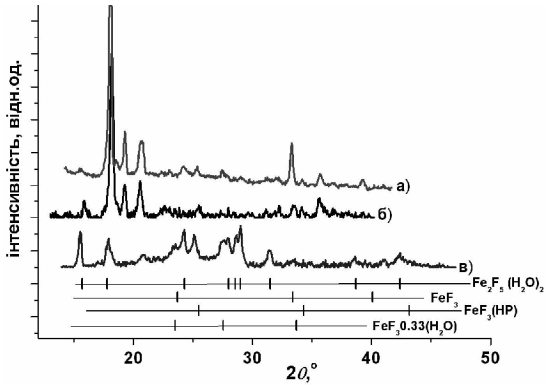

Рис. 4. Дифрактограми систем, синтезованих сонохімічним методом : S1 (а), S2 (б), S3(в).

В результаті витримки отриманого матеріалу при 150°С протягом 1 год (зразок S3) його кристалічна структура повністю змінюється (рис.4, в), домінуючою стає фаза $Fe_2F_5{\cdot}H_2O_2$, вміст якої становить 75-80%. Окрім неї зафіксовано наявність фаз $FeF_3 \cdot 0{,}33H_2O$ та FeF_3. Часткова дегідратація $Fe_2F_5\,7H_2O$ з формуванням $Fe_2F_5{\cdot}H_2O_2$ при 100°С фіксувалася авторами [9]. Хід дегідратаційного процесу описується наступним чином: $Fe_2F_5{\cdot}7H_2O \equiv$ $\equiv[Fe(H_2O)_6]^{2+}[FeF_5(H_2O)]^{2-} \leftrightarrow Fe^{2+}Fe^{3+}F_5{\cdot}2H_2O + 5H_2O$.

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

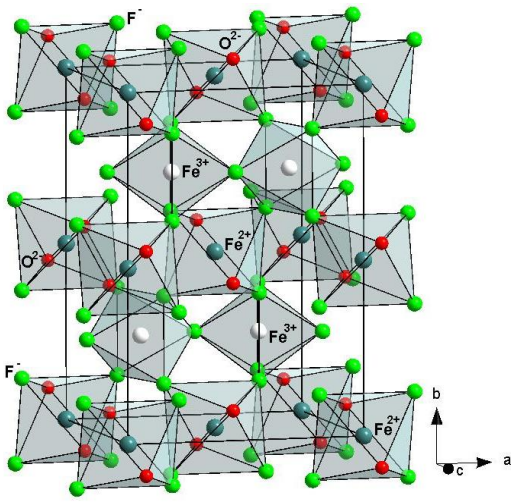

Рис. 5. Кристалічна структура $Fe_2F_5{\cdot}2H_2O$.

Кристалічна структура $Fe_2F_5{\cdot}2H_2O$ складається з шарів октаедрів, сформованих з іонів кисню, фтору, в центрі яких знаходяться іони заліза, причому спостерігається пошарове розміщення дво- та тривалентного заліза (рис.5).

При температурі нижчій 48 К матеріал характеризується феромагнітним впорядкуванням в результаті спінової компенсації іонів заліза різної валентності. Вище цієї температури месбауерівський спектр являє собою суперпозицію кількох дублетних компонент (таб.2, рис.6, б). В нашому випадку дві компоненти, зі значеннями квадрупольного розщеплення більшим 2 мм/с можна однозначно поставити у відповідність з іонами Fe^{2+} локалізованих у двох кристалічнонееквівалентних позиціях гратки. Інші дві компоненти відповідають двом типам магнітонееквівалентних іонів Fe^{3+}. Співвідношення відносного вмісту Fe^{2+}/Fe^{3+} для S3 становить 0,92, тоді як для матеріалу S1 цей параметр становить 1,83. Для цієї системи месбауерівський спектр містить тільки одну компоненту, яка відповідає фазі з Fe^3.

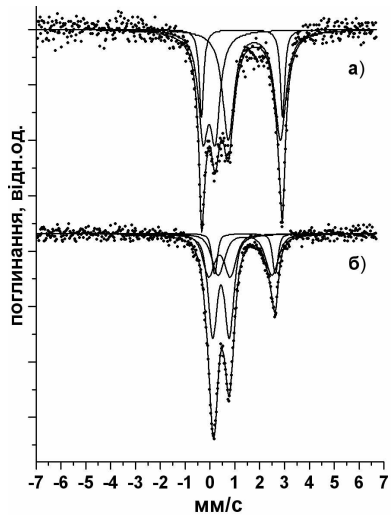

Рис. 6. Месбауерівські спектри матеріалів S1 (а) та S3(б).

Таблиця 2

Параметри компонент месбауерівських спектрів матеріалів, отриманих сонохімічним методом

Зразок	*фаза*	d_s, *мм/с*	D_s, *мм/с*	*w*, *мм/с*	*S*, *%*
S1	$Fe_2F_5{\cdot}7(H_2O)$	1,79	2,10	0,55	44,7
		0	0,48	0,46	35,3
		1,29	3,27	0,21	20,0
S3	$Fe_2F_5{\cdot}2(H_2O)$	1,41	2,16	0,61	25,3
		1,41	2,44	0,26	22,7
		0,44	0,67	0,43	24,5
		0,38	0,86	0,57	27,5

Перспективність застосування $F_2F_5{\cdot}2H_2O$ в якості катодного матеріалу ЛІДС обумовлюється кристалохімічними особливостями його структури

та наявністю перколяційної складової електропровідності.

Матеріал S3 з розчином зв'язуючого компонента (полівініліденфторид) гомогенізувався до пастоподібного стану та використовувався для виготов.лення катоду модельного ЛІДС. Компонування макету проводилося в атмосфері осушеного аргону.

На розрядній кривій спостерігаються два окремих етапи процесу розряду, перехід між якими очевидно відповідає структурно-фазовим змінам катодного матеріалу, ініційованим впровадженням іонів Li^+ (рис.7).

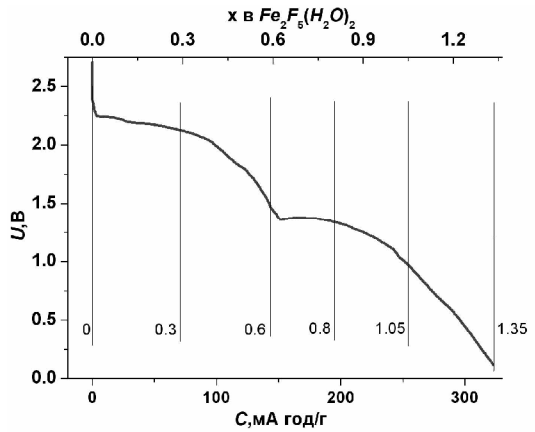

Рис. 7. Розрядна крива ЛІДС з катодом на основі матеріалу S3.

Висновки про перебіг розряду можна зробити на основі аналізу змін магнітної мікроструктури ка-

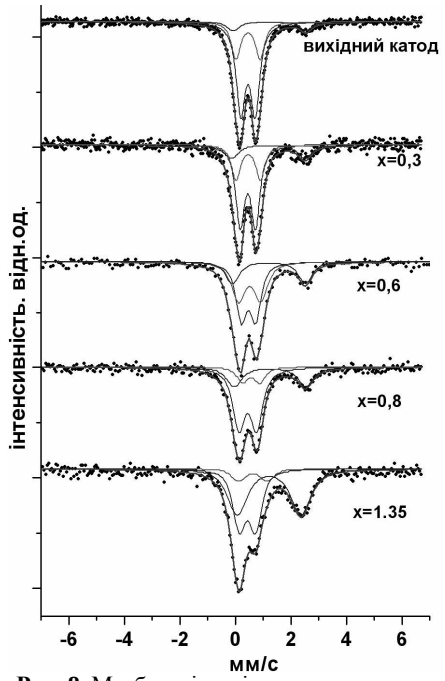

Рис. 8. Месбауерівські спектри катоду на основі матеріалу S3, отримані при різних значеннях ступеня впровадження іонів Li^+.

тодного матеріалу при різному вмісті інтеркальованих іонів Li^+. Значення ступенів впровадження x (кількість молів інтеркальованих Li^+ в перерахунку на 1 моль $F_2F_5{\cdot}2H_2O$), при яких було отримано месбауерівські спектри катоду рівні, відповідно, 0, 0,3; 0,6; 0,8 та 1,35 (рис. 8, таб.3).

Таблиця 3

Параметри компонент месбауерівських спектрів: вихідного катоду, x=0,3; x=0,6; x=0,8; x=1,35.

	Компонента	d_s, *мм/с*	D_s, *мм/с*	*S*, *%*	*w*, *мм/с*
Катод після контакту з електролітом	D_1	1,23	2,62	9,0	0,52
	D_2	0,45	0,52	64,4	0,39
	D_3	0,46	0,87	26,6	0,39
x=0,3	D_1	0,45	0,55	58,4	0,38
	D_2	1,19	2,64	15,6	0,59
	D_3	0,46	0,88	26,0	0,39
x=0,6	D_1	0,22	0,29	45,1	0,24
	D_2	0,71	1,37	21,3	0,34
	D_3	0,21	0,61	33,6	0,32
x=0,8	D_1	0,51	0,75	26,1	0,68
	D_2	1,21	2,62	24,2	0,66
	D_3	0,46	0,59	49,7	0,47
x=1,35	D_1	0,45	0,58	41,1	0,53
	D_2	1,20	2,31	47,3	0,85
	D_3	0,65	1,16	11,6	0,67

Для катодного матеріалу після контакту з електролітом відносний вміст Fe^{2+} зменшується до 9 %, що можна інтерпретувати наступним чином. Сіль $LiBF_4$ сольватує в розчині γ-бутирилактону (ГБЛ) з утворенням комплексів $[Li(ГБЛ)_2]^+$ чи $[Li(ГБЛ)_3]^+$, де ГБЛ- молекула $C_4H_6O_2$. При формуванні границі розділу катод / електроліт стає можливим як перехід електрона в електроліт з нейтралізацією таких комплексів, так і зворотній процес з встановлення динамічної рівноваги. Виявлено, що

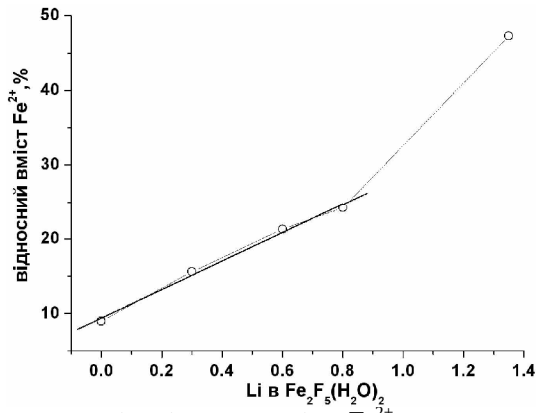

Рис. 9. Зміни відносного вмісту Fe^{2+} в катодному матеріалі із ростом ступеня впровадження Li^+.

вміст Fe^{2+} лінійно зростає з ростом ступеня впро-

вадження x до його значення 0,8, після чого характер залежності змінюється (рис.9).

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

Висновки

Проаналізовано процес дегідратації $FeF_3 \cdot 3H_2O$ та досліджено кристалічну і магнітну мікроструктури матеріалів, що утворюються під час даного процесу. Визначено технологічні умови отримання безводного FeF_3.

Розроблено та апробовано методику сонохімічного синтезу $Fe_2F_5 \cdot 7H_2O$ та $Fe_2F_5 \cdot 2H_2O$.

Вперше застосовано $Fe_2F_5 \cdot 2H_2O$ в якості основи катодної композиції літієвих джерел струму. Вперше проаналізовано зміни магнітної мікроструктури $Fe_2F_5 \cdot 2H_2O$ при інтеркаляції іонів $Li+$. Встановлено, що зарядова компенсація в катодному матеріалі відбувається з відновленням частини іонів заліза Fe^{3+} до Fe^{2+}.

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

Коцюбинський В.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Мокляк В.В. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна;
Колковський П.І. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Челядин В.Л. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Груб'як А.Б. – магістрант фізико-технічного факультету;
Вишиванюк М.В. – кандидат економічних наук, доцент;
Юр'єв С.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;
Аль-Саєді Абдул Халек Заміл – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

[1] G. Teufer. The crystal structure of beta iron(III) trifluoride trihydrate, beta-$FeF_3(H_2O)_3$ // Acta Crystallographica, **17**, pp. 1480-1480 (1964).

[2] H. Sowa, H. Ahsbahs. Pressure-induced octahedron strain in VF_3-type compounds // Acta Crystallographica B, **55**, pp. 578-584 (1998).

[3] M. le Blanc; G. Ferey; P. Chevalier; Y. Calage; R. de Pape. Hexagonal tungsten bronze-type Fe(III) fluoride: $(H_2O)0.33FeF_3$. Crystal structure, magnetic properties, dehydration to a new form of iron trifluoride // Journal of Solid State Chemistry, **47**, pp. 53-58 (1983).

[4] M. Leblanc; J. Pannetier; G. Ferey; R. de Pape. Single crystal refinement of the structure of rhombohedral FeF_3 //Phase Transition, **38**, pp. 127-220 (1992).

[5] E.N. Maslen, V.A. Strel'tsov, N.R. Strel'tsova, N. Ishizawa. Synchrotron X-ray study of the electron density in alpha Fe_2O_3 // Acta Crystallographica B, **50**, pp. 435-441 (1994).

[6] S.S. Berdonosov, V.Ya. Lebedev, D.G. Berdonosova, M.A. Prokofiev, I.V. Znamenskaya, I.V. Melikhov, B.I. Kharisov, U. Ortiz Méndez, O.V. Kharissova. Influence of m icrowave treatment on the dehydration of crystallohydrates of iron, cobalt and nickel flourides // Journal of Microwave Power & Electromagnetic Energy, **42**(2), pp. 42-2-15 – 42-2-20 (2008).

[7] I. Dizsi P.J.Ouseph, P.M. Thomas. Mossbauer and thermoanalytical studies of ferric fluoride hydrates // J. Inorg, Nucl. Chem., **36**, pp. 833-836 (1974).

[8] Y. Calage, M. Zemirli, J.M. Greneche, F.Varret, R. de Pape, G.Ferey. Mossbauer study of the new pyrochlore form of FeF_3 // Journal of Solid State Chemistry, **69**, pp. 197-201 (1987).

[9] D. Gallie, R.H. Vogel and B.J. Evans. ^{57}Fe Mossssbauer investigation of local structures in mixed-valence Fe_2F_5 $7(H_2O)$ and its aqueous oxidation products α and β-FeF_3 $3H_2O$ // Journal De Physique C, **41**, pp. C_I-289 - C_I-290 (1980).

V.O. Kotsyubynsky[1], V.V. Mokliak[2], P.I. Kolkovskyy[1], V.L. Chelyadyn[1], A.B. Grubiak[1], V.M. Vyshyvanyuk[1], S.O. Yuriev[1], Al-Saedi Abdul Halek Zamil[1]

Hydrated Iron Fluorides: Synthesis, Magnetic Microstructure and Its Changes After Lithium Intercalation

[1]Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, v_kotsuybynsky@mail.ru
[2]Institute for Metal Physics of G.V. Kurdyumov, N.A.S. Ukraine, Kyiv, Ukraine
[3]Lviv Polytechnic National University, Str. 12, Stepan Bandera, Lviv

Paper deals with the experimental study of the main aspects of iron flodire synthesis by $FeF_3 \cdot 3H_2O$ dehydratation and by sonochemical method. Analysis of magnetic and crystal microstructures of obtained materials was carried out. For the first time $Fe_2F_5 \cdot 2H_2O$ material was tested as the cathode composition base of lithium power sources and changes of its magnetic microstructure after Li^+ ions intercalation was studied. Mechanisms of charge compensation in cathode material were researched.