

© В.В. Мокляк¹, А.Б. Груб'як¹, А.С. Коверя², О.Ю. Світкіна²

¹ Інститут металофізики ім.Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна

² Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», Дніпро, Україна

СТРУМОТВОРЧІ МЕХАНІЗМИ В ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛАХ СТРУМУ НА ОСНОВІ НАНОКОМПОЗИТІВ FeF₃ / Fe₂O₃

© V. Moklyak¹, A. Hrubciak¹, A. Koveria², O. Svietskina²

¹ G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine

² Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine

MECHANISMS OF ELECTROCHEMICAL ACTIVITY IN LITHIUM POWER SOURCES BASED ON NANOCOMPOSITES OF FeF₃ / Fe₂O₃

Мета. Встановлення закономірностей формування наноструктурованих станів оксидів і фторидів заліза та з'ясування механізмів перебігу електрохімічних струмотворчих реакцій у літійових джерелах струму з катодами на їх основі.

Методика дослідження базується на використанні наступних методик: X-променевої структурно-фазовий аналіз, месбауерівська спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія, диференціально-термічний та термогравіметричний аналіз, адсорбційна порометрія, циклічна вольтамперометрія, хронопотенціометрія, імпедансна спектроскопія. Для математичної обробки, моделювання та інтерпретації результатів експерименту застосовувалось програмне забезпечення: Univem MS 7.01, FullProf, PowderCell 2.4, FindIt 1.3.3, Diamond 3.2i, ZView-2, FRA-2.

Результати дослідження. Отримані результати досліджень полягають у визначенні закономірності формування наноструктурованих станів оксидів і фторидів заліза та розкритті механізмів перебігу електрохімічних струмотворчих реакцій у літійових 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 літійових джерел струму.

Наукова новизна. В роботі встановлено, що фаза гематиту в складі наноконкомпозитів FeF₃ / α-Fe₂O₃ при невеликих значеннях ступеня впровадження іонів літію ($x \leq 1$ 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.

Практичне значення. Встановлені механізми формування наноструктурованих станів оксидів і фторидів заліза та взаємозв'язки між умовами отримання і властивостями кінцевих продуктів є науковим підґрунтям для подальшої розробки технологічних схем синтезу широкого спектру сполук перехідних 3d-металів в наноструктурованому стані. Отримані результати можуть бути використані в галузі електрохімічної енергетики для створення промислових прототипів джерел живлення та для подальшої оптимізації функціональних властивостей фторидів заліза.

Ключові слова: оксид заліза, трифторид заліза, наноструктурований стан, наноконкомпозит, літійове джерело струму, електрохімія, фарадеївський процес.

Вступ. На даний час ведуться широкомасштабні дослідження в сфері синтезу наноструктурованих фторидів заліза з метою оцінки ефективності їх застосування при побудові літєвих джерел струму (ЛДС). Максимальна теоретична питома ємність для безводних форм FeF_3 складає $712 \text{ А} \cdot \text{год}/\text{кг}$ [1]. 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. Нез'ясованими залишаються питання збереження та однорідності фазового складу матеріалу при переході системи в нанодисперсний стан внаслідок можливості перебігу оборотних фазових переходів «безводна форма – кристалогідрат». Також відкритими залишаються питання структурної стабільності відповідних катодних композицій ЛДС в ході струмотворчих реакцій та впливу домішкової фази гематиту, утворення якої є високо ймовірним на етапах синтезу внаслідок пірогідролізу, на енергоємнісні параметри ЛДС. Таким чином, проблематика дослідження струмотворчих механізмів в електрохімічних системах на основі наноконкомпозитів $\text{FeF}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ є актуальною та важливою з огляду на оцінку енергоефективності функціонування відповідних ЛДС за умови суттєвого зниження собівартості отримання кінцевого продукту.

Методика дослідження. Структурно-фазові дослідження (ХСФА) проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-3.0 у випромінюванні мідного аноду. Термогравіметричний аналіз (ТГ) здійснено із застосуванням термічного аналізатора STA 499 F3 JUPITER в потоці аргону ($0,4 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$) при швидкості зміни температури $5^\circ\text{C}/\text{хв}$. Месбауерівські дослідження (МС) виконано з використанням спектрометра MS-1104Em (Co^{57}) (калібровка відносно $\alpha\text{-Fe}$). Морфологічні характеристики визначали методом ізотермічної адсорбції азоту (сорбометр Quantachrome Autosorb Nova 2200e) та скануючої електронної мікроскопії (SEM). Обладнання для дослідження електрохімічних процесів – універсальна заряд-розрядна система TIONiT P2.00-xx, імпедансний спектрометр AUTOLAB12+FRA-2.

Синтез наноконкомпозитів $\text{FeF}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$. Як вихідний матеріал для отримання безводного фториду заліза застосовувався кристалогідрат $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ч), який згідно попередніх структурних досліджень являє собою β -форму цієї фази із модифікованим кристалографічним базисом [2, 3]. Результати попереднього ТГ аналізу в діапазоні температур $20\text{-}600^\circ\text{C}$ (рис. 1) свідчать, що при дегідратації вихідного кристалогідрату на повітрі фазовий перехід $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ завершується за температури 150°C з формуванням багатофазного композиту: $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (68%); НТВ-FeF_3 (7%); $r\text{-FeF}_3$ (25%). Екзоэффект в околі 330°C є визначальним фактором при застосуванні кисневмісної атмосфери, що зумовлює повні фазові переходи при досягненні 350°C відповідно $r\text{-FeF}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3$ з наступним нарощуванням вмісту фази

гематиту при подальшому підвищенні температури внаслідок фазової трансформації $HTB\text{-FeF}_3 \rightarrow r\text{-FeF}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При цьому, відпал кристалогідрату $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в діапазоні $100\text{-}150^\circ\text{C}$ призводить до диспергування матеріалу (від 53 нм до 38 нм) внаслідок розшаровування кристалітів вздовж кристалографічної осі $[001]$ по сімейству площин (110) внаслідок видалення молекул структурної води із позицій (2b).

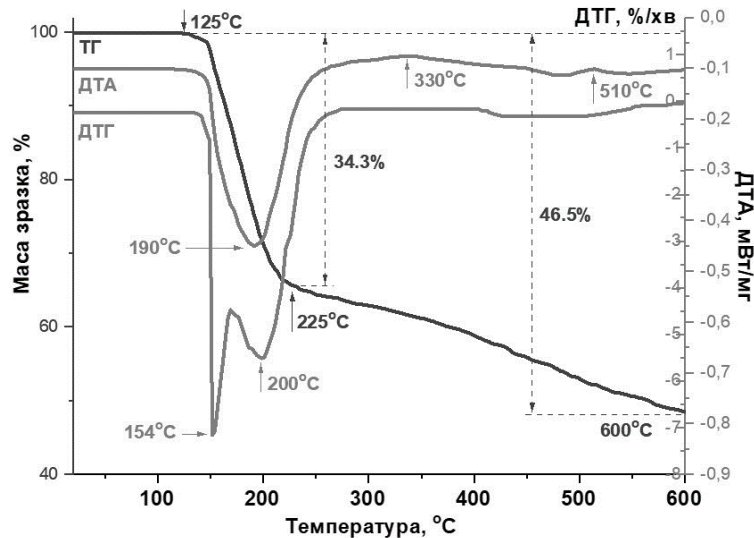


Рис. 1. Термогравіметричний аналіз дегідратації $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Згідно результатів ХСФА аналізу та МС спектроскопії (рис. 2, а, б) до складу кінцевого продукту ($FK600$) при досягненні температури 600°C входять фази $r\text{-FeF}_3$ та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Характеристичні параметри відповідних зеєманівських секстетів (рис. 2, б) становлять $I_S = 0,47\text{ мм/с}$, $Q_S = -0,01\text{ мм/с}$, $H_{\text{эф}} = 410\text{ кЕ}$ та $I_S = 0,36\text{ мм/с}$, $Q_S = -0,21\text{ мм/с}$, $H_{\text{эф}} = 511\text{ кЕ}$, а їх вміст відповідно складає 40 та 60% . Середні розміри ОКР для фаз $r\text{-FeF}_3$ та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ оцінені за допомогою побудови Вільямсона-Хола є близькими і становлять $\approx 32\text{ нм}$. СЕМ зображення нанокompозиту $r\text{-FeF}_3 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ вказують на наявність типово різних областей, що відповідають фазам $r\text{-FeF}_3$ (рис. 2, в) та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 2, г). Для $r\text{-FeF}_3$ характерним є формування макропористої структури в результаті невпорядкованого об'єднання сферичних наночастинок розмірами $30\text{-}50\text{ нм}$. Агломерати гематиту являють собою щільні утворення, основним структурним елементом яких є пластинчасті наночастинок квасолеподібної форми з лінійними розмірами $35 \times 100\text{ нм}$. Макропористі утворення фази $r\text{-FeF}_3$ розміщені у вигляді своєрідної «шуби» на поверхні щільних агломератів гематиту, що дозволяє стверджувати про більш інтенсивний характер перебігу реакції пірогідролізу із утворенням гематиту в глибинних областях макроблоків внаслідок утрудненого транспорту молекул структурної води на їх поверхню. Величина питомої площі поверхні композиту становить $S_{\text{пит}} = 28\text{ м}^2/\text{г}$.

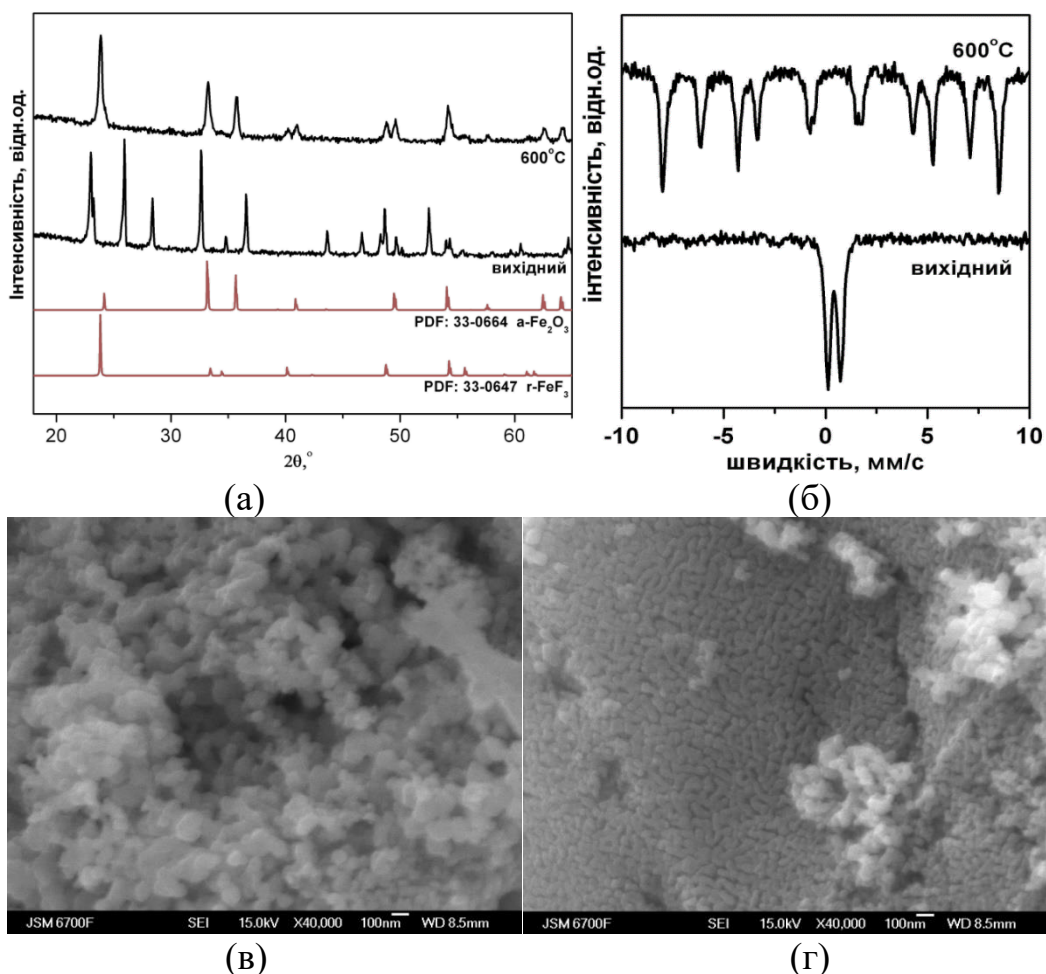


Рис. 2. Дифрактограма (а), МС спектр (б) та СЕМ зображення нанокompозиту *FK600*, відповідно $r\text{-FeF}_3$ – (в) та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – (г)

Результати електрохімічних досліджень та їх обговорення. Дослідження проводились в двохелектродних макетах ЛДС. Склад катодної суміші: нанокompозит $r\text{-FeF}_3 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (75-85 %), PVDF (5-10 %), ацетиленова сажа (10-15 %). Електроліт – 1М розчин LiBF_4 в γ -бутиролактоні. Згідно результатів проведеної циклічної вольтамперометрії (ЦВА) в потенціальному діапазоні 4,5-1,8 В з швидкостями розгортки потенціалів від 1 мВ/с до 20 мВ/с (50 циклів, рис. 3, а) для зразка *FK600* характерним є уширення основних окисно-відновних піків (катодний – 2,29 В, анодний – 3,47 В) та наявність додаткових осциляцій, зокрема на катодній вітці в околі 2,83 В. Даний факт пов'язаний із композитною природою цього матеріалу, внаслідок чого окисно-відновні піки формуються як суперпозиція парціальних складових від фаз $r\text{-FeF}_3$ та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з близькими по значенню характеристичними часовими сталими на анодній вітці. При цьому, наявність вкладу фази гематиту (60%) в нанокompозиті *FK600* призводить до зсуву характерного потенціалу анодного піку для безводного трифториду заліза ромбодричної модифікації в область нижчих значень від 4,12 В до 3,47 В. Це зумовлено порівняно нижчими значеннями напруги відкритого кола для оксидів заліза по відношенню до фторидів заліза. Незначна трансформація вигляду ЦВА кривих нанокompозиту *FK600* протягом 50 циклів (рис. 3, а) із загальною тенденцією до

зменшення інтенсивності піків вказує на можливу деградацію та виснаження цих катодних матеріалів. Це, очевидно, пов'язано із значним впливом поляризаційних ефектів на інтеркаляційні процеси в ЛДС, на що вказує досить високе зафіксоване значення потенціального інтервалу $\Delta E \approx 0,64-1,18$ В, як і у випадках описаних в [4] та [5].

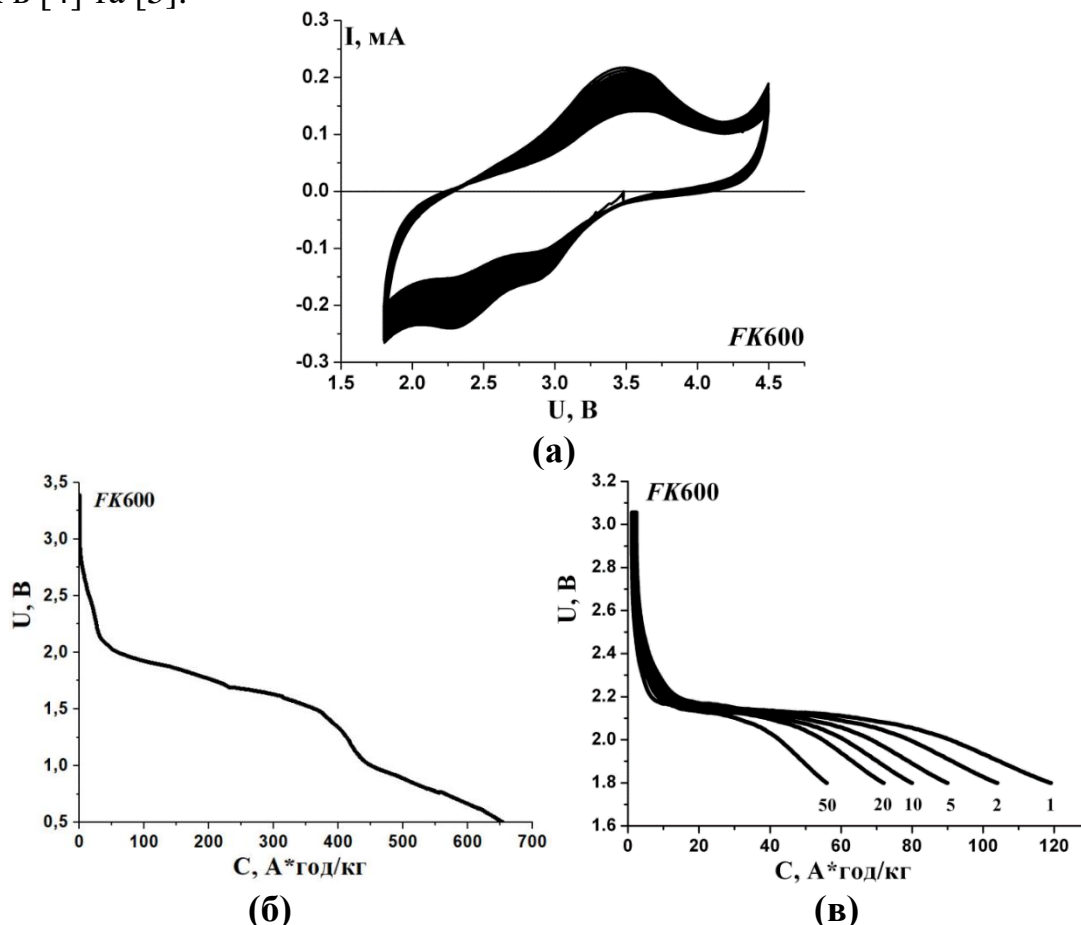


Рис. 3. ЦВА ($V_{\text{скан}} = 4$ мВ/с) (а) та розрядні гальваностатичні криві ЛДС на основі *FK600* (глибокий розряд до 0,5 В (б) і діапазон 4,5-1,8 В (в))

Дослідження гальваностатичного режиму роботи ЛДС на основі наноконкомпозиту *FK600* демонструє класичний двостадійний струмотворчий механізм для фторидів металів з перебігом реакції інтеркаляції іонів Li^+ в структуру матеріалу при потенціалах в околі 2 В та реакції конверсії для потенціалів < 2 В при глибокому розряді до 0,5 В (див. рис. 3, б), запропонований авторами [6, 7]. Однак, в нашому випадку характерним є зниження типових для трифторидів заліза значень потенціалу формування інтеркаляційного плато на першій стадії розряду внаслідок наявності фази $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Одночасно це зумовлює формування додаткових інтеркаляційних плато в околі 1,7 В для зразка *FK600*, що найбільш ймовірно відповідає інтеркаляційному впровадженню іонів літію в структуру гематиту за умови перебігу паралельної реакції конверсії для фази $r\text{-FeF}_3$ [8, 9]. Це повністю узгоджується із наявними додатковими струмовими піками на відповідних катодних вітках ЦВА цих зразків і пов'язано із типово нижчим характерним потенці-

алом розрядного плато для чистої фази гематиту, який становить 1,5 В. Досягнуте значення максимальної питомої ємності при розряді до 0,5 В для зразка *FK600* відповідно становить 650 А·год/кг.

Результати гальваностатичного циклювання ЛДС на основі *FK600* в діапазоні 4,5-1,8 В (див. рис. 3, в) демонструють максимальну початкову питому ємність розряду на рівні 120 А·год/кг. В даному випадку діапазон потенціалів > 2,2 В відповідає сорбційним процесам, після чого має місце інтеркаляційне впровадження в околі 2,2-2,1 В і початок реакції конверсії до 1,8 В. Хід розрядних кривих повністю узгоджуються із тенденціями виявленими при потенціодинамічному циклюванні щодо залежності величини потенціалів відповідних інтеркаляційних плато від процентного вмісту фази α -Fe₂O₃. Типово нижчий характерний потенціал інтеркаляційного струмоутворення 1,5 В для фази гематиту виступає визначальним фактором для формування відповідної величини у випадку композитного матеріалу. На протязі 50 циклів також зафіксовано скорочення довжини інтеркаляційного плато при збереженні загального ходу розрядних кривих, що відповідає зменшенню величини питомої ємності розряду до 58 А·год/кг.

Результати ХСФА аналізу катодів на основі зразків *FK600* свідчать про структурну стабільність фази гематиту в усьому застосованому діапазоні циклювання 4,5-1,8 В протягом досліджуваних 10 циклів (рис. 4, а). При цьому не спостерігається жодного видимого уширення ліній основних рефлексів цієї фази, яке б вказувало про електрохімічно стимульовану дифузію іонів літію в її структуру, що свідчить на користь пасивної участі фази гематиту в інтеркаляційних процесах та відводить їй роль структурностабілізуючого агента. Водночас, фаза *r*-FeF₃, згідно ХСФА аналізу, зазнає значної аморфізації вже при першому розряді до 1,8 В. Це також підтверджується результатами МС спектроскопії цього катоду, які свідчать про розвпорядкування магнітної структури фази *r*-FeF₃ внаслідок диспергування при інтеркаляції (рис. 4, б). 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 МС 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. Фаза гематиту при цьому залишається незмінною, що підтверджує її роль стабілізатора структури нанокомпозиту. Однак, МС 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. Це проявляється як зменшення інтегральної інтенсивності відповідного зееманівського секстету та формування дублетної компоненти, яка відповідає зміні зарядового стану до +2 при розряді ЛДС, а при заряді відповідно спостерігається відновлення магнітного впорядкування характерного для гематиту.

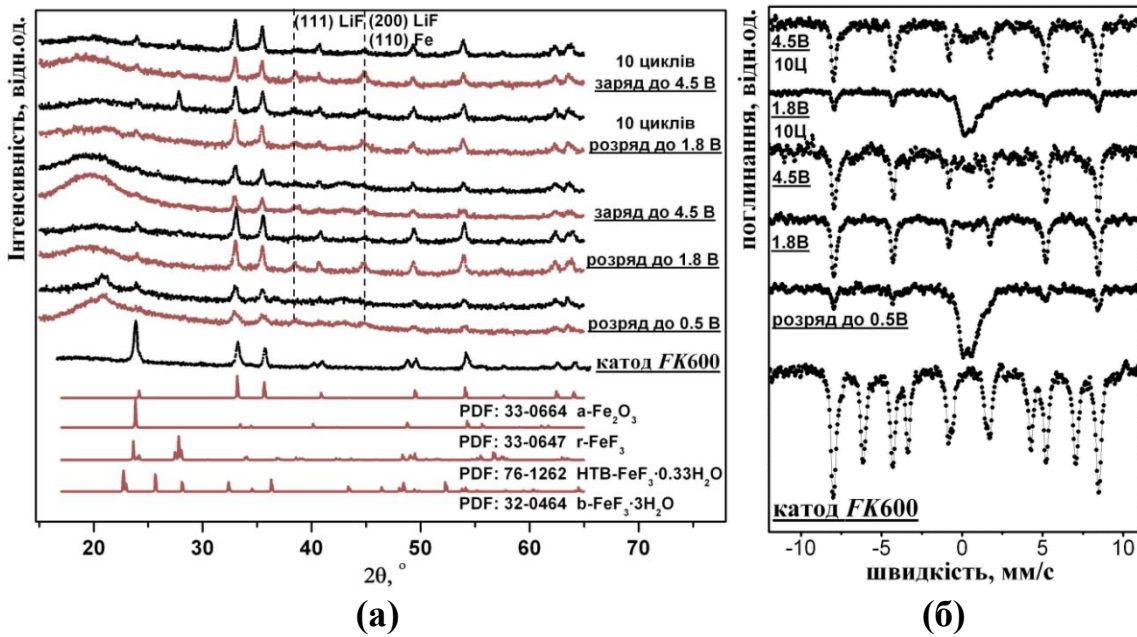


Рис. 4. Дифрактограми (а) та МС спектри (б) катодів ЛДС *FK600* на різних етапах інтеркаляції – деінтеркаляції іонів літію (червона лінія, знизу – інтеркальована сторона, чорна лінія, зверху – сторона контакту).

При глибокому розряді також встановлено активну участь цієї фази в струмотворчих процесах, на що вказують зафіксована як на дифрактограмі так і на відповідному МС спектрі аморфізація фази гематиту та характерна для зміни зарядового стану із +3 до +2 дублетна компонента. Отримані результати свідчать, що основною причиною втрати питомої ємності ЛДС є залишкова аморфізація базових фаз нанокompозиту при циклюванні. Внаслідок цього суттєво знижується ефективність іонного транспорту і, відповідно, не забезпечується повнота перебігу електрохімічних реакцій.

Аналіз низькочастотних прямолінійних ділянок діаграм Найквіста (залежність $Z'(\omega^{-1/2})$), отриманих поєднанням методів гальваностатичного титрування та імпедансної спектроскопії, дозволив розрахувати значення відповідних коефіцієнтів дифузії літію при різних ступенях впровадження x в композитну систему (рис. 5).

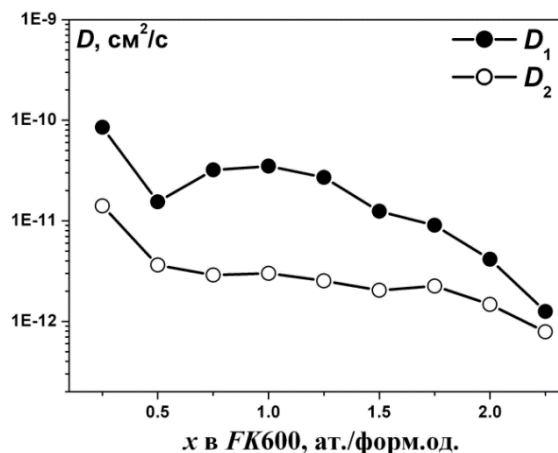


Рис. 5. Залежність коефіцієнтів дифузії іонів Li^+ в катодах на основі нанокompозиту *FK600* від ступеня їх впровадження x

Фіксуються два кінетичні процеси з відмінною динамікою зміни коефіцієнтів дифузії, що відповідає інтеркаляційному впровадженню в структуру фаз $r\text{-FeF}_3$ та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Плавний хід кривої D_2 з наявним широким плато при $x \leq 1,75$ ат./форм.од., яка відповідає нанокристалітам гематиту, добре узгоджується із результатами ХСФА аналізу і МС спектроскопії інтеркальованих катодів щодо пасивної ролі цієї фази в струмотворчих процесах при невеликих ступенях гостьового навантаження композитної системи. Наявність локального мінімуму для кривої D_1 пояснюється тим, що після швидкої поверхневої сорбції іонів літію на поверхні макроблоків, які є агломератами окремих наночастинок, відбувається руйнування поверхневого шару цих агломератів, що відкриває доступ для одночасної інтеркаляції великої кількості нанокристалітів базової фази. В результаті фіксується локальне зростання коефіцієнта дифузії D_1 та його наступне зменшення з поступовим вирівнюванням значень коефіцієнтів дифузії D_1 і D_2 для обидвох фаз в результаті інтеркаляційно-індукованої аморфізації наноконкомпозиту.

Висновки. З'ясовано, що при побудові ЛДС на основі наноконкомпозитів $r\text{-FeF}_3 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фаза гематиту є потенціаловизначальною, знижуючи загалом напругу відкритого кола в залежності від її вмісту в композиті та зумовлюючи формування додаткового плато на розрядних кривих в околі 1,7 В. Встановлено пасивну участь цієї фази в струмотворчих процесах при невеликих ступенях гостьового навантаження ($x \leq 1$) композитної системи для початкових циклів розряд / заряд в діапазоні 4,5-1,8 В, що відводить їй роль структурностабілізуючого агента. При глибокому розряді до 0,5 В, а також при збільшенні кількості циклів розряд / заряд зафіксовано поступове залучення фази гематиту в інтеркаляційних процесах з наступною аморфізацією її структури і характерною зміною ступеня окислення іонів заліза із +3 до +2. Основною причиною втрати питомої ємності ЛДС на основі наноконкомпозитів $r\text{-FeF}_3 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ є залишкова аморфізація базових фаз при циклюванні, внаслідок чого суттєво знижується ефективність іонного транспорту і, відповідно, не забезпечується повнота перебігу оборотних електрохімічних реакцій.

Перелік посилань

1. Li, T., Li, L., Cao, Y. L., Ai, X. P., & Yang, H. X. (2010). Reversible three-electron redox behaviors of FeF_3 nanocrystals as high-capacity cathode-active materials for Li-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(7), 3190-3195.
<https://doi.org/10.1021/jp908741d>
2. Мокляк, В. В., Коцюбинський, В. О., Колковський, П. І., Груб'як, А. Б., & Збіглей, Л. З. (2015). Термоіндукований розклад гідратованого трифториду заліза в потоці аргону. *Металлофізика и новейшие технологии*, 37 (3), 355-365.
<https://doi.org/10.15407/mfint.37.03.0355>
3. Nénert, G., Fabelo, O., Forsberg, K., Colin, C. V., & Rodríguez-Carvajal, J. (2015). Structural and magnetic properties of the low-dimensional fluoride $\beta\text{-FeF}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}_2\text{O}$. *Dalton Transactions*, 44(31), 14130-14138.
<https://doi.org/10.1039/c5dt02242h>
4. Liu, J., Liu, W., Ji, S., Wan, Y., Gu, M., Yin, H., & Zhou, Y. (2014). Iron Fluoride Hollow Porous Microspheres: Facile Solution-Phase Synthesis and Their Application for Li-Ion Battery Cathodes. *Chemistry—A European Journal*, 20(19), 5815-5820.
<https://doi.org/10.1002/chem.201304713>

5. Ma, D. L., Wang, H. G., Li, Y., Xu, D., Yuan, S., Huang, X. L., Zhang, X. B., & Zhang, Y. (2014). In situ generated FeF₃ in homogeneous iron matrix toward high-performance cathode material for sodium-ion batteries. *Nano Energy*, 10, 295-304.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.004>
6. Badway, F., Pereira, N., Cosandey, F., & Amatucci, G. G. (2003). Carbon-Metal Fluoride Nanocomposites: Structure and Electrochemistry of FeF₃. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(9), A1209-A1218.
<https://doi.org/10.1149/1.1596162>
7. Badway, F., Cosandey, F., Pereira, N., & Amatucci, G. G. (2003). Carbon metal fluoride nanocomposites: High-capacity reversible metal fluoride conversion materials as rechargeable positive electrodes for Li batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(10), A1318-A1327.
<https://doi.org/10.1149/1.1602454>
8. Коцюбинський, В. О., Мокляк, В. В., Колковський, П. І., & Груб'як, А. Б. (2012). Катодний матеріал на основі безводного фториду заліза. *Проблеми електроніки та інфокомунікаційних систем: Матеріали XV відкритої науково-технічної конференції інституту телекомунікації, радіоелектроніки та електронної техніки*, 75;
9. Коцюбинський, В.О., Мокляк, В.В., Колковський, П.І., Груб'як, А.Б., & Ільницький, Р.В. (2012). Катодні матеріали літійових джерел струму на основі дегідратованого фториду заліза. *Modern problems of Condensed Matter: III-th International conference*, 40.

АННОТАЦІЯ

Цель. Установление закономерностей формирования наноструктурированных состояний оксидов и фторидов железа и выяснения механизмов течения электрохимических токообразующих реакций в литиевых источниках тока с катодами на их основе.

Методика исследования базируется на использовании следующих методик: X-лучевой структурно-фазовый анализ, мессбауэровская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, дифференциально-термический и термогравиметрический анализ, адсорбционная порометрия, циклическая вольтамперометрия, хронопотенциометрия, импедансная спектроскопия. Для математической обработки, моделирования и интерпретации результатов эксперимента применялось программное обеспечение: Univem MS 7.01, FullProf, PowderCell 2.4, FindIt 1.3.3, Diamond 3.2и, ZView-2, FRA-2.

Результаты исследования. Определены закономерности формирования наноструктурированных состояний оксидов и фторидов железа и раскрыты механизмы течения электрохимических токообразующих реакций в литиевых источниках тока (ЛИТ) с катодами на их основе. Установлены взаимосвязи между условиями синтеза, структурно-фазовым состоянием и морфологическими характеристиками синтезированных материалов, и эксплуатационными параметрами соответствующих макетов литиевых источников тока.

Научная новизна. В работе установлено, что фаза гематита в составе нанокмозитов FeF₃/α-Fe₂O₃ при небольших значениях степени внедрения ионов лития ($x \leq 1$ ат./форм.ед.) выступает в роли структурностабилизирующего агента и является пассивной в ходе токообразующих процессов в соответствующих ЛИТ. При глубоком разряде до 0,5 В, а также при дальнейшем циклевании зафиксировано ее вовлечение в интеркаляционное токообразование с последующей аморфизацией структуры и изменением степени окисления ионов железа с +3 до +2.

Практическое значение. Установленные механизмы формирования наноструктурированных состояний оксидов и фторидов железа и взаимосвязи между условиями получения и свойствами конечных продуктов являются научным основанием для дальнейшей разработки тех-

нологических схем синтеза широкого спектра соединений переходных 3d-металлов в наноструктурном состоянии. Полученные результаты могут быть использованы в области электрохимической энергетики для создания промышленных прототипов источников питания и для дальнейшей оптимизации функциональных свойств фторидов железа.

Ключевые слова: оксид железа, трифторид железа, наноструктурированное состояние, нанокompозит, литиевый источник тока, электрохимия, фарадеевский процесс.

ABSTRACT

Goal. The regularities of the formation of nanostructured states of iron oxides and fluorides are established. The mechanisms of the flow of electrochemical current-forming reactions in lithium current sources with cathodes based on them have been investigated.

Research methodology is based on the use of the following methods: X-ray analysis, Mössbauer spectroscopy, scanning electron microscopy, differential thermal and thermogravimetric analysis, adsorption porometry, cyclic voltammetry, chronopotentiometry, impedance spectroscopy. For mathematical processing, modeling and interpretation of the experimental results, the following software was used: Univem MS 7.01, FullProf, PowderCell 2.4, FindIt 1.3.3, Diamond 3.2i, ZView-2, FRA-2.

Research results. The pattern of formation of nanostructured states of iron oxides and fluorides have been determined. The mechanisms of flow of electrochemical current-forming reactions in lithium current sources with cathodes based on their were disclosed. Relationships between synthesis conditions, structural-phase state and morphological characteristics of synthesized materials and operational parameters of corresponding models of lithium current sources were established.

Scientific novelty. It is established that the hematite phase α -Fe₂O₃ in nanocomposites FeF₃/Fe₂O₃ acts as a structural stabilizing agent and is passive during structure-forming processes in the corresponding lithium current sources. At deep discharge up to 0.5 V, the phase α -Fe₂O₃ involvement in interstitial structural processes with subsequent amorphization of structures and change of oxidation states of iron ions from +3 to +2 was recorded.

Practical value. The mechanisms of formation of nanostructured states of iron oxides and fluorides and the relationship between the conditions of production and properties were established. The formed final products are the scientific basis for further development of technological schemes for the synthesis of a wide range of compounds of transition metals in the nanostructured state. The obtained results can be used in the field of electrochemical energy to create industrial prototypes of power supplies and to further optimize the functional properties of iron fluorides.

Keywords: iron oxide, iron trifluoride, nanostructured state, nanocomposite, lithium power sources, electrochemistry, Faraday process.