

PACSnumbers: 61.05.Qr, 68.37.Hk, 72.80.Tm, 75.20.Ck, 76.80.+y, 77.22.-d, 81.70.Pg, 82.47.Aa

Структурно-фазові, морфологічні та електрофізичні властивості нанокompatитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0; 0,33; 3$)/C

В. В. Мокляк¹, Б. К. Остафійчук¹, В. О. Коцюбинський²,
Л. З. Збіглей¹, А. Б. Груб'як², П. І. Колковський²

¹Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

²ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57,
76018 Івано-Франківськ, Україна

Роботу присвячено вивченню термічно індукованих структурно-фазових перетворень у системі $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ з аналізом перебігу морфологічних змін матеріалів $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ та $r\text{-FeF}_3$. Досліджено механізм провідності фторидів заліза з різними ступенями гідратації та композитів з вуглецем на їх основі, а також особливості їхньої магнетної мікроструктури. Одержані результати є підґрунтям для створення ефективних катодних композицій для літійових джерел струму.

The results of investigation of the thermally induced structural and phase transformations of $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ system are presented. The changes of morphological characteristics of obtained phases ($\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ and $r\text{-FeF}_3$) are analysed. The electrical conductivity mechanisms and the magnetic microstructures for the iron fluorides with different hydration degrees as well as the $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ /carbon composite materials are studied. The obtained results promote the development of advanced cathode materials for lithium batteries.

Работа посвящена изучению термически индуцированных структурно-фазовых превращений в системе $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с анализом морфологических изменений материалов $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ и $r\text{-FeF}_3$. Исследован механизм проводимости фторидов железа с различными степенями гидратации и композитов с углеродом на их основе, а также особенности их магнитной микроструктуры. Полученные результаты являются основой для создания эффективных катодных композиций для литиевых источников тока.

Ключові слова: фторид заліза, ультразвукове оброблення, композитні матеріали, кристалічна мікроструктура, магнетна структура, електропровідні властивості.

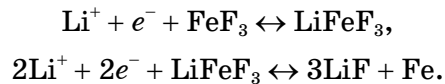
Key words: iron fluoride, ultrasound treatment, composite materials, crystal microstructure, magnetic structure, electrical properties.

Ключевые слова: фторид железа, ультразвуковая обработка, композитные материалы, кристаллическая микроструктура, магнитная структура, электропроводящие свойства.

(Отримано 18 вересня 2016 р.)

1. ВСТУП

Трифторид заліза на даний час є одним із найбільш перспективних матеріалів для катод оборотних літій-йонних джерел струму завдяки можливому перебігу реакцій інтеркаляції та конверсії [1]:



Він розглядається в якості одного з основних конкурентів домінуючого на ринку матеріалу LiCoO_2 та іншої перспективної сполуки LiFePO_4 , що пов'язано зі стабільністю його кристалічної структури та високою напругою відкритого кола (до 4 В відносно Li^+/Li) при відносно невеликій молярній масі [2–5]. Максимальна теоретична питома ємність позитивної електроди на основі трифториду заліза становить 712 А·год/кг при триелектронній передачі [1]. Проте існує ряд проблем, які перешкоджають подальшій його комерціалізації як катодного матеріалу. По-перше, фторид заліза є діелектриком з шириною забороненої зони у 4,48 еВ, що зумовлює низькі значення його електропровідності [6, 7]. Застосування наноструктурованих матеріалів і нанокомпозитів із струмопровідними добавками уможливорює оптимізувати процеси переносу заряду в електроді внаслідок збільшення площі контакту з електролітом та зменшення довжин електронного та йонного пробігу в межах частинки [8–10]. Для одержання фторидів заліза з частинками нанометрового розміру застосовуються в основному рідкофазні методи синтезу [11, 12]. Кінцевим продуктом в переважній більшості є гідратовані форми фторидів заліза, що зумовлює необхідність їх подальшої термічної дегідратації, яка з високою ймовірністю супроводжується перебігом процесу пірогідролізу з утворенням фази гематиту [13].

Незважаючи на актуальність даної проблематики, процес дегідратації кристалогідратів фторидів заліза залишається порівняно мало дослідженим, а в літературних джерелах наводяться суперечливі дані стосовно температурних режимів одержання безводних форм фторидів заліза.

Таким чином, встановлення взаємозв'язків між умовами одержання та структурними, морфологічними і електрофізичними властивостями нанодисперсних трифторидів заліза різного ступеня гідратації, а також композитів на основі цих матеріалів і вуглецю, є важливою науково-практичною задачею, розв'язку якої присвячено дану роботу.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Одержання кристалогідрату трифториду заліза $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Для одержання $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ було застосовано методу гідротермальної синтези. Для цього свіжоосаджений $\text{Fe}(\text{OH})_3$ розчиняли у HF (40%) в результаті чого формувався безбарвний розчин комплексних іонів FeF_6^{3-} . Реакційну суміш витримували в автоклаві впродовж 10 год. при 70°C з безперервним перемішуванням. В подальшому розчин концентрувався шляхом упарювання на повітрі при 80°C до випадання рожевого осаду $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, який висушували впродовж 12 год. при 80°C у вакуумній печі.

Одержання матеріалів $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ та FeF_3 . Для одержання матеріалів $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ та FeF_3 було застосовано термічну дегідратацію синтезованого $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, яка здійснювалася на основі результатів термогравіметричної аналізи фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, проведеної нами в [14]. Відповідно, зразок $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ було одержано шляхом термічного відпалу в атмосфері аргону за температури 180°C впродовж 4 год., а для одержання зразка FeF_3 було застосовано термічний відпал в потоці аргону за температури 400°C впродовж 4 год.

Формування нанокompозитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0; 0,33; 3$)/C. Для формування нанокompозитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0; 0,33; 3$)/C на основі синтезованих нами методом гідротермальної синтези з наступним термічним відпалом базових матеріалів $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ та FeF_3 було застосовано методу ультразвукового диспергування (диспергатор УЗДН-А, робоча частота — 22 кГц). На першому етапі попередньо проводилося ультразвукове оброблення вихідних матеріалів впродовж 10 год. в дисперсійному середовищі ацетону з метою руйнування агломератів частинок, які можуть утворюватися в процесі синтези. На другому етапі було сформовано нанокompозити $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0; 0,33; 3$)/C шляхом ультразвукового диспергування впродовж 2 год. механічної суміші відповідних матеріалів, одержаних на попередньому етапі, та аце-

тиленової сажі у співвідношенні 4:1 в середовищі ацетону.

Методи дослідження. Дослідження фазового складу та кристалічної структури синтезованих матеріалів проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-3.0 з фокусуванням Рентгенових променів за схемою Бреґґа–Брентано у випроміненні мідної аноди ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) та Ni-фільтром. Для вивчення магнетної мікроструктури використано методу Мессбауерової спектроскопії (прилад MS-1104Em, режим постійних пришвидшень, джерело γ -квантів — ізотоп Co^{57} активністю у 100 мКі у хромовій матриці, ширина лінії металічного α -Fe дорівнює 0,21 мм/с, калібрування ізомерних зсувів відносно α -Fe). Визначення структурно-адсорбційних характеристик проводилося шляхом аналізу ізо-терм сорбції азоту за температури $T = 77\text{--}78 \text{ K}$ на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки заздалегідь дегазували у вакуумній камері з залишковим тиском $\approx 1,3 \text{ Па}$ за температур $80\text{--}120^\circ\text{C}$ впродовж 2 год. Морфологічні дослідження структури проводилися на растровому електронному мікроскопі JSM-6700F. Дослідження електропровідних властивостей одержаних зразків та побудова годографів імпедансу для тестових макетів зібраних на їх основі (застосовано двоелектродну схему) проводилися на імпедансному спектрометрі AUTOLABPG-STAT12 (модуль FRA2, діапазон частот від 10^{-2} до 10^5 Гц). Катоди для макетів літійових елементів були виготовлені шляхом змішування одержаних матеріалів і зв'язувальної речовини полівінілденфториду (PVDF) при ваговому співвідношенні 90:10 в N-метилпіролідоні та наступним нанесенням на алюмінієву фольгу з подальшим осушенням під вакуумом. В якості електроліту застосовувався 1 М розчин LiBF_4 в гамабутиролактоні. Анодою слугував металічний літій. Всі комірки витримували впродовж 24 годин до початку тестування для досягнення рівноважного стану електрохімічних систем.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Рентгеноструктурна аналіза, Мессбауерівські дослідження та морфологічні властивості синтезованих фторидів заліза $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0; 0,33; 3$). Згідно з результатами рентгенофазової аналізи (РФА) одержаний методом гідротермальної синтези матеріал $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ являє собою β -форму кристалогідрату трифториду заліза $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1, рис. 1, *a*) із кристалографічним базисом запропонованим нами в роботі [14]. Для даного зразка характерною є наявність текстури типу переважаючої орієнтації частинок пластинчатої форми з площиною зрізу (100) (площини (100) та (010) для даної структури є тотожними внаслідок наявної осі симетрії 4 порядку вздовж напрямку [001]).

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри кристалічної структури, розміри ОКР та значення питомої площі поверхні для $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, $r\text{-FeF}_3$ до і після ультразвукового диспергування та наноккомпозитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$.¹

	$\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			$\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$			$r\text{-FeF}_3$		
	D , нм	a, c , Å	S , м ² /Г	D , нм	a, b, c , Å	S , м ² /Г	D , нм	a, c , Å	S , м ² /Г
Базовий матеріал	42	$a = 7,8240$ $c = 3,8695$	2	26	$a = 7,3999$ $b = 12,7356$ $c = 7,5104$	10	24	$a = 5,2298$ $c = 13,2493$	50
УЗ-диспергування (10 год.)	27	$a = 7,8238$ $c = 3,8698$	5	31	$a = 7,3992$ $b = 12,7351$ $c = 7,5109$	16	23	$a = 5,2287$ $c = 13,2501$	51
$\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ ($n = 0; 0,33; 3$)	23	$a = 7,8241$ $c = 3,8693$	14	39	$a = 7,3995$ $b = 12,7359$ $c = 7,5111$	23	22	$a = 5,2291$ $c = 13,2497$	51

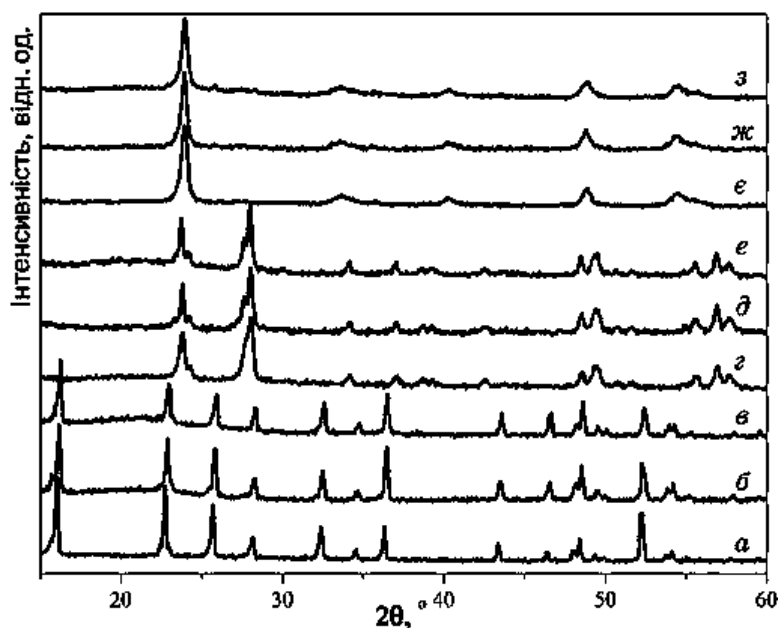


Рис. 1. Експериментальні дифрактограми базових матеріалів β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ та $r\text{-FeF}_3$ до (а, з, е) та після (б, д, ж) ультразвукового диспергування впродовж 10 годин та дифрактограми наноккомпозитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ ($n = 3$ — (в), $n = 0,33$ — (е), $n = 0$ — (з)).²

В даній площині вздовж напрямку кристалографічної осі [001] розташовані структурні ланцюжки октаєдрів $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_2\text{F}_2]$ з центральним катіоном Fe^{3+} , яких сформовано шляхом об'єднання через спільні аніони F^- в їх аксіальних вершинах; при цьому аксіальна вісь октаєдрів є паралельною до осі [001].

Мікроскопічні зображення матеріалу $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ свідчать про те, що основним типом макроструктурних блоків у зразку є паралелепіпеди з середніми розмірами $1 \times 1 \times 5 \text{ мкм}^3$ та їх окремі фрагменти (рис. 2, а), що відповідає тетрагональній структурі, яку має дана фаза. Збільшене зображення поверхні окремого вибраного блоку (рис. 3, а) однозначно підтверджує наявність текстури типу переважаючої орієнтації частинок пластинчастої форми з площиною зрізу (100). В даному випадку має місце формування лямелярної структури в одержаному матеріалі з частинками пластинчастої форми. Середні значення поперечних розмірів пластинчастих частинок становлять $150 \times 500 \text{ нм}^2$. Утворення лямелярної структури ми пов'язуємо із застосуванням гідротермальної методи при одержанні матеріалу $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, в процесі якої в нерівноважних умовах відбувається попереднє формування зародків даної фази — полімерних ниткоподібних ланцюгів октаєдрів

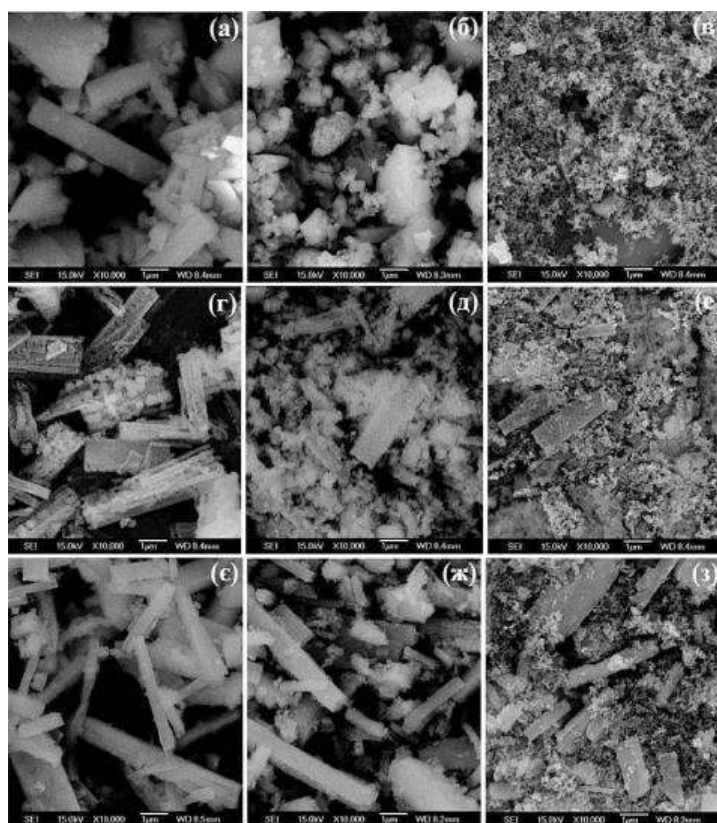


Рис. 2. СЕМ-зображення матеріалів $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а, б), $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (г, д) та $r\text{-FeF}_3$ (є, ж) до і після ультразвукового диспергування та наноккомпозитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ ($n = 3$ — (є), $n = 0,33$ — (г), $n = 0$ — (з)).³

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_2\text{F}_2]$, об'єднаних між собою вздовж їхньої аксіальної осі.

В умовах кислого середовища ступінь гідролізації порівняно невелика; тому можна стверджувати, що в оточенні йонів Феруму практично відсутні групи OH^- і абсолютно переважають молекули води. Окремі ланцюги при цьому об'єднуються за рахунок Ван дер Ваальсових зв'язків між молекулами H_2O , сорбованих на їх бічних поверхнях. На первинному етапі об'єднання може бути як статистичним, так і з переважною орієнтацією з утворенням зародка певної (зокрема призматичної) форми. Подальше інтенсивне упарювання робочого розчину за умови наявності великої кількості центрів зародкоутворення приводить до об'єднання зародків в приповерхневій області розчину з формуванням частинок пластинчастої морфології. В результаті відбувається випадання в осад фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ у вигляді тетрагональ-

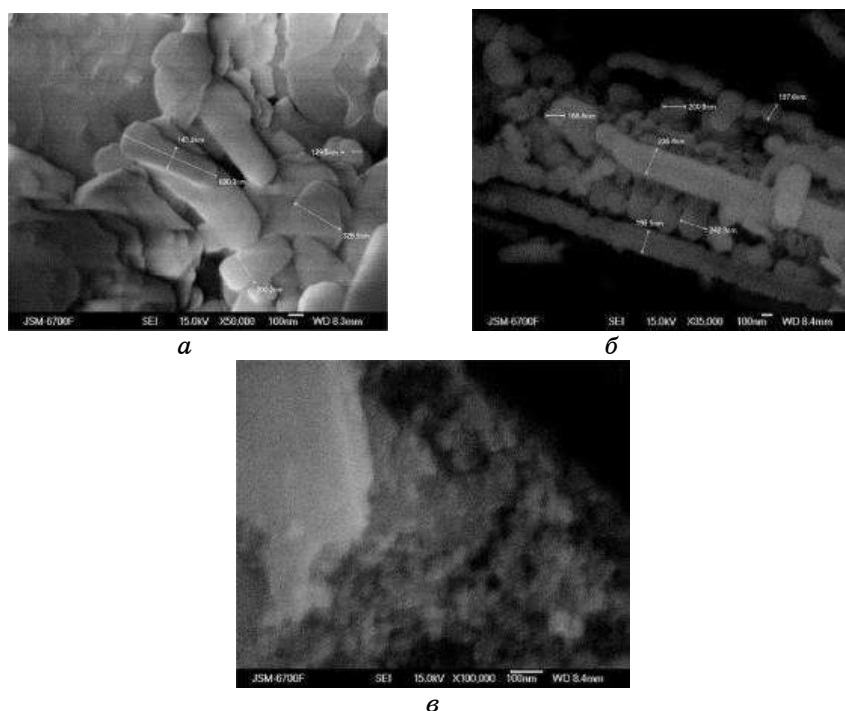


Рис. 3. СЕМ-зображення поверхні окремих блоків матеріалів β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (б) та $r\text{-FeF}_3$ (в).⁴

них блоків, які є агломератами, що складаються із окремих пластинчастих частинок (рис. 3, а). При цьому середні розміри областей когерентного розсіяння (ОКР), оцінені за допомогою побудови Вільямсона–Голла на основі даних РФА, становлять 42 нм (табл. 1), що дає уявлення про товщину пластин в напрямку вздовж кристалграфічної осі [100].

Наявність одного типу октаедричних позицій локалізації ядер Fe^{57} в даному зразку підтверджують результати Мессбауерівських досліджень (рис. 4, а), згідно з якими Мессбауерів спектр складається з однієї дублетної компоненти з параметрами $I_S = 0,42$ мм/с та $Q_S = 0,61$ мм/с, що вказує на ступінь окиснення катіона Fe^{3+} і свідчить про рівномірний характер заповнення екваторіальної площини октаедрів $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_2\text{F}_2]$ йонами F^- та O^{2-} .

В результаті термічної дегідратації, згідно з даними РФА, одержано монофазний матеріал $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ зі структурою гексагональної вольфрамової бронзи (PDF: 76-1262) (рис. 1, з) та безводну форму трифториду заліза ромбоедричної модифікації $r\text{-FeF}_3$ (PDF: 33-0647) (рис. 1, є); при цьому їх середні розміри ОКР становлять відповідно 26 та 23 нм.

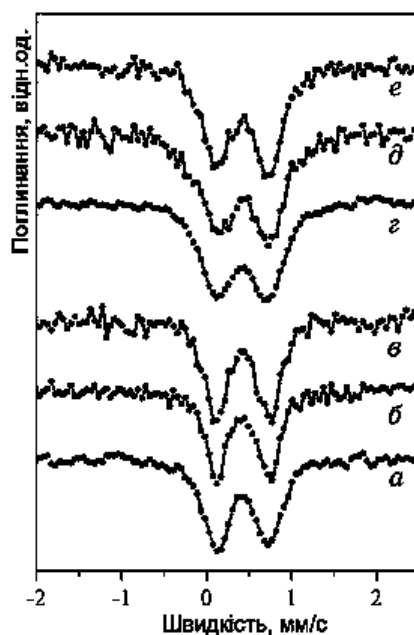


Рис. 4. Мессбауєрові спектри зразків $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а, б) та $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (з, д) до і після ультразвукового диспергування та наноккомпозитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ ($n = 3$ — (е), $n = 0,33$ — (е)).⁵

Мессбауєрів спектр зразка $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4, з) складається з однієї дублетної компоненти з параметрами $I_S = 0,42$ мм/с та $Q_S = 0,59$ мм/с, що вказує на наявність в структурі одержаного матеріалу тільки одного типу октаедричних позицій локалізації ядер Fe^{57} при цьому ступінь окиснення центрального катіона заліза становить «+3».

За результатами Мессбауєрівських досліджень зразка $r\text{-FeF}_3$ експериментальний спектр (рис. 5, а) є суперпозицією Зееманового секстету та 2-х дублетних складових. Зееманів секстет з параметрами $I_S = 0,46$ мм/с, $Q_S = 0,05$ мм/с і $H = 399$ кЕ та основна дублетна складова ($I_S = 0,41$ мм/с, $Q_S = 0,64$ мм/с) формуються в результаті резонансного поглинання γ -квантів ядрами Fe^{57} , які входять до складу частинок $r\text{-FeF}_3$, що знаходяться відповідно у магнетовпорядкованому (72%) і суперпарамагнетному (25%) станах. Незначна додаткова дублетна складова (3%) з параметрами $I_S = 0,45$ мм/с та $Q_S = 2,02$ мм/с відповідає йонам Феруму зі ступенем окиснення проміжним між «+2» і «+3», що зумовлено дефектністю приповерхневих шарів частинок фази $r\text{-FeF}_3$, і вказує на значну розвинену питому поверхню досліджуваного зразка.

Мікроскопічні зображення матеріалів $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, з) та $r\text{-FeF}_3$ (рис. 2, е) вказують на те, що основними макрострукту-

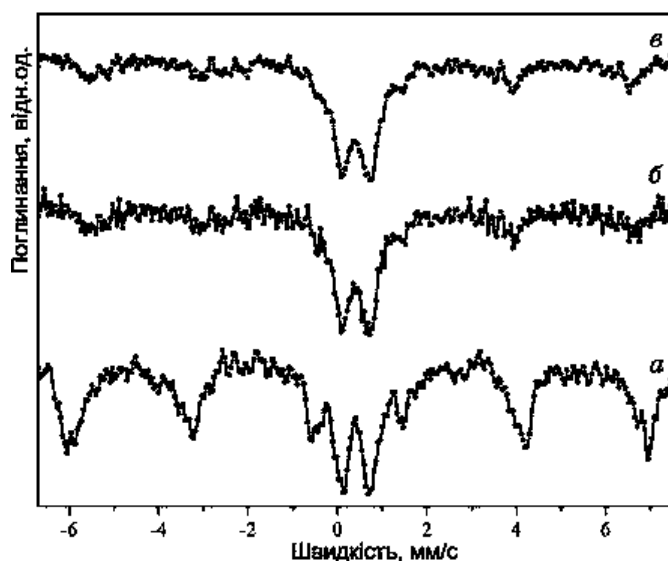


Рис. 5. Мессбауєрові спектри матеріалу $r\text{-FeF}_3$ до (а) і після (б) ультразвукового диспергування та нанокompозиту $r\text{-FeF}_3/\text{C}$ (в).⁶

рними блоками даних зразків є відповідно блоки типу «качана кукурудзи» і блоки у формі тригранних призм. При цьому первинні частинки фази $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3, б) мають морфологію шестигранних призм, видовжених вздовж кристалографічної осі [001] з шириною бічної грані близько 200 нм. Для основних макроструктурних блоків фази $r\text{-FeF}_3$ характерною є наявність поверхневої «кірки» (рис. 3, в) під якою знаходяться агломеровані первинні частинки з середніми розмірами близько 20–30 нм, які є порівнянними з середнім значенням ОКР даної фази (23 нм).

Можна побудувати наступну модель структурних перетворень в процесі дегідратації одержаного нами матеріалу $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При нагріванні після видалення адсорбованих груп OH^- відбувається вивільнення частини молекул H_2O із структурних позицій (2b) фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, що призводить як до розшарування тетрагональних блоків даної фази на окремі пластинчасті частинки, так і до їх подальшого розтріскування вздовж кристалографічної осі [001] по сімейству площин (110). При подальшому видаленні молекул H_2O із структурних позицій (8g) розпочинається фазовий перехід $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, в результаті якого кристалічна ґратниця змінюється із тетрагональної на орторомбічну. При цьому має місце утворення макроструктурних блоків фази $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ типу «качана кукурудзи» (рис. 3, б), які являють собою агломерати частинок у формі шестигранних призм видовжених вздовж кристалографічної осі [001] з шириною бічної гра-

ні близько 200 нм. Середній розмір ОКР даної фази становить 26 нм. Утворення дрібної зеренної структури в даному випадку пов'язане з початком видалення гідратованої води із структурних позицій (4с) фази $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, в результаті чого і відбувається поділ стрижнеподібних шестигранних призм на окремі зерна. При зростанні температури до 400°C із структури $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ остаточно видаляються усі зв'язані молекули води в результаті фазових переходів $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ГВБ-FeF}_3 \rightarrow r\text{-FeF}_3$ (ГВБ- FeF_3 — метастабільна форма безводного фториду заліза з структурою гексагональної вольфрамової бронзи) з трансформацією кристалічної ґратниці в ромбоєдричну. При цьому має місце подальше розтріскування частинок фази $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ у формі шестигранних призм вздовж кристалографічної осі [001] з утворенням блоків фази $r\text{-FeF}_3$ типу тригранних призм, які є агломератами частинок з середніми розмірами близько 20–30 нм (рис. 3, в), що розміщені в середині характерної поверхневої «кірки».

Висновки щодо подрібнення частинок одержаних матеріалів в процесі дегідратації також підтверджуються результатами їх досліджень методом адсорбційної порометрії, згідно яких для фаз $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ та $r\text{-FeF}_3$ питома площа поверхні відповідно становить 2, 10 та $50 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 1).

Структурно-фазові та морфологічні властивості наноконкомпозитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0; 0,33; 3$)/С одержаних методом ультразвукового диспергування. За даними РФА в результаті ультразвукового диспергування базових матеріалів $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ та $r\text{-FeF}_3$ впродовж 10 год. їх фазовий склад залишається незмінним (рис. 1, табл. 1). Маємо також відмітити відсутність впливу ультразвукового оброблення на параметри сталих ґратниць кристалічної структури базових матеріалів (табл. 1) та збереження для зразка $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ текстури типу переважаючої орієнтації частинок пластинчастої форми з площиною зрізу (100), яка присутня у вихідному матеріалі. Також зафіксовано формування рентгеноаморфної складової в даному зразку, про що свідчить відповідне гало на дифрактограмі в діапазоні кутів $2\theta = 16\text{--}28^\circ$ (рис. 1, б).

Однак, ультразвукове оброблення приводить до зміни розмірів ОКР базових матеріалів (табл. 1), про що свідчать зміни ширин ліній основних рефлексів фаз $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ та $r\text{-FeF}_3$ на одержаних дифрактограмах. Так для зразка $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ультразвукове диспергування впродовж 10 год. спричиняє зменшення середніх розмірів ОКР до 27 нм, а при формуванні наноконкомпозиту $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ — до 23 нм. З цим також добре узгоджуються результати досліджень методом адсорбційної порометрії, згідно яких зафіксовано незначне збільшення величини питомої площі поверхні в процесі ультразвукового оброблення зразка $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ від 2 до $5 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 1). Значення питомої площі пове-

рхні наноккомпозитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0; 0,33; 3$)/C можна розрахувати за формулою $S_{\text{НК}} = \alpha_1 S_{\text{Б}} + \alpha_2 S_{\text{АС}}$, де α_1 і α_2 — масові коефіцієнти; $S_{\text{Б}}$ — питома площа поверхні базового матеріалу; $S_{\text{АС}}$ — питома площа поверхні ацетиленової сажі. В нашому випадку ($S_{\text{АС}} = 45 \text{ м}^2/\text{г}$, $\alpha_1 = 0,80$, $\alpha_2 = 0,20$) розраховане значення питомої площі поверхні наноккомпозиту $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ дорівнює $13 \text{ м}^2/\text{г}$, що добре узгоджується з експериментально одержаним значенням — $14 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для зразка $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, *з, д, е*) в результаті диспергування зафіксовано збільшення середніх розмірів ОКР з 26 до 31 нм (табл. 1), а при формуванні композиту $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ розміри ОКР базового матеріалу зростають до 39 нм. Даний факт, ймовірно, пов'язаний із збільшенням відносного вмісту частинок більших розмірів за рахунок переходу частини матеріалу, якій відповідають найдрібніші частинки, в рентгеноаморфний стан. При цьому також спостерігаємо зростання питомої площі поверхні зразка $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ в процесі ультразвукового оброблення від 10 до $16 \text{ м}^2/\text{г}$, а для наноккомпозиту $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ — до $23 \text{ м}^2/\text{г}$.

Як видно з рис. 1, *є, ж, з* та табл. 1, найбільшу стійкість до впливу ультразвукового оброблення демонструє зразок $r\text{-FeF}_3$, що, ймовірно, пов'язано з відсутністю гідратованих молекул води в його структурі, для яких є характерним формування значно слабших хемічних зв'язків порівняно з йонними зв'язками Fe-F в даному матеріалі. Середні розміри ОКР в даному випадку зменшуються на 1 нм, що знаходиться в межах похибки визначення даного параметра. Величина питомої площі поверхні також залишається практично незмінною і становить $51 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 1).

Для одержання більш детальної інформації про зміни кристалічної і магнетної мікроструктури базових зразків внаслідок впливу ультразвукового оброблення, а також сформованих наноккомпозитів були проведені Мессбауерівські дослідження даних матеріалів. Як видно із рис. 4, Мессбауерові спектри зразка $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ до (*а*) і після (*б*) ультразвукового оброблення впродовж 10 год. та наноккомпозиту $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ (*є*) є схожими між собою і складаються з однієї дублетної компоненти з параметрами $I_S = 0,42 \text{ мм/с}$ та $Q_S = 0,61 \text{ мм/с}$, що підтверджує монофазний склад досліджуваних систем і вказує на ступінь окиснення центрального катіона Fe^{3+} в їх структурах.

У випадку зразка $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ Мессбауерові спектри матеріалу після диспергування та наноккомпозиту $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ (рис. 4, *д, е*) є ідентичними і містять окрім основної дублетної складової ($I_S = 0,42 \text{ мм/с}$ та $Q_S = 0,59 \text{ мм/с}$) ще й додаткову дублетну компоненту з параметрами $I_S = 0,43 \text{ мм/с}$ та $Q_S = 1,49 \text{ мм/с}$ (11%), яка формується в результаті резонансного поглинання γ -квантів ядрами Fe^{57} , що належать складовій фазі $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, яка пе-

ребуває в рентгеноаморфному стані.

Ультразвукове оброблення зразка $r\text{-FeF}_3$ призводить до зменшення магнетовпорядкованої складової матеріялу із 72 до 43% (рис. 5, б). При цьому спостерігається збільшення інтегральної інтенсивності дублетної компоненти з параметрами $I_S = 0,42$ мм/с та $Q_S = 0,61$ мм/с від 25% до 55%, яка формується суперпарамагнетною складовою матеріялу.

Зафіксований результат однозначно підтверджує висновки РФА щодо зменшення середніх розмірів ОКР фази $r\text{-FeF}_3$ від 24 до 23 нм в результаті ультразвукового диспергування, що власне і зумовлює наростання суперпарамагнетної складової до 55% через частковий перебіг фазового переходу другого роду «магнетовпорядкований стан–суперпарамагнетний стан». При формуванні нанокompозиту $r\text{-FeF}_3/\text{C}$ середні розміри ОКР залишаються рівними 23 нм. Про перебіг процесу диспергування також свідчить зростання ширини резонансних ліній Зееманової складової від 0,69 мм/с для базового матеріялу до 0,78 мм/с у випадку нанокompозиту $r\text{-FeF}_3/\text{C}$ та суперпарамагнетної складової відповідно від 0,40 мм/с до 0,45 мм/с. При цьому спостерігається зменшення величини ефективного магнетного поля від 399 до 373 кЕ для Зееманової складової, що свідчить про значний вплив поверхневих порушених шарів частинок матеріялу на процес формування результуючого магнетного поля на резонансних ядрах Fe^{57} . Наявність додаткової незначної ($\approx 2\%$) дублетної компоненти з параметрами $I_S = 0,51$ мм/с та $Q_S = 1,89$ мм/с на Мессбауерових спектрах матеріялу $r\text{-FeF}_3$ до і після ультразвукового диспергування та нанокompозиту $r\text{-FeF}_3/\text{C}$, яка відповідає йонам Феруму зі ступенем окиснення між «+2» і «+3», також свідчить про значну розвинену питому поверхню досліджуваних зразків.

Однозначним підтвердженням висновків щодо ступеня диспергування базових зразків внаслідок ультразвукового оброблення є прямі зображення частинок досліджуваних матеріялів одержані методом СЕМ (рис. 2). На мікрофотографіях (рис. 2) прослідковується тенденція до руйнування макроструктурних блоків фаз $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ в результаті ультразвукового впливу, що добре узгоджується з зафіксованим зростанням значень питомої площі поверхні для цих матеріялів. Для зразка $r\text{-FeF}_3$ характерною є відсутність впливу ультразвукового оброблення на форму та будову макроструктурних блоків даної фази (рис. 2, є, ж, з). На мікрофотографії (рис. 6) спостерігається наявність характерної поверхневої «кірки» макроструктурного блоку, під якою знаходяться агломеровані частинки фази $r\text{-FeF}_3$ з середніми розмірами близько 20–30 нм, які є порівнянними з середніми розмірами ОКР даної фази. Це також добре узгоджується з даними Мессбауерової спектроскопії, згідно з якими 55% матеріялу пе-



Рис. 6. СЕМ-зображення поверхні окремого блоку $r\text{-FeF}_3$ після ультразвукового диспергування.⁷

ребуває в суперпарамагнетному стані.

Електрофізичні властивості синтезованих фторидів заліза $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0; 0,33; 3$) та їх композитів із вуглецем. Для оцінки ступеня підвищення електропровідних властивостей нанокompозитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ порівняно із базовими матеріалами було застосовано методу імпедансної спектроскопії. Одержані експериментальні частотні залежності провідності $\sigma(\omega)$ (рис. 7) є типовими для напівпровідникових матеріалів із перколяційним механізмом провідності. Апроксимація залежностей $\sigma(\omega)$ здійснювалася за допомогою Джоншерового рівняння [15], яке передбачає механізми переносу заряду, відповідальні за недебайову релаксацію в твердих тілах, а саме, генераційно-рекомбінаційні процеси за участю локалізованих станів в забороненій зоні, контрольовані фононами стрибки електронів або йонів в неупорядкованому потенціалі під дією електричного поля, спонтанну поляризацію або поляризацію, пов'язану з наявністю шарів різної провідності:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} \left[1 + (\omega / \omega_h)^s \right],$$

де σ_{dc} — провідність в режимі постійного струму; ω_h — частота перескоків носіїв заряду; s — показник, що характеризує відхил системи від властивостей, передбачених Дебайовим моделлю, і є мірою міжчастинкової взаємодії ($0 < s < 1$).

Аналізуючи одержані дані (табл. 2), приходимо до висновку, що ультразвукове оброблення призводить до зниження величин σ_{dc} для усіх трьох базових матеріалів від $\approx 10^{-5}$ См/м до $\approx 10^{-6}$ См/м. Це пов'язане зі збільшенням кількості меж поділу в зразках через їх подрібнення, що зумовлює зростання висоти потенціального рельєфу електронної структури матеріалів. В результа-

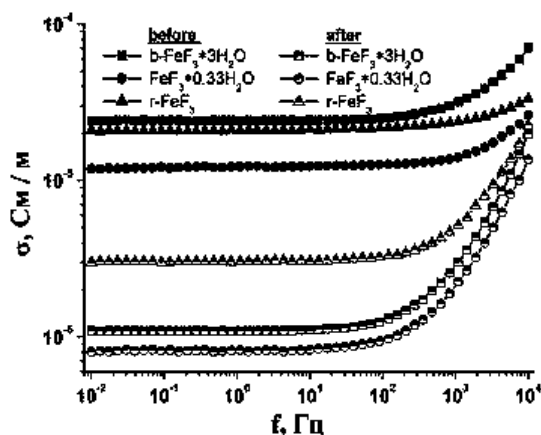


Рис. 7. Частотні залежності провідності матеріалів $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, $r\text{-FeF}_3$ до (суцільні маркери) та після (напівзатоновані) ультразвукового диспергування.⁹

ті фіксуємо й зменшення частоти перескоків носіїв заряду від $\approx 10^3$ Гц до $\approx 10^2$ Гц для зразків $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Для фази $r\text{-FeF}_3$ величина ω_h зменшується від $\approx 10^4$ Гц до $\approx 10^3$ Гц. При цьому параметер s в усіх випадках зростає до 0,99, що вказує на рівномірний характер багатопозиційних перескоків носіїв заряду внаслідок збільшення ступеня однорідності досліджуваних систем. Мінімальне зменшення величини провідності σ_{dc} в результаті ультразвукового диспергування до значення $3,1 \cdot 10^{-6}$ См/м зафіксовано для зразка $r\text{-FeF}_3$, що добре узгоджується з результатами структурних досліджень, за якими середні розміри ОКР даної фази зменшились лише на 1 нм (табл. 1).

Для сформованих наноконкомпозитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ експериментальні частотні залежності провідності $\sigma(\omega)$ (рис. 8) є характерними для матеріалів із металічним типом хемічного зв'язку для яких властивий електронний механізм провідності. Очевидно, що в даному випадку визначальну роль відіграє струмопровідна складова наноконкомпозиту — ацетиленова сажа ($\sigma_{dc} = 207,4$ См/м), частинки якої формують ланцюжки провідності по всьому об'єму матеріалів, що й приводить до зростання величин σ_{dc} для наноконкомпозитів (табл. 2) до значень $\approx 10^1$ См/м. Мінімальне значення провідності у 46,4 См/м зафіксовано для зразка $r\text{-FeF}_3/\text{C}$. Порівнюючи ступінь однорідності сформованих наноконкомпозитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ на мікроскопічних зображеннях (рис. 2) та відповідні значення провідності σ_{dc} (табл. 2) приходимо до висновку про пряму залежність їх електропровідних властивостей від якості покриття поверхні макроструктурних блоків базових фаз частинками струмопровідної компоненти.

ТАБЛИЦЯ 2. Електрофізичні характеристики матеріалів β -FeF₃·3H₂O, FeF₃·0,33H₂O, *r*-FeF₃ до і після ультразвукового диспергування та нанокомпозитів FeF₃·*n*H₂O/C.¹⁰

	β -FeF ₃ ·3H ₂ O			FeF ₃ ·0,33H ₂ O			<i>r</i> -FeF ₃		
	ω_h , Гц	σ_{dc} , См/м	<i>s</i>	ω_h , Гц	σ_{dc} , См/м	<i>s</i>	ω_h , Гц	σ_{dc} , См/м	<i>s</i>
базовий матеріал	4637	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,82	8619	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,87	23276	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,65
УЗ-диспергування (10 год.)	588	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,99	659	$8,2 \cdot 10^{-7}$	0,99	1603	$3,1 \cdot 10^{-6}$	0,99
FeF ₃ · <i>n</i> H ₂ O/C (<i>n</i> = 0; 0,33; 3)	—	79,1	—	—	61,7	—	—	46,4	—
	R1, Ом	CPE1-P	CPE2-P	R1, Ом	CPE1-P	CPE2-P	R1, Ом	CPE1-P	CPE2-P
базовий матеріал	75,3	0,61	0,59	131,3	0,60	0,62	77,4	0,69	0,84
УЗ-диспергування (10 год.)	121,3	0,69	0,82	134,7	0,67	0,83	116,7	0,70	0,83
FeF ₃ · <i>n</i> H ₂ O/C (<i>n</i> = 0; 0,33; 3)	55,1	0,68	0,82	64,5	0,68	0,84	76,7	0,69	0,84

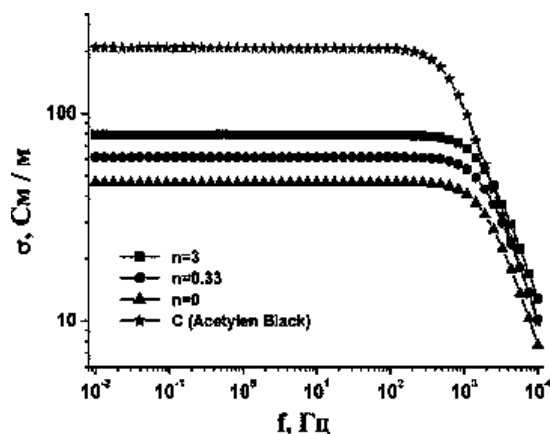


Рис. 8. Частотні залежності провідності наноконкомпозитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$.¹⁰

На рисунку 9 наведено результати досліджень нерозряджених тестових макетів літійових джерел струму (ступінь втілення йонів Li^+ дорівнює 0) методом імпедансної спектроскопії. Для аналізу годографів імпедансу було використано еквівалентну електричну схему, яку представлено на рис. 9, з основними структурними елементами якої є: опір R_0 , що характеризує опір підвідних контактів, аноди та електроліту (для всіх тестових макетів літійових джерел струму рівний ≈ 4 Ом); опір R_1 одержаного наноконпозиційного матеріялу катода на стадії розрядки джерела струму (стадії переносу заряду); елементи постійної фази СРЕ1 та СРЕ2, які відображають імпеданс системи, що має фрактальні структури на поверхні досліджуваної електроди ($Z_{\text{СРЕ}} = 1 / [T(i\omega)^P]$). В залежності від значення показника степеня P (далі параметри СРЕ1- P та СРЕ2- P) в межах $-1 \leq P \leq 1$ елемент постійної фази СРЕ може описувати імпеданс індуктивного ($P \approx -1$), резистивного ($P \approx 0$) чи ємнісного елементів ($P \approx 1$), а також дифузійного масопереносу ($P \approx 0,5$).

Результати імпедансної спектроскопії свідчать про хорошу кореляцію між одержаними значеннями провідності σ_{ac} для базових матеріялів та значеннями опору матеріялу на стадії переносу заряду для відповідних макетів (табл. 2). Радіус півкола у високочастотній області годографів для макетів на основі диспергованих зразків демонструє тенденцію до зростання, що відповідає збільшенню опору матеріялу на стадії переносу заряду в електрохімічних системах. Одночасно спостерігаємо зростання кута нахилу прямої в низькочастотній області у випадку зразків $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (рис. 9, а, б), яка відповідає дифузійному масоперенесенню йонів Li^+ . Це зумовлює збільшення величин параметра СРЕ2- P від значень $\approx 0,6$ до $\approx 0,8$ і свідчить про

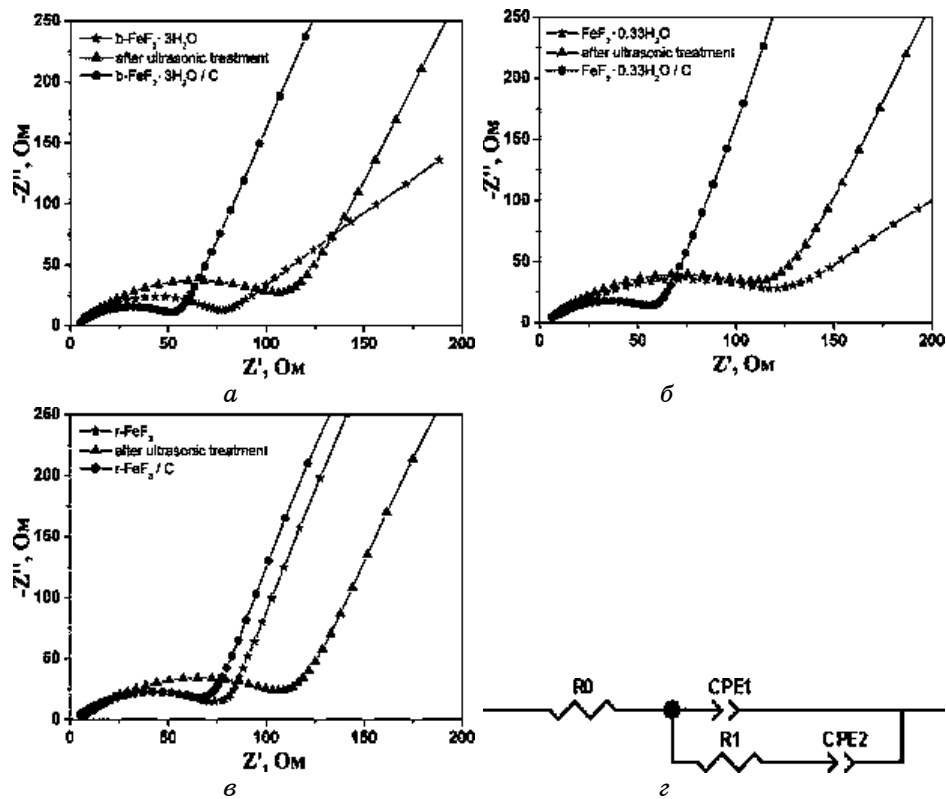


Рис. 9. Діаграми імпедансу в Найквістових координатах матеріалів $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ (б), $r\text{-FeF}_3$ (в) і відповідних наноконкомпозитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{C}$ та електрична еквівалентна схема (г).¹¹

зростання внеску ємнісної складової в загальний імпеданс систем внаслідок сорбції йонів інтеркалянта на роздільних межах електрода–електроліт. Зафіксована поведінка параметра CPE2-R пов'язана зі збільшенням питомої площі поверхні зразків $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ в результаті ультразвукової диспергації. Для матеріалу $r\text{-FeF}_3$ (рис. 9, в), для якого значення питомої площі поверхні дорівнює $50 \text{ м}^2/\text{г}$ і практично не змінюється після ультразвукового оброблення ($51 \text{ м}^2/\text{г}$), кути нахилу прямих у низькочастотній області для вихідного та диспергованого зразка є близькими. Це відповідає значенню параметра $\text{CPE2-R} \approx 0,8$, що свідчить про значний внесок ємнісної складової в загальний імпеданс тестованих електрохімічних систем на основі як вихідного, так і диспергованого зразків.

Схожа поведінка простежується для параметра CPE1-R елемента CPE1 досліджуваних систем, який характеризує подвійний

електричний шар, сформований на роздільчій межі катодний матеріал–електроліт. Для базових зразків $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ параметер SPE1-P становить $\approx 0,6$ і збільшується після ультразвукового оброблення до $\approx 0,7$. Для зразка $r\text{-FeF}_3$ значення SPE1-P , як для вихідного, так і для диспергованого матеріалів, становить $\approx 0,7$.

Для сформованих наноконкомпозитів $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ і $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ характерним є зменшення опору матеріалу на стадії переносу заряду на $\approx 45\%$, а для зразка $r\text{-FeF}_3/\text{C}$ — на $\approx 65\%$. При цьому параметер SPE1-P в усіх випадках залишається рівним $\approx 0,7$, а SPE2-P — $\approx 0,8$ незважаючи на зростання питомої площі поверхні матеріалів $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ і $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ відповідно до 14 та 23 m^2/g з врахуванням внеску ацетиленової сажі ($S_{\text{AC}} = 45 \text{ m}^2/\text{g}$). Зафіксований результат, ймовірно, пов'язаний з низькою змочувальною здатністю електроліту по відношенню до частинок ацетиленової сажі. Таким чином струмопровідна компонента не братиме участі в формуванні подвійного електричного шару на роздільчій межі катодний матеріал–електроліт, що і визначатиме характер поведінки годографів імпедансу на низькочастотних ділянках Найквістових діаграм.

3. ВИСНОВКИ

Методом гідротермальної синтези з наступним термічним відпадом одержано монофазні матеріали $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ та $r\text{-FeF}_3$. Запропоновано модель структурних перетворень, які супроводжують процес дегідратації кристалогідрату $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Показано, що фазові переходи $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O} \rightarrow r\text{-FeF}_3$ супроводжуються видаленням молекул H_2O із структурних позицій (2b) і (8g) фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та (4c) фази $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Під час дегідратації спостерігається переважне руйнування призматичних частинок фторидів заліза вздовж кристалографічного напрямку [001] зі збільшенням питомої площі поверхні для кінцевої фази $r\text{-FeF}_3$ до 50 m^2/g . Для всіх вихідних зразків фторидів заліза характерним є перколяційний механізм електропровідності за умови близькості значень провідності при постійному струмі ($\sigma_{\text{dc}} \approx 10^{-5} \text{ См/м}$).

Встановлено, що процес формування наноконкомпозитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ за допомогою ультразвукового диспергування супроводжується зменшенням розмірів частинок базових фаз фторидів заліза, що зокрема для фази $r\text{-FeF}_3$ проявляється ростом суперпарамагнетної складової матеріалу на $\approx 30\%$.

Електропровідні властивості наноконкомпозитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ визначаються присутністю струмопровідної компоненти (ацетиленової сажі), частинки якої формують ланцюжки провідності по

всьому об'єму матеріалів, що приводить до зміни механізму провідності з перколяційного на електронний та до зростання σ_{dc} до $\approx 10^1$ См/м. Встановлено пряму залежність електропровідних властивостей наноккомпозитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ від ступеня однорідності покриття поверхні макроструктурних блоків базових фаз частинками струмопровідної компоненти.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. G. G. Amatucci and N. Pereira, *J. Fluorine Chem.*, **128**: 243 (2007).
2. F. Wang, R. Robert, N. A. Chernova, F. Wang, R. Robert, N. A. Chernova, N. Pereira, F. Omenya, F. Badway, X. Hua, M. Ruotolo, R. Zhang, L. Wu, V. Volkov, D. Su, B. Key, M. Stanley Whittingham, C. P. Grey, G. G. Amatucci, Y. Zhu, and J. Graetz, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**: 18828 (2011).
3. Y. Makimura, A. Rougier, and J. M. Tarascon, *Appl Surf Sci.*, **252**: 4587 (2006).
4. S. W. Kim, D. H. Seo, H. Gwon, J. Kim, and K. Kang, *Adv. Mater.*, **22**: 5260 (2010).
5. H. Jung, H. Song, T. Kim, J. Kyoo Lee, and J. Kim, *J. Alloys Compd.*, **647**: 750 (2015).
6. Z. Yang, Y. Pei, X. Wang, L. Liu, and X. Su, *J. Comput. Theor. Nanosci.*, **980**: 44 (2012).
7. Y. Kim, S. Choi, and S. Kim, *Int. J. Quantum Chem.*, **114**: 340 (2014).
8. J. Maier, *Nat. Mater.*, **4**: 805 (2005).
9. A. S. Arico, P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, and W. Van Schalkwijk, *Nat. Mater.*, **4**: 366 (2005).
10. P. G. Bruce, B. Scrosati, and J. M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**: 2930 (2008).
11. J. Liu, W. Liu, S. Ji, Y. Wan, M. Gu, H. Yin, and Y. Zhou, *Chem. - Eur. J.*, **20**, No. 19: 5815 (2014).
12. Q. Chu, Z. Xing, J. Tian, X. Ren, A. M. Asiri, A. O. Al-Youbi, and X. Sun, *J. Power Sources*, **236**: 188 (2013).
13. Eh. G. Rakov and V. V. Teslenko, *Pirogidroliz Neorganicheskikh Ftoridov* (Moscow: Energoatomizdat: 1987) (in Russian); Э. Г. Раков, В. В. Тесленко, *Пирогидролиз неорганических фторидов* (Москва: Энергоатомиздат: 1987).
14. V. V. Moklyak, V. O. Kotsyubynsky, P. I. Kolkovskyy, A. B. Grubyak, and L. Z. Zbigley, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 3: 355 (2015); В. В. Мокляк, В. О. Коцюбинський, П. І. Колковський, А. Б. Груб'як, Л. З. Збіглей, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 3: 355 (2015).
15. A. K. Jonscher, *Universal Relaxation Law* (London: Chelsea Dielectrics Press: 1996).

¹G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

²Public Higher Education Institution 'Vasyl Stefanyk Precarpathian National University',
57 Shevchenko Str.,
76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

¹ **TABLE 1.** Crystal parameters, average sizes of coherent scattering regions and specific surface area of $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, $r\text{-FeF}_3$, and $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ materials before and after ultrasonic treatment.

² **Fig. 1.** Experimental diffraction patterns for base $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, and $r\text{-FeF}_3$ materials before (a, z, e) and after (b, d, κ) ultrasonic treatment during 10 hours as well as for $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ nanocomposites ($n = 3$ (e), $n = 0,33$ (e), $n = 0$ (z)).

³ **Fig. 2.** SEM images of $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a, b), $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (z, d), and $r\text{-FeF}_3$ (e, κ) materials, respectively, before and after ultrasonic treatment as well as for $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ nanocomposites ($n = 3$ (e), $n = 0.33$ (e), $n = 0$ (z)).

⁴ **Fig. 3.** SEM images of typical structural units of $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (b), and $r\text{-FeF}_3$ (e) materials.

⁵ **Fig. 4.** Mössbauer spectra of $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a, b) and $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (z, d) materials, respectively, before and after ultrasonic treatment as well as spectra of $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ nanocomposites ($n = 3$ (e), $n = 0.33$ (e)).

⁶ **Fig. 5.** Mössbauer spectra of $r\text{-FeF}_3$ before (a) and after (b) ultrasonic treatment as well as spectra of $r\text{-FeF}_3/\text{C}$ composite material (e).

⁷ **Fig. 6.** SEM image of $r\text{-FeF}_3$ particles' surface after ultrasonic treatment.

⁸ **TABLE 2.** Electrical characteristics of $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, $r\text{-FeF}_3$, and $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ materials before and after ultrasonic treatment.

⁹ **Fig. 7.** Frequency dependences of $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, and $r\text{-FeF}_3$ materials' conductivities before and after ultrasonic treatment.

¹⁰ **Fig. 8.** Frequency dependences of $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ composite materials' conductivities.

¹¹ **Fig. 9.** Nyquist plots of $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (b), $r\text{-FeF}_3$ (e), and $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ nanocomposites with equivalent circuit model (z).