

Електрохімічні властивості мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезованого цитратним золь-гель методом

В.О. Коцюбинський^{1,*}, А.Б. Груб'як¹, В.В. Мокляк², Л.В. Мохнацька¹

¹ ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка, 57, 76018 Івано-Франківськ, Україна

² Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульвар академіка Вернадського, 36, 03680 Київ, Україна

(Отримано 17.11.2015; опубліковано online 15.03.2016)

У роботі представлено результати апробації мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезованого цитратним золь-гель методом, в якості основи катодного матеріалу у літєвих джерелах струму. Значення питомої енергії для літєвих джерел струму з катодом на основі мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при струмі розряду 1.0С становить 200 Вт-год/кг, що відповідає реальним експлуатаційним умовам. Запропоновано модель роботи літєвих джерел струму з катодом на основі синтезованого матеріалу при розряді, яка передбачає два етапи: накопичення іонів Li^+ на поверхні границі розділу катодний матеріал/електроліт та їх проникнення в канали кристалічної структури катодного матеріалу. Обчислено кінетичні коефіцієнти дифузії іонів Li^+ при розряді макету літєвого джерела струму та простежено динаміку їх зміни в процесі впровадження літію.

Ключові слова: Мезопористий $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Літєві джерела струму, Питома площа поверхні, Дифузія.

PACS numbers: 82.45.Yz, 82.47.Aa

1. ВСТУП

Однією із актуальних проблем сучасної електрохімічної енергетики є апробація наноструктурних бінарних сполук 3d-перехідних металів M_mX_n (де $M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$; $X = \text{F}, \text{O}, \text{S}, \text{N}$) в якості катодних матеріалів у літєвих джерелах струму (ЛДС). Потенційними перевагами таких систем є їх фазова стабільність при інтеркаляції/деінтеркаляції іонів Li^+ в процесі циклювання ЛДС та високе значення питомих характеристик при розряді (питома ємність розряду > 700 А-год/кг) [1].

Можливість використання оксидів заліза в якості катодного матеріалу ЛДС вперше розглядалась авторами [2]. Труднощі, які виникають при цьому, пов'язані, в першу чергу, із необоротними фазовими переходами матеріалу при впровадженні літію, малим значенням коефіцієнта дифузії іонів Li^+ , утворенням пасивуючої плівки на поверхні електрода та значними змінами структури матеріалу при інтеркаляції, що спричиняє механічне руйнування електрода. Використання нанодисперсних оксидів заліза є ефективним шляхом вирішення цих проблем [3]. Зокрема, перспектива застосування нанодисперсного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в якості катодного матеріалу ЛДС привертає все більше уваги дослідників завдяки наявності в дефектній шпінельній структурі матеріалу октаедричних порожнин придатних для впровадження іонів Li^+ . Так у роботі [4] встановлено, що для ЛДС з катодом на основі нанодисперсного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ після першого циклу інтеркаляції/деінтеркаляції (діапазон напруг 0,1-3,0 В, величина струму розряду для перших двох циклів – 45 А/кг, для наступних – 500 А/кг) значення питомої ємності становить 1032 А-год/кг, а після 50 циклу – 224 А-год/кг.

Перспективною виступає можливість застосу-

вання у якості катодного матеріалу ЛДС мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, оскільки морфологія такого матеріалу дозволяє максимально заповнити позиції, придатні для локалізації іонів Li^+ , що передбачає кореляцію між величиною питомої площі поверхні катодного матеріалу та ємнісними характеристиками ЛДС. При цьому важливими залишаються питання встановлення умов стабільності кристалічної ґратки й позицій локалізації катіонів Li^+ при інтеркаляції та вивчення впливу величини площі питомої поверхні й розміру частинок на перебіг процесу розряду електрохімічної комірки.

Таким чином, метою даної роботи стало встановлення взаємозв'язку між структурними, морфологічними характеристиками мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, отриманого цитратним золь-гель методом та перебігом електрохімічних процесів у ЛДС з катодом на основі синтезованих матеріалів.

2. ОТРИМАННЯ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для синтезу мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ застосовано цитратний золь-гель метод, який передбачав, в нашому випадку, змішування 0.3М водних розчинів нітрату заліза і лимонної кислоти та утворенням золю цитрату заліза. Утворений внаслідок випаровування надлишку води полімерний ксерогель цитрату заліза відпалювався при температурі 200 °С протягом 1,5 години, що зумовлювало формування фази оксиду заліза.

Для аналізу фазового складу і кристалічної структури синтезованого матеріалу використовували дифрактометр Rigaku D/Max 2200 PC Ultima III (Cu K_α - випромінювання). Інформація про морфологічні характеристики синтезованих матеріалів була отри-

* kotsybynsky@gmail.com

мана методом адсорбції азоту на сорбометрі Quantachrome Autosorb Nova 2200e.

Вивчення електрохімічних властивостей синтезованого мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проводилось за допомогою двохелектродної комірки. Катодну суміш готували шляхом змішування синтезованого матеріалу із ацетиленовою сажею та зв'язуючою добавкою (полівініліденфторид) у співвідношенні – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: ацетиленова сажа : полівініліденфторид = 80 : 15 : 5 (%). Анодом виступав металічний літій. В якості електроліту використовувався 1 М розчин LiBF_4 у γ -бутиролактоні. Дослідження електрохімічних процесів при розряді ЛДС здійснювалося за допомогою імпедансного спектрометра Autolab/ Pgstat 12 у гальваностатичному режимі в діапазоні напруг 3,2-0,5 В. Розряд відбувався при струмах розряду 1.0С, 0.5С, 0.1С та 0.05С і температурі 25 °С. Для кількісного опису процесу інтеркаляції було використано параметр – ступінь впровадження x , який рівний числу молів іонів Li^+ перенесених через електроліт на катод при розряді в перерахунку на 1 моль катодного матеріалу:

$$X = \frac{M}{m} \cdot \frac{It}{F}, \quad (1)$$

де I – сила струму за умови гальваностатичних розряду/заряду впродовж часу t , m – маса катодного матеріалу з молярною масою M , F – число Фарадея.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно з результатами X-променевого аналізу в результаті відпалу рентгеноаморфного ксерогелю гідрату цитрату заліза при температурі 200 °С на повітрі формується ультрадисперсна фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 1). Розраховані по формулі Шеррера середні розміри областей когерентного розсіювання становлять 7-8 нм.

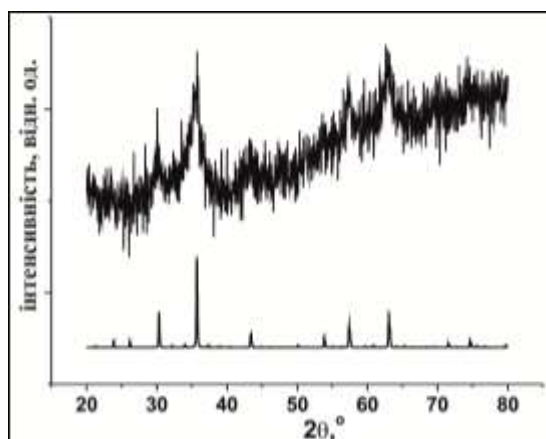


Рис. 1 – Дифрактограми синтезованого мезопористого та еталонного (ICSD #35643) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Питома площа поверхні синтезованого мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ розраховувалась за методом Брунауера-Емета-Тейлора (БЕТ) і становить 164 м²/г. При цьому основний вклад в об'єм пор здійснюють мезопори діаметром 3-7 нм з максимумом в околі 5 нм (рис. 2). Можна також виділити пори розмірами 2 нм.

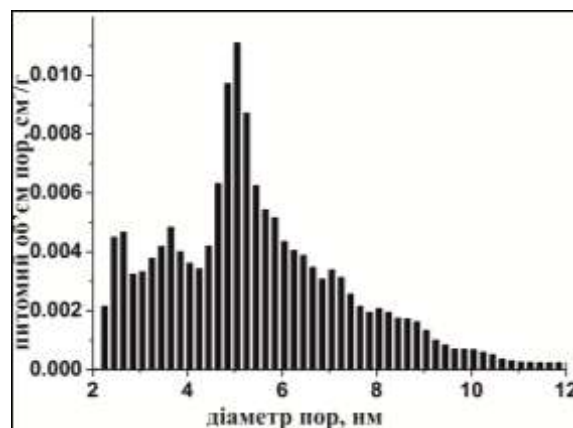


Рис. 2 – Розподіл пор за розмірами мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезованого цитратним золь-гель методом

Розрядні криві макетів ЛДС з катодами на основі мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для значень струму розряду 1.0С, 0.5С, 0.1С та 0.05С представлені на рис. 3. Максимальне значення питомої ємності розряду ЛДС становить 890 мА-год/г при струму 0.05С. Крім того при цьому струму розряду на гальваностатичній кривій присутнє характерне плато при напрузі близько 1,6 В, що відповідає реакції необоротної трансформації дефектної структури шпінелі $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в структуру кам'яної солі [5]. При збільшенні величини струму розряду питома ємність ЛДС спадає, досягаючи при струмі 1.0С значення 360 мА-год/г.

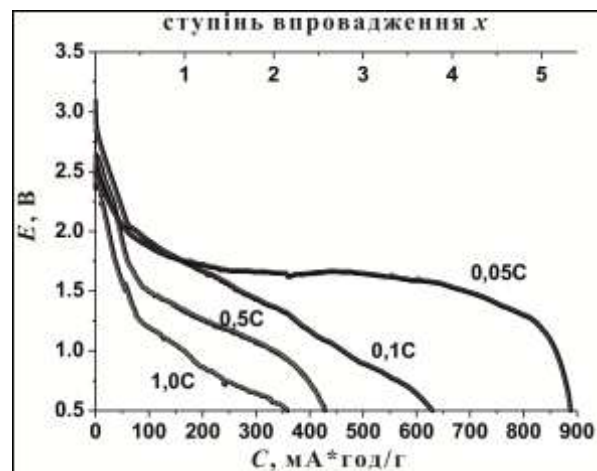


Рис. 3 – Гальваностатичні криві ЛДС з катодом на основі мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при різних режимах розряду

Доповнюють попередні результати електрохімічних досліджень мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ дані, отримано із порівняння інтегральних питомих енергетичних характеристик, зокрема питомої енергії, що

віддається в процесі розряду ЛДС $\left(W = \frac{\int I \cdot U(G)dG}{m \cdot t} \right)$

. Встановлено, що при струмі розряду 1.0С питома енергія ЛДС становить 200 мВт-год/г, що відповідає реальним експлуатаційним умовам роботи ЛДС.

Крім того, синтезований мезопористий $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ тестувався також в гальваностатичному режимі заряд/розряду в діапазоні напруг 3,2-1,6 В при струмі 0.1С. Для кількох початкових циклів питома ємність

розряду ЛДС змінюється мало, перебуваючи в околі 250 мА·год/г (рис. 4). Після 5-ого циклу відбувається різке зменшення питомої ємності розряду матеріалу, і після 20-ого циклу ємність рівна 93 мА·год/г. Кулонівська ефективність процесів заряду/розряду нелінійно залежить від номера циклу набуваючи максимального значення 57 % для 3-го циклу.

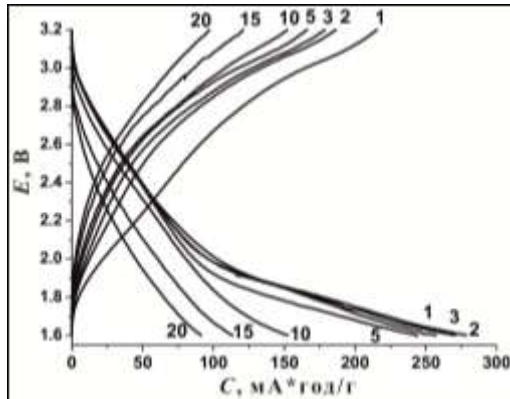


Рис. 4 – Заряд/розрядні криві для ЛДС з катодом на основі мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при струмі 0.1 С

Для опису процесу інтеркаляції іонів Li^+ в структуру мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при розряді ЛДС використовували теорію підпотенціального осадження, яка передбачає електростимульовану адсорбцію носіїв заряду на поверхню катодного матеріалу при потенціалах менших, ніж рівноважний нернстівський потенціал відновлення цього катіону металу. В цьому випадку при наявності взаємодії між інтеркальованими частинками для опису перебігу процесу інтеркаляції може бути застосована модель ізотермі адсорбції Фрумкіна [6]. Для процесу підпотенціального осадження при випадковому характері заповнення поверхневих позицій, наявності взаємодії між осадженими катіонами та присутності перколяційної дифузії носіїв заряду по поверхневих позиціях рівняння Нернста може бути записане у вигляді:

$$E(x) = E^0 - \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{x}{1-x} - \frac{RT}{F} \cdot xg - \frac{P}{x} \quad (2)$$

де E – електродний потенціал, E^0 – стандартний електродний потенціал, R – універсальна газова стала, T – температура, P – втрата енергії на подолання когезійних сил притягання між шарами матеріалу, g – параметр, що описує взаємодію.

Додатні значення $g > 0$ відповідають відштовхуванню між частинками, $g = 0$ визначає відсутність взаємодії, негативні значення $g < 0$ відповідають притяганню між частинками, причому максимального значення швидкість процесу набуває при $g = -4$, що передбачає формування нової фази.

Продиференціювавши рівняння (1) отримуємо функціональну залежність зміни потенціалу від зміни ступеня впровадження dE/dx :

$$\frac{\partial(E - E^0)}{\partial x} = -\frac{RT}{F} \cdot \left[g + \frac{1}{x(x_{\max} - x)} \right] \quad (3)$$

де x_{\max} – максимальне число молів літію пере-

несеного через електроліт в процесі розряду.

Використовуючи експериментальні розрядні криві (рис. 3) та (рис. 4) були побудовані залежності dE/dx , які добре апроксимувались функціями (3) (рис. 5). Виявлено, що в нашому випадку $g > 0$ (рис. 5, а), що відповідає кулонівському відштовхуванню між носіями заряду. На всіх залежностях $dE/dx(x)$ фіксується наявність двох етапів, причому перехід між ними відбувається в околі значень $x_{\text{кр}} = 0,4-0,5$. Збільшення струму розряду веде до збільшення g , тобто росту інтенсивності відштовхування між іонами Li^+ . Важливо, що при збільшенні номера циклу, в гальваностатичному режимі циклювання, фіксується зменшення вкладу другого етапу в залежність dE/dx при незначних змінах для першого етапу (рис. 5, б).

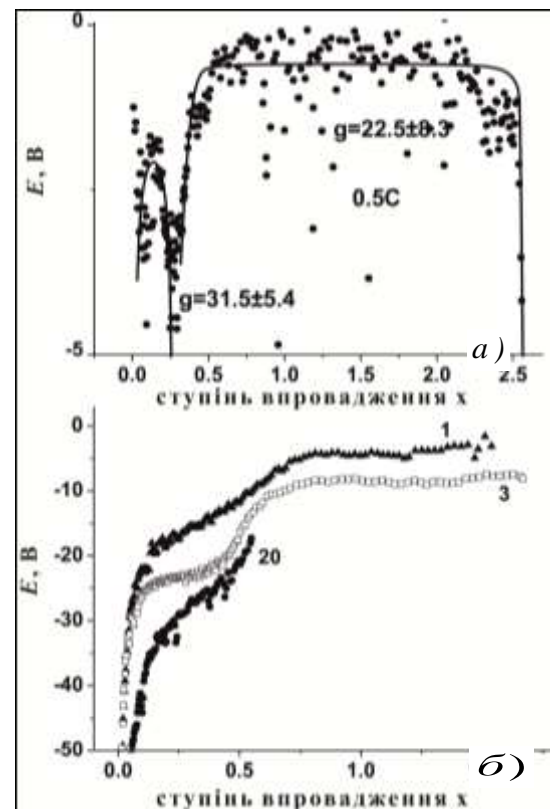


Рис. 5 – Залежності dE/dx для ЛДС з катодами на основі мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при струмі розряду 0.5С (а) та у випадку гальваностатичного циклювання при струмі розряду 0.1С (б)

Зважаючи на зроблені вище висновки про те, що залежність dE/dx для всіх досліджуваних систем добре описується ізотермою адсорбції Фрумкіна, можна запропонувати наступне пояснення наявності двох етапів зміни величини dE/dx . Ймовірно, перший етап відповідає накопиченню іонів Li^+ на поверхні границі розділу катодний матеріал/електроліт під час розряду ЛДС, причому для значень $x \leq 0,4-0,5$ процес накопичення є оборотним. Другий етап відповідає впровадженню іонів Li^+ в канали кристалічної структури катодного матеріалу, причому вже після 5-го циклу ефективність вилучення іонів Li^+ з ґратки різко зменшується, а після 20-го циклу працюють виключно поверхневі позиції іммобілізації літію в матеріалі.

Кінетика впровадження іонів Li^+ в структуру мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при розряді ЛДС вивчалася методом імпедансної спектроскопії. Діаграми Найквіста характеризуються наявністю високочастотного деформованого півкола, що передбачає перебіг фарадєвських процесів і низькочастотною частиною, яка описує процес дифузійного переносу заряду. Дифузійний імпеданс представляється у формі імпедансу Варбурга Z_w . Величина коефіцієнта Варбурга σ розраховувалася за нахилом лінійної частини залежностей дійсної складової імпедансу $\text{Re}Z$ від $\omega^{-1/2}$. В області низьких частот процес інтеркаляції описується напівнескінченною дифузією, при цьому коефіцієнт дифузії D_{Li} іонів Li^+ розраховується з виразу:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_{\text{Li}} D_{\text{Li}}^{0.5}} \right) \quad (3)$$

де C_{Li} – концентрація іонів Li^+ , які були перенесені через електроліт і впроваджені в структуру катодного матеріалу чи знаходяться на його поверхні [моль/см³], A – геометрична площа електрода, n – число елементарних зарядів, що перенесених катіоном, σ – коефіцієнт Варбурга.

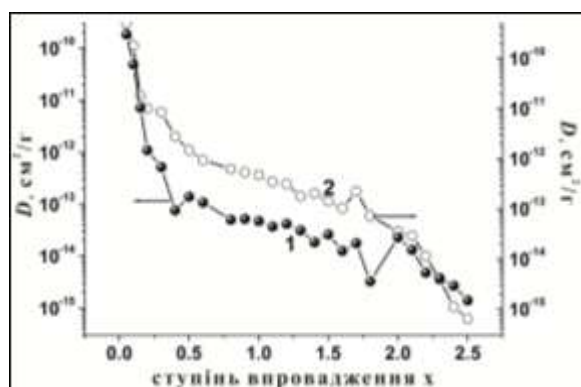


Рис. 6 – Залежність коефіцієнтів дифузії іонів Li^+ в структуру мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ від ступеня впровадження x

Встановлено, що при розряді ЛДС спостерігається перебіг двох кінетичних процесів (рис. 6), що узгоджується із припущенням про адсорбцію іонів Li^+ на поверхню катоду та інтеркаляцією в структуру матеріалу. Іони Li^+ накопичуються на поверхні і мігрують углиб ґратки, а їх місце займають наступні іони з електроліту. Накопичення заряду на поверхні границі розділу катодний матеріал/електроліт супроводжується перколяційною дифузією іонів Li^+ . Заповнення каналів для значення ступеня впровадження $x \leq 0,4$ призводить до різкого зменшення коефіцієнта об'ємної дифузії (крива 1, рис. 6) в діапазоні 10^{-10} – 10^{-13} см²/с. Водночас зменшується коефіцієнт перколяційної дифузії в діапазоні 10^{-10} – 10^{-12} см²/с (крива 2, рис. 6). Після заповнення поверхні при $x \approx 0,4$ спостерігається зменшення швидкості обох процесів із відповідним спадом кінетичних коефіцієнтів та зменшенням різниці між ними.

Отримані дані були використано при побудові електричної еквівалентної схеми (ЕЕС) для різних діапазонів значень ступеня впровадження x . Виявлено, що оптимальний збіг між експерименталь-

ними даними та результатами моделювання спостерігається при застосуванні схеми представленої на рис. 7, структурно близької до запропонованої авторами [7].

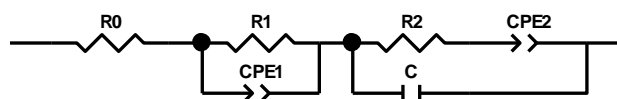


Рис. 7 – Еквівалентна електрична схема, використана для фітінга кривих Найквіста, отриманих для ЛДС з катодами на основі мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Схема включає в себе послідовно з'єднані опір R_0 , ланку R_1 -CPE₁ та ланку R_2 -CPE₂ -C. В цій схемі R_0 , відповідає опору електроліту та, незначною мірою, підвідних контактів. R_0 мало змінюється в процесі розряду, варіюючи в межах 5-10 Ом. Елементи постійної фази CPE було використано для забезпечення гнучкості моделювання імпедансу. Можна стверджувати, що ланка CPE моделює процес дифузії іонів Li^+ в катодному матеріалі після накопичення його на поверхні частинок. Відхилення значень CPE₁R від 0,5 пояснюється складністю морфології поверхні катодного матеріалу, а саме: його фрактальними властивостями. В цьому випадку закон Фіка не виконується, дифузію не можна вважати лінійною та напівнескінченною і класичний елемент Варбурга незастосовний. До значень $x \approx 0,5$ величина CPE₁R змінюється мало. Ланка R_1 -CPE₁ відображає протікання одностадійної електрохімічної реакції на границі розділу електрод/електроліт. В свою чергу, ланка R_2 -CPE₂-C описує накопичення іонів Li^+ на поверхні катодного матеріалу та його дифузію по ній. В цьому випадку елемент C має зміст адсорбційної ємності, CPE₂ характеризує перколяційну дифузію Li^+ , елемент R_2 характеризує процес переносу заряду при цьому.

4. ВИСНОВКИ

Проведено апробацію мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезованого цитратним золь-гель методом, в якості катодного матеріалу у літєвих джерелах струму та простежено перебіг електрохімічних процесів, що відбуваються в процесі розряду. На основі результатів хронопотенціометрії та опису процесу розряду ізотермою адсорбції Фрумкіна, запропоновано модель роботи ЛДС з катодом на основі мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, яка передбачає накопичення іонів Li^+ на поверхні границі розділу катодний матеріал/електроліт в процесі розряду та проникнення іонів Li^+ в канали кристалічної структури матеріалу.

Методом імпедансної спектроскопії встановлено, що при розряді ЛДС з катодом на основі мезопористого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ впродовж усього процесу спостерігається дифузія іонів Li^+ по поверхневих позиціях та углиб кристалічної ґратки матеріалу. Заповнення каналів кристалічної структури для значення ступеня впровадження $x \leq 0,4$ призводить до різкого зменшення коефіцієнта об'ємної дифузії в діапазоні 10^{-10} – 10^{-13} см²/с. Водночас зменшується і коефіцієнт перколяційної дифузії іонів Li^+ по поверхні (10^{-10} – 10^{-12} см²/с). Подальший розряд ЛДС супроводжується монотонним зменшенням коефіцієнтів дифузії.

Electrochemical Properties of Mesoporous γ -Fe₂O₃ was Synthesized by Sol-gel Citrate MethodV.O. Kotsyubynsky¹, A.B. Hrubciak¹, V.V. Moklyak², L.V. Mokhnatska¹¹ *Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko St., 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*² *G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics National Academy of Science, 36, Academician Vernadsky Blvd., 03680 Kiev, Ukraine*

Mesoporous γ -Fe₂O₃, was synthesized by sol-gel citrate method and investigated as cathode material for the lithium power sources. Values of the specific energy reached 200 W·h/kg at a rate of discharge 1.0C, which corresponds to real conditions working of lithium power sources. Two kinetic processes take place at the discharge of lithium power sources. The first stage corresponds to the accumulation of Li⁺ ions on the surface of the interface between the cathode material/electrolyte during discharge of lithium power sources. Accumulation of charge on the interface between the cathode material/electrolyte is accompanied by percolation diffusion of Li⁺ ions on the surface. The second stage corresponds to diffusion of Li⁺ ions in the crystal structure of the cathode material. The diffusion coefficients of lithium in the cathode material on the different stages of discharge process are calculated.

Keywords: Mesoporous γ -Fe₂O₃, Lithium power source, Specific surface area, Diffusion.

Электрoхимические свойства мезопористого γ -Fe₂O₃, синтезированного цитратным золь-гель методомВ.О. Коцюбинский¹, А.Б. Грубьяк¹, В.В. Мокляк², Л.В. Мохнацкая¹¹ *ГВУЗ "Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника", ул. Шевченко, 57, 76018 Ивано-Франковск, Украина*² *Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова, бульв. академика Вернадского, 36, 03680 Киев, Украина*

В работе представлены результаты апробации мезопористого γ -Fe₂O₃, синтезированного цитратным золь-гель методом, в качестве основы катодного материала в литиевых источниках питания. Значение удельной энергии разряда для литиевых источников тока с катодом на основе синтезированного мезопористого γ -Fe₂O₃ при токе разряда 1.0C составляет 200 Вт·ч/кг, что соответствует реальным эксплуатационным условиям. Предложена модель работы литиевых источников тока при разряде с катодом на основе полученных материалов, которая предусматривает накопление ионов Li⁺ на поверхности границы раздела катодный материал/электролит и их проникновение в каналы кристаллической структуры катодного материала.

Ключевые слова: Мезопористый γ -Fe₂O₃, Литиевые источники тока, Удельная площадь поверхности, Диффузия.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. Tarascon, *Nature* **407**, 496 (2000).
2. M.M. Thackeray, W.I. David, J.B. Goodenough, *Mat. Res. Bul.* **17** No 6, 785 (2010).
3. J.S. Chen, T. Zhu, X.H. Yang, H.G. Yang, X.W. Lou, *J. Am. Chem. Soc.* **132** No 38, 13162 (2010).
4. T. Kim, A. Magasinski, K. Jacob, G. Yushin, R. Tanenbaum, *Carbon* **52**, 56 (2013).
5. M. Pernet, P. Strobel, B. Bonnet, P. Bordet, Y. Chabre, *Solid State Ionics* **66** No 3-4, 259 (1993).
6. M.D. Levi, G. Salitra, B. Markovsky, H. Teller, D. Aurbach, U. Heider, L. Heider, *J. Electrochem. Soc.* **146** No 4, 1279 (1999).
7. A. Funabiki, M. Inaba, Z. Ogumi, S. Yuasa, J. Otsuji, A. Tasaka, *J. Electrochem. Soc.* **145** No 1, 172 (1998).