

УДК 547.791.8, 546.01.05+541.1363 548.736:546.34'821'4

І.М. Гасюк¹, В.В. Угорчук¹, Л.С. Кайкан², Ю.С. Кайкан¹

НАНОДИСПЕРСНИЙ МАГНЕТИТ В АМОРФНІЙ МАТРИЦІ ЯК КАТОДНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ЛІТІЄВИХ АКУМУЛЯТОРІВ СТРУМУ

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Спільна науково-дослідна лабораторія фізики магнітних плівок Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

Синтезовано колоїдну систему, що містить магнетит у формі нанотрубок у кристалічній матриці. Визначено коефіцієнт дифузії літію методом ЦВА. Показана перспективність використання такої сполуки як катода для літієвого джерела струму.

Ключові слова: нанодисперсний, магнетит, коефіцієнт дифузії, літієве джерело струму.

Вступ

Інтерес до синтезу нанодисперсного магнетиту викликаний передусім широким колом його практичного використання. Залежно від методу й умов отримання є можливість формування наночасток різної форми й розмірів. Так, у роботах [1; 2] показано, що поєднання механохімічного синтезу й ультразвукового диспергування дає можливість одержання пористих сферичних частинок магнетиту Fe_3O_4 із середнім розміром 6–12 нм, що є особливо цікавим при використанні такої речовини в біології та медицині. У роботах [3; 4] передбачена можливість використання як чистого, так і лінійованого магнетиту як електродів для літій-іонного джерела струму. Причому чистий магнетит пропонується використовувати як катод, а лінійований – як анод. Синтезований золь-гель методом і відпалений за температури 300°C упродовж 5 год, магнетит формує сильно пористий каркас, придатний для оборотної інтеркаляції іонів літію в процесі розряду джерела [5]. Оскільки порівняно більш високе входження літію спостерігається в гетерогенні структури, цікавим видається створення складної сполуки, у якій нанорозмірні частинки магнетиту включені в іншу фазу, що також здатна служити “господарем” для літієвої інтеркаляції.

Метою цієї роботи є синтез “колоїдної” системи, що містить магнетит у формі нанотрубок і сірковмісної фази, що в комплексі повинно забезпечити як високу іонну провідність, так і значне входження літію в таку структуру та дослідження дифузії іонів літію в процесі електрохімічної інтеркаляції.

Методика експерименту

Нанодисперсний композит магнетиту й сірковмісних сполук синтезувався гідротермальним методом за такою технологією: 20 мл водного розчину $Fe_2(SO_4)_3$, (0,05М) і 5 мл альбуміну перемішували в магнітній мішалці протягом 5 хв до отримання розчину оранжевого кольору. До отриманого розчину додали 8 мл етанолу (CH_3CH_2OH). Нарешті, при постійному перемішуванні крапельно додавали 10 мл 80 % розчину гідразину ($N_2H_4 \cdot H_2O$). Після перемішування впродовж 10 хв суміш помістили в автоклав з тефлоновим покриттям і прогрівали за температури 140 °C упродовж 24 год. Разом із пічкою отриманий продукт охолоджувався до кімнатної температури.

Додавання альбуміну передбачало формування часточок магнетиту у вигляді нанотрубок. Отримана сполука досліджувалася рентгенофазовим, термогравіметричним та мессбауєрівським методами на установках ДРОН-3, синхронному термічному аналізаторі STA 449 F3 Jupiter. Мессбауєрівські спектри Fe^{57} знімалися на спектрометрі MS1104-Em за температури 300 К. Значення ізомерного зсуву визначалися відносно α -Fe з використанням джерела γ -квантів Co^{57} у матриці Sr. Математична процедура розділення спектрів та обчислення їх параметрів проводилася з використанням універсальної комп’ютерної програми Univem MS-2,07.

Синтезовану сполуку було використано як катод у сконструйованій електрохімічній коміріці з літієвим анодом. Електролітом служив 1-молярний розчин $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні. Проводилися потенціостатичні дослідження на розрядному стенді з густиною струму $j = 10$ мкА. Імпедансні дослідження проводилися на спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA-2 у діапазоні

частот 0,01 Гц – 100 кГц, а потенціодинамічні вимірювання – у діапазоні напруг 1,0–4,0 В зі швидкостями розгортки від 0,01 до 0,005 мВ/с.

Результати та обговорення

На рис. 1 наведено термогравіметричні дослідження, згідно з якими втрата маси починається близько 50 °С (~10 мас. %), що пов'язано з десорбцією води у висушеному за кімнатної температури порошок. Значна втрата маси (~33,79 %) відбувається за температур 200–380 °С і відповідає розкладу гідроксидів заліза (III) до оксидів. Ці процеси супроводжуються екзотермічним піком за температури ~ 250 °С. Зміни маси (~11,20 мас. %) у діапазоні температур (600–700 °С), очевидно, можна пояснити утворенням легкої сірковмісної сполуки (SO_3). Яскраво виражених екзотермічних піків не спостерігається, що може бути свідченням відсутності фазових переходів першого роду й стійкості утвореної сполуки в кристалічному плані.

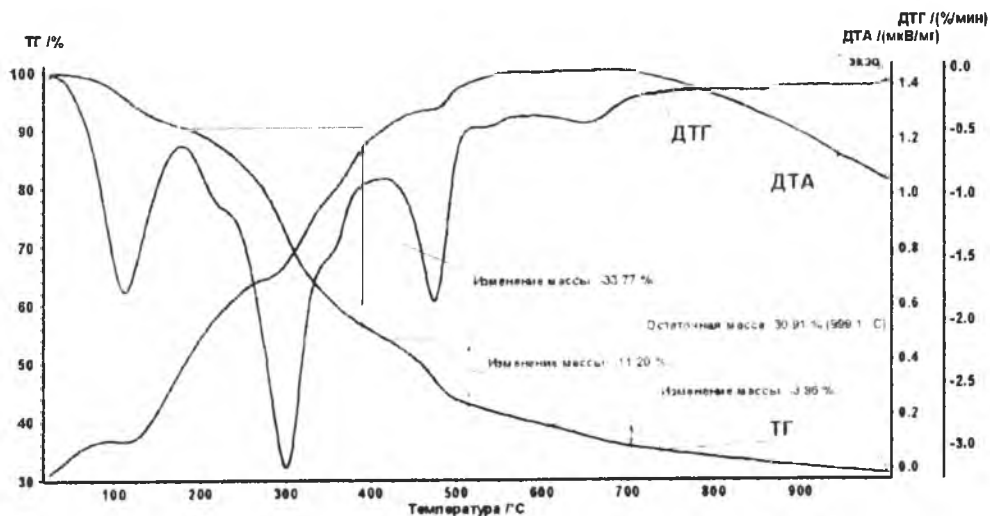


Рис. 1. Термограма синтезованої речовини

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 2) отриманий порошок є рентгеноаморфним. Дані мессбауерівського аналізу (рис. 3) показали відсутність магнітовпорядкованого стану заліза й сукупність парамагнітних дублетів, що, у цілому, є характерним для заліза в парамагнітному стані. Причому досить високе квадрупольне розщеплення (Δ) і хімічний зсув дублета № 2

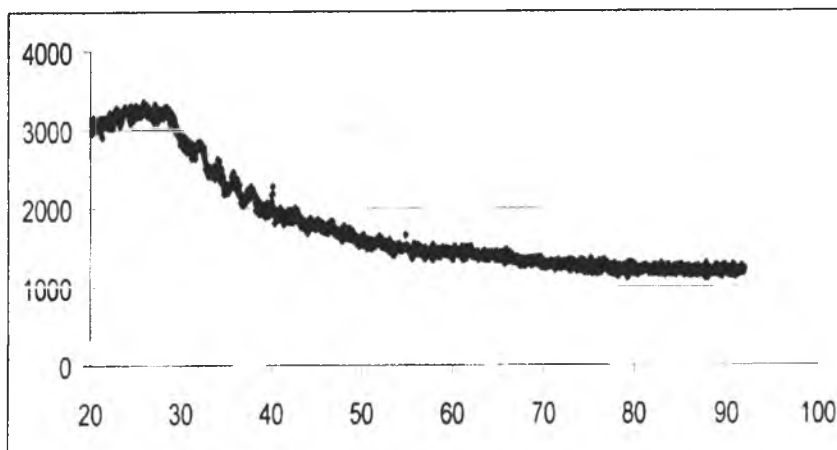


Рис. 2. Рентгенограма синтезованої речовини

(табл. 1) є типовим для катіонів Fe^{3+} , що знаходяться в симетричному кисневому оточенні. Відсутність магнітовпорядкованої компоненти є підтвердженням дрібнодисперсності зразків за даними рентгенофазового аналізу.

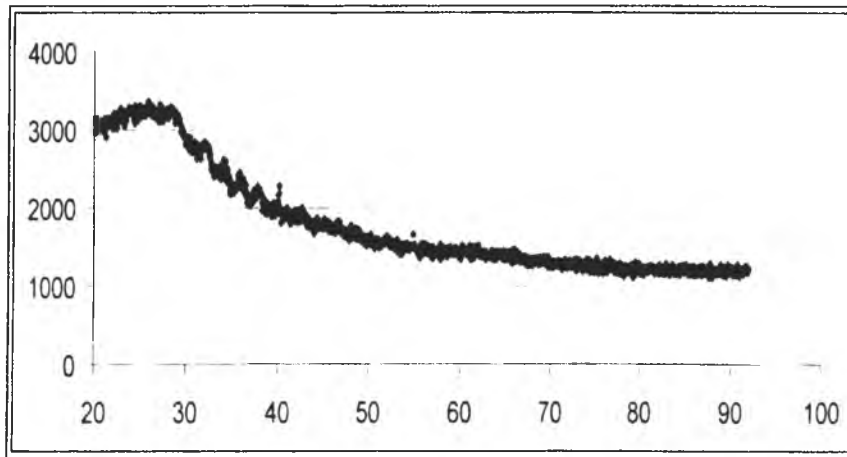


Рис. 3. Мессбауерівський спектр від Fe^{57} за кімнатної температури

На мікрофотографіях (рис. 4) видно, що нанотрубки магнетиту включені в агломеровані комплекси й утворена сполука являє собою компактні глобули з майже рівномірним розподілом Fe_3O_4 по об'єму. Складну (колоїдну) структуру підтверджено рентгеноаморфністю за даними дифрактограм.

Таблиця 1

Параметри мессбауерівських спектрів від Fe^{57} за кімнатної температури

Ім'я	I_s , мм/с	Q_s , мм/с	S відн.,%	G, мм/с
Doublet_1	1,4313	3,1012	8,57	0,2160
Doublet_2	1,6075	2,5739	24,58	0,3754
Doublet_3	1,3819	1,9649	7,08	0,4241
Doublet_4	1,7115	1,6035	2,31	0,2203
Doublet_5	0,5839	0,9946	57,45	0,6491

Розрядні криві перших трьох циклів електрохімічної комірки з катодом на основі синтезованої речовини представлені на рис. 5. Дана крива характеризується стабільним значенням робочої розрядної напруги ($U \sim 2,2$ В), що є прийнятним для створення 2-вольтового джерела.

Таблиця 2

Електрохімічні характеристики розряду синтезованої речовини

№ циклу розряду	C, А год/кг	E, Вт·год/кг	x	η , 100 %
1	365,1	790,2	2,8	96
2	345,1	697,1	2,6	83
3	363,5	695,4	2,8	85

Як видно з рис. 5 і табл. 2, комірка з катодом на основі синтезованої речовини характеризується високими стабільними параметрами, які практично не змінюються при циклічному режимі роботи. Так, утрата ємності між 1-м і 3-м циклами складає менш як 2 Агод/кг (~ 1 %). Очевидно, така висока відтворюваність пояснюється сильною розпорядкованістю системи катоду й стохастичним розподілом нанодисперсного магнетиту, що створює передумови для уникнення фазових перетворень при високих ступенях впровадження іонів літію і, таким чином, забезпечує хорошу цикльованість джерела.

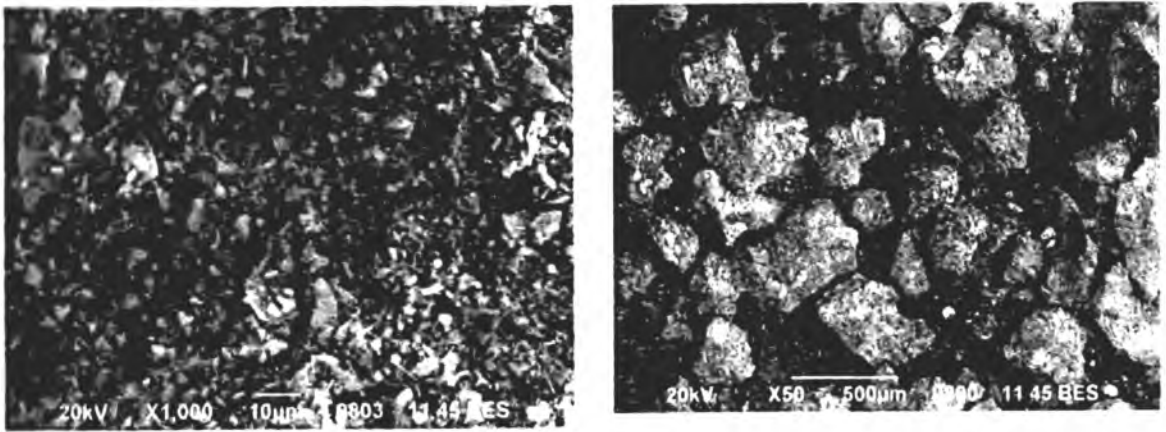


Рис. 4. Мікрофотографії синтезованої речовини

Для оцінки швидкості й глибини впровадження інтеркальованих іонів проводився розрахунок коефіцієнта дифузії літію в синтезовану речовину.

Потенціодинамічні криві (рис. 6), зняті з різною швидкістю розгортки (від 0,01 до 0,005 мВ/с) мають пік у розрядній області, зі збільшенням швидкості розгортки пік стає менш вираженим і зміщується в бік менших напруг. Залежність катодного струму в піковому значенні від напруги при різних швидкостях розгортки представлена на рис. 7.

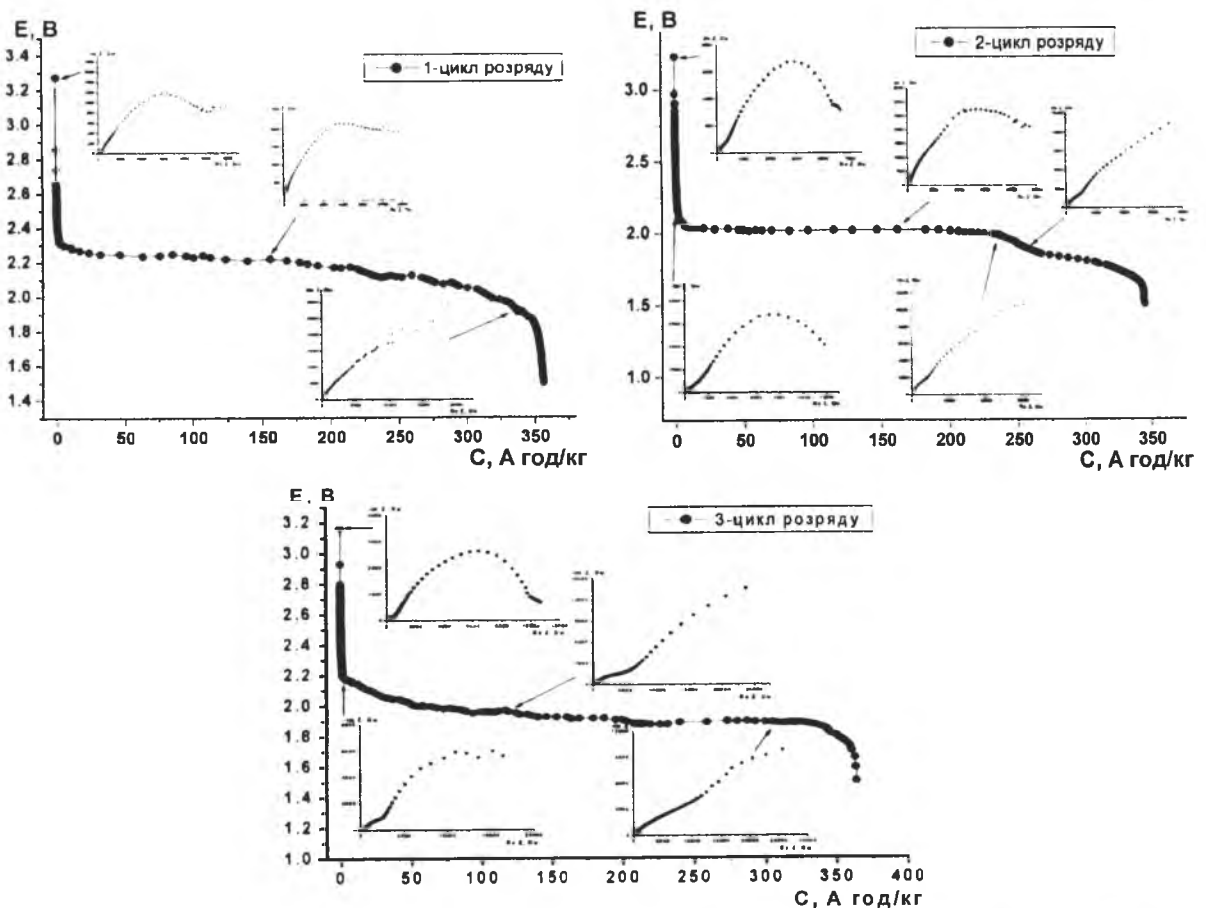


Рис. 5. Розрядні криві 1-го, 2-го та 3-го циклів розряду з відповідними імпедансними спектрами

Коефіцієнт дифузії літію, визначений на основі потенціодинамічних вимірювань, розраховувався зі співвідношення [6]:

Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника
код 02125266
НАУКОВА БІБЛІОТЕКА

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{3 \frac{1}{R^2 T^2}} D^2 A_{c_{Li}} v^2 \quad (1)$$

де i_p – значення струму в піку, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура, n – число носіїв заряду, A – площа контакту між катодом й електролітом (у даному випадку – це геометрична площа електрода), c_{Li} – концентрація іонів літію в катоді ($0,024$ моль см^{-3} , розрахована з об'єму елементарної комірки Fe_3O_4), і v – швидкість сканування потенціалу.

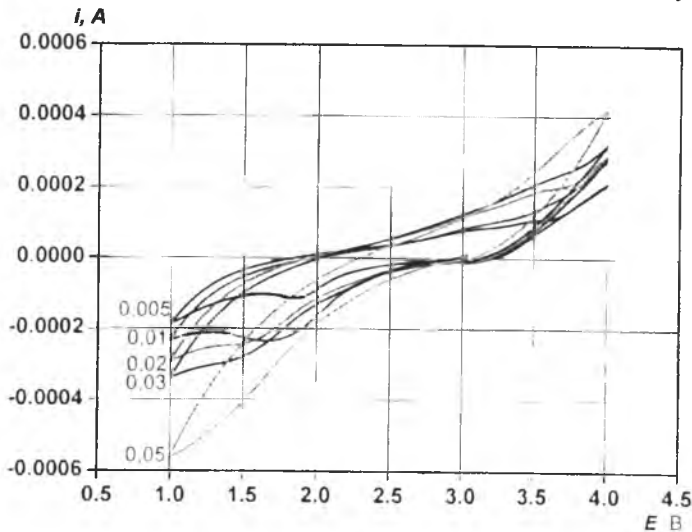


Рис. 6. Циклічні вольтамперограми композитного електрода, отримані за різних швидкостей розгортки потенціалу ($t = 25^\circ\text{C}$)

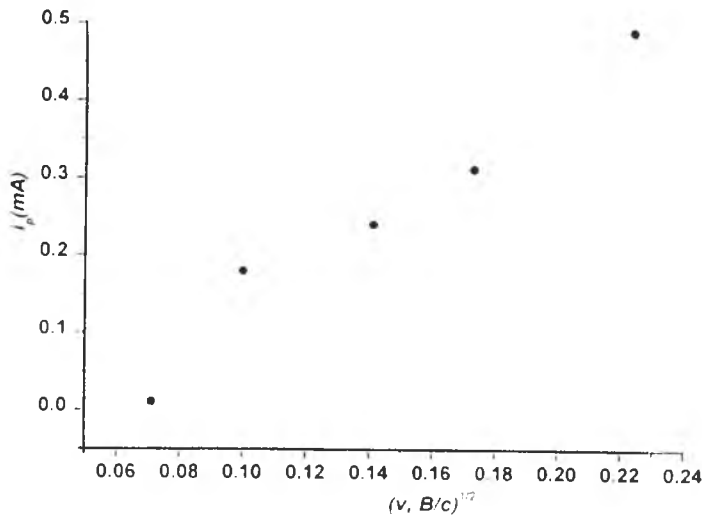


Рис. 7. Залежність катодного струму в піку ЦВА від швидкості розгортки потенціалу. Суцільна крива є лінійною апроксимацією експериментальної залежності

Для катодного процесу c_0 – початкова концентрація вакантних місць в інтеркалаті. При анодному струмі c_0 – вихідна концентрація літію в інтеркалаті. Уважаючи процес оборотним, для кімнатної температури ($T = 298 \text{ K}$)

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) n^2 A D_{Li}^2 c_{Li} v^2, \quad (2)$$

звідки $D \approx 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$.

Для уточнення значення D коефіцієнт дифузії визначався методом спектроскопії електродного імпедансу (SEI) [7].

В основі методу SEI лежить реєстрація частотних залежностей імпедансу електрохімічної комірки з наступним їх моделюванням еквівалентними схемами. З певним наближенням по-

часткову ділянку низькочастотної області годографів можна вважати лінійною, що дає можливість розрахувати коефіцієнт дифузії літію:

$$-\operatorname{Im} Z = \frac{W}{4\pi f}, \quad (3)$$

де W – константа Варбурга, f – частота змінного струму.

Константа Варбурга, у свою чергу, пов'язана із залежністю рівноважного потенціалу E від концентрації дифундуючого елемента c :

$$W = \frac{-dE/dc}{F\sqrt{D}}, \quad (4)$$

де D – коефіцієнт дифузії літію в катоді.

Зв'язок між E і c визначається із квазірівноважної розрядної кривої (залежності E від величини перенесеного заряду Q):

$$dQ = \frac{dcnt}{\rho}, \quad (5)$$

де ρ – густина катодного матеріалу.

Отже, на підставі рівнянь (3) – (5) можна отримати вираз для коефіцієнта дифузії D :

$$D = \frac{(dE/dQ)^2}{2\rho^2 W^2} = \frac{(dE/dQ)^2}{4\pi f\rho^2 (\operatorname{Im})^2}. \quad (6)$$

Розраховане за методом спектроскопії електродного імпедансу значення коефіцієнта дифузії для трьох циклів розряду складає

$$D \approx 3,0 \cdot 10^{-13} - 8,9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Значення D , отримане на підставі незалежних методів, збігається із точністю до порядку величини, що є свідченням коректності отриманих результатів.

Таким чином, у роботі показано, що електрохімічна комірка з катодом на основі синтезованої мезоскопічної сполуки з нанодисперсним магнетитом має пологу розрядну криву з робочою напругою $\sim 2,2$ В, питома електрохімічна ємність її складає ~ 350 А год/кг, яка практично не змінюється протягом досліджуваних трьох циклів розряду. Значення коефіцієнта дифузії є досить високим для такого типу систем і складає $D \approx 3,0 \cdot 10^{-13} - 8,9 \cdot 10^{-13}$ см²/с. Отже, синтезований матеріал є доволі перспективним у ролі катода для літієвих джерел струму циклічного режиму роботи.

1. Новиков С. И. Распределение катионов в механосинтезированном магнетите / С. И. Новиков, Е. М. Лебедева, А. К. Штольц // ФТТ. – 2002. – Т. 44, Вып. 1. – С. 119–127.
2. Sun J. Synthesis and characterization of biocompatible Fe_3O_4 nanoparticles / Jing Sun, Shaobing Zhou, Peng Hou // Journal of Biomedical Materials Research. Part AD01 10. – 10.02. – P. 334–341.
3. Wang S. Fe_3O_4 submicron spheroids as anode materials for lithium-ion batteries with stable and high electrochemical performance / Suging Wang, Jingying Zhang, Chihua Chen // Journal of Power Sources. – 2010. – № 195. – P. 5379–5381.
4. Umare S. S. Synthesis and characterization of polyaniline – Fe_3O_4 nanocomposite: Electrical conductivity, magnetic, electrochemical studies / S. S. Umare, B. H. Shambharkar, R. S. Ningthoujam // Synthetic Metals. – 2010. – № 160. – P. 1815–1821.
5. Горбик П. П. Получение полых сферических наночастиц магнетита / П. П. Горбик, И. В. Дубровин, Ю. А. Демченко // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, № 12. – С. 1446–1450.
6. Коровин Н. В. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития / Н. В. Коровин // Электрохимия. – 1999. – № 35 (6). – С. 738–745.
7. Чуриков А. В. Кинетика электрохимического внедрения лития в тонкие слои оксида вольфрама (VI) / А. В. Чуриков, А. В. Иванищев, И. А. Иванищева // Электрохимия. – 2008. – № 4 (5). – С. 574–586.

Was synthesized colloidal system which contains nanotubed magnetite in crystalline matrix. Was fixed diffusion coefficient of lithium by FRA method. Were displayed perspectives of using such compound like a cathode to lithium current source.

Key words: *nanodispersed, magnetite, diffusion coefficient, lithium current source.*

Гасюк Іван Михайлович – к.ф.-м.н., доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Угорчук Володимир Васильович – к.ф.-м.н., старший лаборант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Кайкан Лариса Степанівна – к.ф.-м.н., н.с. Інституту металофізики НАН України імені Г.В. Курдюмова;

Кайкан Юлія Степанівна – студентка III курсу фізико-технічного факультету.