

В.О. Коцюбинський¹, А.Б. Груб'як¹, В.В. Мокляк², Л.В. Мохнацька¹

Електрохімічні властивості нанодисперсного оксиду заліза у водних електролітах

¹ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, [v_kotsuybynsky@mail.ru](mailto:kotsuybynsky@mail.ru)
²Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Акад. Вернадського, 36, 03680, МСП, Київ-142, Україна, mvvmcv@mail.ru

В роботі приведено результати електрохімічних досліджень нанодисперсного оксиду заліза, синтезованого цитратним золь-гель методом у водному електроліті (3,5М КОН) за допомогою трьохелектродної комірки. За допомогою методу циклічної вольтамперометрії було визначено ступінь оборотності електрохімічних процесів, що відбуваються при заряд/розряді на електроді. Проведено гальваностатичне тестування в режимі заряд/розряді трьохелектродної комірки з робочим електродом на основі синтезованого матеріалу, які дозволили оцінити величину питомої ємності розряду оксиду заліза.

Ключові слова: Нанодисперсний оксид заліза, трьохелектродна комірка, питома ємність розряду, кулонівська ефективність, кристалічна структура.

Стаття поступила до редакції 05.07.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

Вступ

Останнім часом з'являються роботи, в яких висвітлюється перспектива застосування оксидів заліза в якості компонента електродного матеріалу для суперконденсаторів. Потенційними перевагами цих матеріалів залишаються високе значення теоретичної питомої ємності, низька вартість та нетоксичність матеріалів. Більшість робіт спрямовано на встановлення оптимального підбору цілого ряду вимог – контроль морфологічних та структурних параметрів, складу електродного матеріалу та вибір оптимального електроліту, так як основа катодної композиції повинна поєднувати такі характеристики як: розвинена поверхня, пориста структура та максимально можливе значення питомої провідності при кімнатній температурі. В цьому випадку важливе значення має питання вибору науково обґрунтованого методу отримання, який б дозволяв отримати матеріал із наперед заданими характеристиками, адаптованими для конкретної сфери застосування.

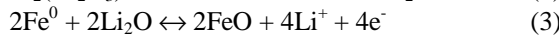
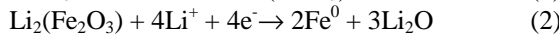
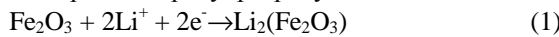
I. Апробація оксиду заліза як електродного матеріалу для суперконденсаторів

В роботі [1] пористі квіткоподібні наноструктури оксиду заліза (питома поверхня $64 \text{ м}^2/\text{г}$, діаметр пор $6,44 \text{ нм}$) отримувалися методом темплатного синтезу (осадження з суміші $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сечовини та бромиду тетрабутиламонію в присутності етиленгліколю). Склад електродного композиту: оксид заліза (70 мас. %), ацетиленова сажа (20 мас. %), ПВФ (10%). Розрядна ємність матеріалу становить 127 Ф/г (електроліт $0,5\text{M Na}_2\text{SO}_3$ при густині струму 1A/г). Матеріал продемонстрував (трьохелектродна схема – платиновий протиелектрод та насичений каломельний електрод порівняння) кулонівську ефективність 80% після 1000 циклів заряду/розряду.

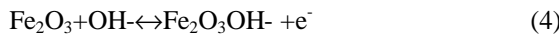
Повідомляється також і про значно вищі значення питомої ємності, зокрема авторами [2] при застосуванні тонких плівок оксиду заліза, отриманих відпалом преципітатів осаджених з розчину FeCl_3 досягнуто значення 540 Ф/г (електроліт 1 M розчин КОН при густині струму $2,5 \text{ A/г}$). Авторами встановлено критичну залежність характеристик електродного матеріалу від концентрації розчину з якого він був осаджений.

В роботі [3] здійснено порівняння характеристик симетричних (обидва електроди на основі багато-

шарових вуглецевих нанотрубок (БВНТ)) та гібридних конденсаторів (катод- БВНТ, анод –композит оксид заліза/БВНТ). Досягнуто значень питомої ємності до 100Ф/г (електроліт 1М LiClO₄ в суміші етилен карбонат/диметил карбонат (1:1) при густині струму 0,5А/г). Встановлено, що застосування композиту оксид заліза/БВНТ дозволяє збільшити питому ємність і досягнути питомої енергії до 50 Вт·год/кг та питомої потужності до 1000 Вт/кг у вікні потенціалів 0,0–2,8 В. Піки на вольтамперограмах конденсаторних систем оксид заліза/БВНТ в діапазоні потенціалів 1,8–2,5 В та 0,2–1,5В автори пов'язують з процесами інтеркаляції/ деінтеркаляції іонів Li⁺ та редокс-реакціями на поверхні оксиду заліза в процесі заряду/ розряду:



Можливим є і псевдоємнісний механізм оборотного накопичення заряду на частинках оксиду заліза за механізмом [4]:



Автори цієї роботи отримували нанодисперсний оксид заліза (розмір частинок 30-40 нм) гідротермальною обробкою суміші розчинів FeCl₃·6H₂O, ацетату натрію та полівінілпіролідону при температурі 200°C впродовж 18 год. Склад електродного композиту: оксид заліза(70 мас.%), графен (15мас.%), ПВФ (15мас.%). Композит після пресування в нікелеву сітку впродовж 12 год висушувався при температурі 80°C. Застосовувалася типова трьохелектродна схема – платиновий протиелектрод та насичений каломельний електрод порівняння, електроліт – 1М розчин КОН. При густинах струму 0,1-1,0А/г питома ємність матеріалу становить 210-340Ф/г, причому фіксується її ріст зі збільшенням густини струму.

Цими ж авторами здійснено порівняння електрохімічної поведінки нано- та мікрористалічного оксиду заліза за аналогічних експериментальних умов. В цьому випадку питома ємність також зростає з ростом густини струму, досягаючи значення 165 Ф/г при близькій до 100% кулонівській ефективності впродовж 500 циклів заряду/ розряду.

Таким чином основну роль в процесі накопичення заряду та формуванні подвійного електричного шару (ПЕШ) на поверхні електроду при заряд/розряду трьохелектродної комірки відіграє величина питомої поверхні матеріалу.

II. Електрохімічна поведінка нанодисперсного оксиду заліза в водних електролітах

Наступним кроком дослідження стало вивчення електрохімічних властивостей нанодисперсного оксиду заліза, отриманого цитратним золь-гель методом [5], у водних розчинах електроліту. Синтезований нанодисперсний матеріали розміром частинок 6–10 нм та питомою площею поверхні 164м²/г тестувався як електродний матеріал у

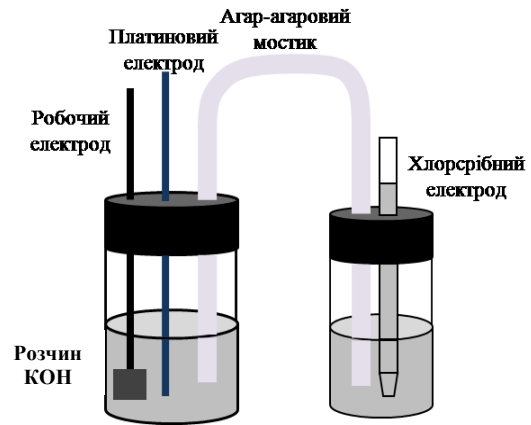


Fig. 1. Scheme of three-electrode test cell that used in the experiments with protons electrolyte.

водному електроліті (3,5М КОН). Вивчення електрохімічних властивостей нанодисперсного оксиду заліза у водному електроліті проводилось за допомогою триелектродної схеми (рис. 1). Робочий електрод готувався шляхом запресування в нікелеву сітку суміші оксид заліза / ацетиленова сажа / полівініліденфторид (розчин у тетрагідрофурані) у масовому співвідношенні 75:20:5 (%). Як протиелектрод використовували платиновий електрод, а електродом порівняння виступав хлор-срібний електрод.

Дослідження поведінки оксидів заліза в протонному електроліті передбачало декілька етапів. На першому етапі дослідження встановлювалася величина електродних потенціалів матеріалу U в досліджуваному електроліті. У водних електролітах досліджуваний матеріал характеризується негативним значенням потенціалу відносно хлор-срібного електроду порівняння. На наступному етапі методом циклічної вольтамперометрії встановлювалося положення та "ширина вікна потенціалів", в якому досліджуваний матеріал у водному електроліті володіє максимальною оборотною ємністю. Було вибрано мінімальне значення "ширини вікна потенціалів" $\Delta U = U_{\text{макс}} - U_{\text{мін}} = 0,5 \text{ В}$, положення

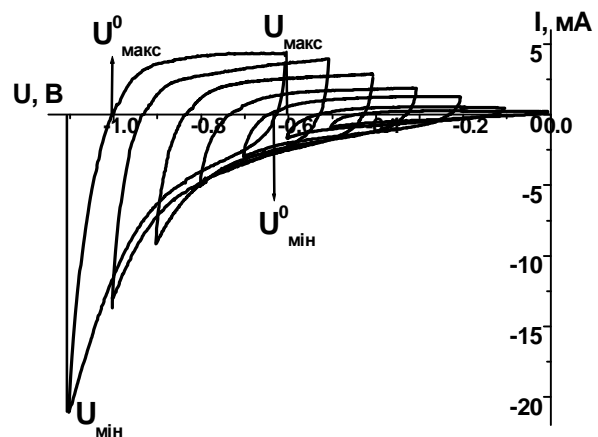


Fig. 2. CVA with condition of changing "potential window" position that obtained for nanostructure iron oxide what was synthesized by citrate sol-gel method.

якого змінювалось в потенціодинамічному режимі (швидкість сканування $S = 1 \text{ мВ/с}$) в діапазоні напруг [-1В; 0В]. Отримані за цих умов вольтамперограми представлені на рис. 2.

На отриманих кривих не спостерігається жодних чітко виражених катодних чи анодних піків, що зумовлене відсутністю або малою ймовірністю перебігу окисно-відновних реакцій для порівняно великих швидкостей сканування ($S = 1 \text{ мВ/с}$), коли домінуючий вклад в фіксовану величину струму чинять процеси електростимульованої адсорбції / десорбції та формування подвійного електричного шару на границі розділу електрод / електроліт.

На основі отриманих циклічних вольтамперограм розраховувалися зарядна та розрядна ємності першого циклу (рис. 3, а) із виразу $C_{\text{розряд/заряд}} = \frac{\int I(U)dU}{(U_{\text{макс/мін}}^0 - U_{\text{макс/мін}})S}$ та встановлено характер зміни кулонівської ефективності при варіаціях положення "потенціального вікна", в межах якого здійснювалось сканування (рис. 3, б).

Із зміною меж напруг сканування $\Delta U = 0,5 \text{ В}$ в діапазоні [-1В; 0В] зарядна та розрядна ємності неперервно зростають, проте швидкості їх росту відмінні, що і визначатиме максимум $a)$ онівської ефективності, близько 75 %, для $U_{\text{макс}} = -0,3$.

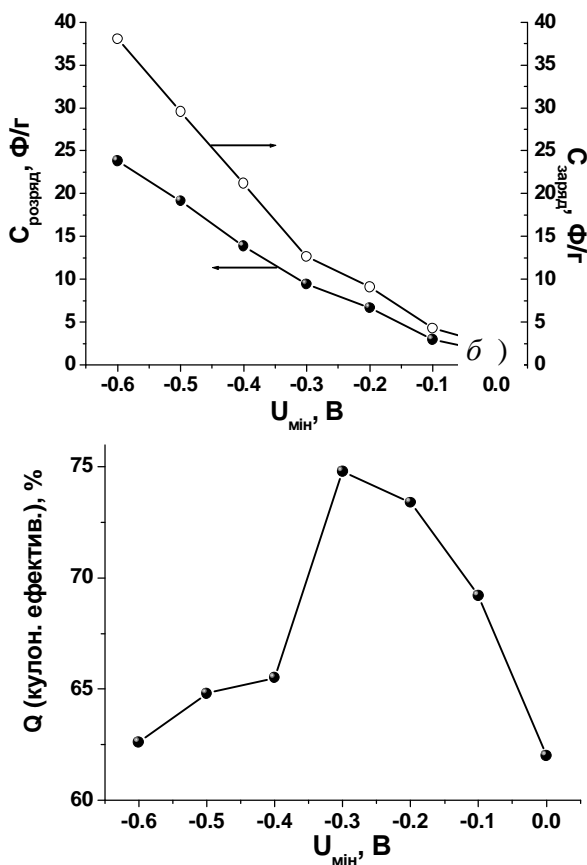


Fig. 3. Dependence of charge / discharge capacities (a) and Coulomb efficiency value (b) of the DEL formation on the electrode surface of the window position of the lower potential for nanostructure iron oxide synthesized by citrate sol-gel method.

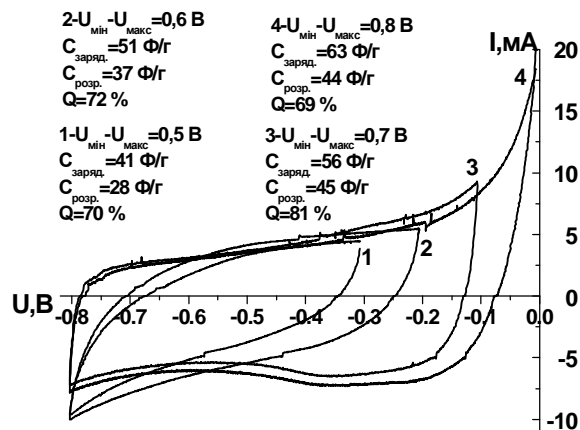


Fig. 4. CVA obtained for nanostructure iron oxide synthesized by citrate sol-gel method with changing condition ΔU window scanning speed $S = 1 \text{ мВ/с}$.

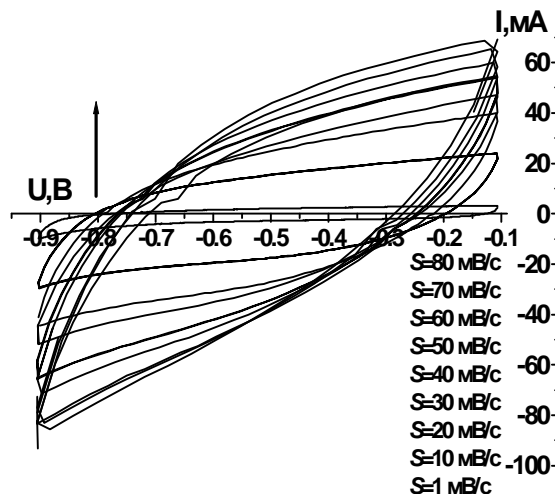


Fig. 5. CVA obtained for nanostructure iron oxide synthesized by citrate sol-gel method with condition changing speed scanning.

Наступним кроком дослідження було збільшення ширини "вікна потенціалів" ΔU , що дозволило встановити максимальні значення зарядної та розрядної ємності подвійного електричного шару (ПЕШ). Найвищі значення зарядної та розрядної ємності ПЕШ, сформованого іонами K^+ на границі розділу частинки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /електроліт становили 56 та 45 Ф/г відповідно (рис.4). Величина кулонівської ефективності трьохелектродної комірки складала 81 % для "потенціального вікна" [-0,1В; -0,8В].

Також було отримано розгортка вольтамперограм по швидкостям зміни потенціалу для діапазону напруг $\Delta U = [-0,9\text{В}; -0,1\text{В}]$ (рис. 5). Із залежності пікових значень потенціалів і струмів вольтамперограм від швидкості розгортки потенціалу, метод циклічної вольтамперометрії дозволяє визначати ступінь оборотності електрохімічного чи адсорбційного процесу.

Так, для оборотних процесів, контрольованих дифузією, потенціали піків не залежать від швидкості

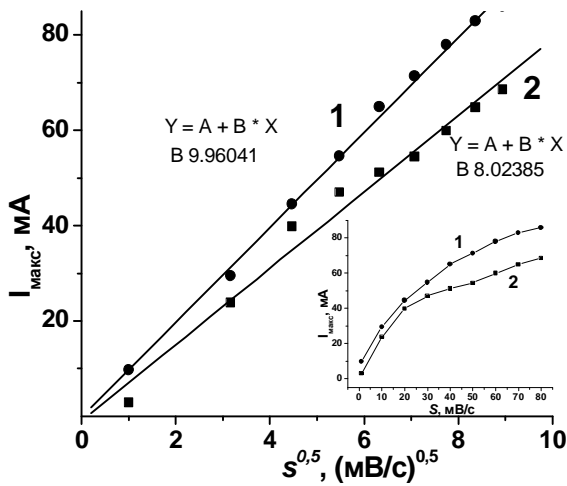


Fig. 6. Dependence of peak current values on anode (1) and cathode (2) CVA branches from scanning speed s (a) and $s^{0.5}$ (b).

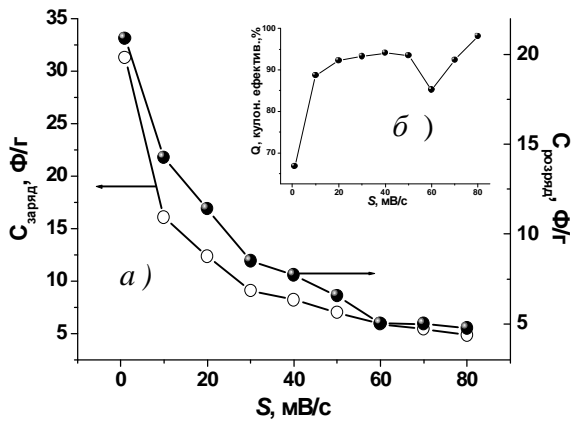


Fig. 7 Dependence of charge / discharge capacities (a) and Coulomb efficiency value (b) of the DEL formation on the electrode surface from potential changing speed for nanostructure iron oxide synthesized by citrate sol-gel method

розгортки потенціалу, а величина пікових струмів лінійно залежить від кореня квадратного з швидкості розгортки потенціалу. Потенціали піків для необоротних процесів також не залежать від швидкості розгортки потенціалу, проте величини пікових струмів в цьому випадку прямопропорційні швидкості розгортки. На основі аналізу отриманих даних (рис. 5) були побудовані відповідні залежності максимальних струмів на анодній та катодній вітках циклічних вольтамперограм від швидкості сканування (рис. 6, а та б).

Очевидно, що в нашому випадку формування ПЕШ відбувається як результат оборотних дифузійних процесів переносу іонів K^+ . Для такого процесу характерне те, що при низьких швидкостях розгортки потенціалу струм слабо залежить від швидкості сканування S .

Встановлено, що з ростом швидкості розгортки можна очікувати, як і у випадку ємнісних процесів, вихід на струм насичення, при якому електрохімічний процес не встигає за зміною потенціалу електро-

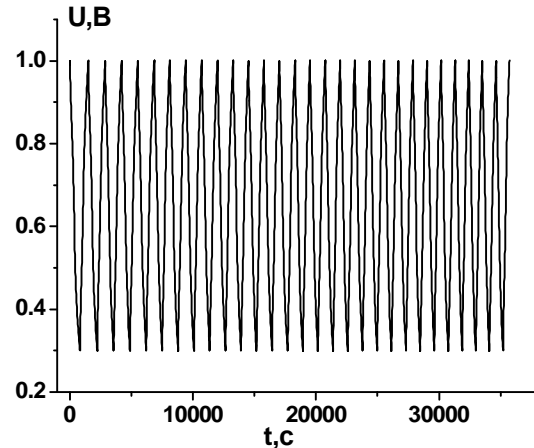


Fig. 8. Charge / discharge curves for the electrode based on a series 0.3M sample of annealed material at 200°C .

да і струми менше, а потім і зовсім перестають залежати від швидкості S . Ці закономірності є причинами залежності зарядної та розрядної ємностей ПЕШ на границі розділу електрод / електроліт від величини швидкості сканування (рис. 7).

Виявлено, що величина кулонівської ефективності нелінійно залежить від швидкості сканування з тенденцією до росту при збільшенні значення S .

Синтезований матеріал тестувався в гальваностатичному режимі при густині струму $0,1 \text{ А/г}$ в трьохелектронній комірці. Електролітом служив $3,5\text{М}$ водний розчин КОН. Отримані заряд/розрядні криві зображено на рис.8. Встановлено, що ємність першого циклу розряд/заряду становить 139 та 140 Ф/г відповідно і поступово зменшується досягаючи після 29 циклу значень 95 Ф/г і 105 Ф/г . Кулонівська ефективність після 29 циклу становить $89,9\%$.

Висновки

У роботі висвітлено проблематику застосування в якості електродного матеріалу електрохімічних джерел струму нанодисперсних оксидів заліза, з певним типом морфології, структурним впорядкуванням, розподілом та розміром пор. Здійснено дослідження електрохімічних властивостей отриманих матеріалів у протонному електроліті (КОН) та встановлено, що формування ПЕШ відбувається як результат оборотних дифузійних процесів переносу іонів K^+ . Максимальні значення зарядної та розрядної ємності ПЕШ, сформованого іонами K^+ на границі розділу частинки Fe_2O_3 /водний розчин $3,5\text{М}$ КОН складають близько 56 та 45 Ф/г відповідно при величині кулонівської ефективності $80,6\%$ для потенціального вікна $(-0,1 ; -0,8)\text{В}$ (дані вольтамперометрії).

Для випадку гальваностатичного розряду (густина струму $0,1 \text{ А/г}$) в трьохелектронній комірці, встановлено, що ємність першого циклу розряд/заряду становить 139 та 140 Ф/г відповідно і поступово зменшується досягаючи після 29 циклу значень 95 Ф/г і 105 Ф/г . Кулонівська ефективність після 29 циклу становить $89,9\%$.

Коцюбинський В.О. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Груб'як А.Б. – старший лаборант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Мокляк В.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник лабораторії фізики магнітних плівок;

Мохнацька Л.В. – аспірантка кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] S. Shivakumara, T.R. Penki, N. Munichandraiah. ECS Electrochemistry Letters 2(7), 60 (2013).
- [2] B.J. Lokhande, R.C. Ambare, R.S. Mane, S.R. Bharadwaj. Current Applied Physics 13(6), 985 (2013).
- [3] X. Zhao, C. Johnston, P.S. Grant. J. Mater. Chem. 19 (46), 8755 (2009).
- [4] M. Zhu, Y. Wang, D. Meng, Q. Xingzhang, D. Guowang. J. Phys. Chem. C. 116(30), 16276 (2012).
- [5] V.O. Kotsyubyns'kyu, V.V. Moklyak, A.B.Hrub"yak, Nanostrukturnoe materialovedenye 1, 3 (2013).

V.O. Kotsyubynsky¹, A.B. Hrubciak¹, V.V. Moklyak², L.V. Mokhnatska¹

Electrochemical properties Nanodispersed iron oxide in aqueous electrolytes

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine,
v_kotsyubynsky@mail.ru

²Institute of Metal Physics, National Academy of Science, 36 Ac. Vernadsky Boulevard., Kyiv, 03680, Ukraine, mvvmcv@mail.ru

Nanodispersed iron oxide was synthesized by sol-gel citrate method and investigated as electrode material for the electrochemical power sources, which based on non-aqueous electrolytes (3,5M KOH). The electrochemical research was conducted by using three electrode cell. Reversibility of electrochemical processes that occur during of charge/charge on the electrode was determined by cyclic voltammetry method. Using of three electrode cell with the working electrode based on synthesized material have enabled to estimate specific capacity of discharge of nanodispersed iron oxide.

Keywords: nanodispersed iron oxide, three electrode cell, specific capacity of discharge, Coulomb effectiveness.