

*В роботі представлено апробацію термічно відпаленого фториду заліза  $FeF_3 \cdot 3H_2O$  в якості катодного матеріалу для літій-іонного джерела струму (ЛІДС). Результати відображені в дослідженнях імпедансної спектроскопії і розрядних характеристиках сформованих ЛІДС. Питома ємність електрохімічного джерела на основі  $FeF_3$  перевищує характеристики з вихідним матеріалом, гідратованої форми  $FeF_3$ , на 70%*

*Ключові слова: гідратовані форми фторидів заліза, інтеркаляція, літій-іонні джерела струму*

*В работе представлена апробация термически отожженного фторида железа  $FeF_3 \cdot 3H_2O$  в качестве катодного материала для литий-ионного источника тока (ЛИИТ). Результаты отражены в исследованиях импедансной спектроскопии и разрядных характеристиках сформированных ЛИИТ. Удельная емкость электрохимического источника на основе  $FeF_3$  превышает характеристики с исходным материалом, гидратированной формы  $FeF_3$ , на 70%*

*Ключевые слова: гидратированные формы фторидов железа, интеркаляция, литий-ионные источники тока*

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛІТІЙ- ІОННИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ НА ОСНОВІ ФТОРИДУ ЗАЛІЗА

**П. І. Колковський**

Інженер I категорії\*

Контактний тел.: 099-901-18-23

E-mail: Pavlokolkovskyy@mail.ua

**Б. К. Остафійчук**

Член-кореспондент НАНУ,

доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри\*

Контактний тел.: 097-249-28-22

E-mail: Ostafiychuk@mail.ua

**В. В. Мокляк**

Кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник

Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Бул. ак. Вернадського, 36, м. Київ, Україна, 03680

Контактний тел.: 066-601-04-86

E-mail: mvvmcv@mail.ru

\*Кафедра матеріалознавства і новітніх технологій

Прикарпатський національний університет імені В. Стефаника

вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна 76025

### 1. Вступ

Вивчення електрохімічних процесів, які відбуваються в літій-іонних джерелах струму мають вагомe значення для живлення сучасної електротехніки. Мета експериментальних досліджень джерел живлення - отримання максимально можливих енергетичних характеристик, пошуком ефективних електродних матеріалів. Найбільш поширеними на сьогодні вважаються  $Li/MnO_2$ ,  $Li/V_2O_5$ , що володіють питомою енергією порядку 200 Вт-год/кг [1],  $C - 744$  Вт-год/кг [2],  $TiO_2 - 1000$  Вт-год/кг,  $Fe_2O_3 - 1100$  Вт-год/кг [3],  $FeF_2 - 1100$  Вт-год/кг [4].

Дана робота стосується апробації безводного фториду заліза в якості катодної композиції ЛІДС. Фторид заліза  $FeF_3$  є перспективним матеріалом для катодів ЛІДС. Перевагами застосування  $FeF_3$  в ЛІДС є порівняно висока напруга відкритого кола (до 4 В), питома ємність на рівні 200 мАхгод/г. Незважаючи на значну зацікавленість даною проблематикою, в літературі відсутні дослідження впливу умов отримання на струк-

турні параметри фториду заліза, кінетичні характеристики струмоутворюючих процесів, що відбуваються в ЛІДС, а також на їх енергоємнісні параметри.

Теоретична ємність ЛІДС на основі  $FeF_3$ , відносно іонів літію рівна 236 мАхгод/г, експериментально встановлена ємність становить 237 мАхгод/г [5].

Результати досліджень безводного фториду заліза як катодного матеріалу, що представлений в роботі отримані за допомогою імпедансної і месбауерівської спектроскопії. Енергетичні характеристики визначалися шляхом розряду, сформованих моделей ЛІДС, на основі дегідратованої форми  $FeF_3$ , струм розряду 100 мкА.

### 2. Об'єкти і методи дослідження

Вимірювання кінетичних параметрів процесу інтеркаляції іонів літію проводилося в сконструйованих макетах із застосуванням двоелектродної схеми. Катоди діаметром 25 мм виготовлялися шляхом нанесення

синтезованого матеріалу масою 30 мг у вигляді колоїдної пасти на нетканий поліпропілен із застосуванням в якості дисперсійного середовища розчину зв'язуючого компонента (полівінілденфториду) в ацетоні. Анодом виА користували металічний літій, в якості електроліту - 1М розчин  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні. Компонування макету ЛІДС проводилося в атмосфері осушеного аргону. Для детального дослідження перебігу струмоутворюючих реакцій, розряд комірки здійснювали у гальваностатичному режимі при струмі розряду 100 мкА.

Кінетичні закономірності літєвої інтеркаляції досліджувалися в сконструйованих макетах із застосуванням двоелектродної схеми методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот  $10^{-2} \div 10^5$  Гц за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB-12" фірми "ЕСО СЕМІЕ" укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES.

### 3. Результати та їх обговорення

Вихідним прекурсором для дегідратованого  $\text{FeF}_3$  використано комерційний  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Хімреактиви, хч), який згідно даних рентгенофазового аналізу (РФА) він являє собою суміш  $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ICSD #14134) [6] та безводного  $\text{FeF}_3$ , кристалграфічні параметри якого дуже близькі до даних отриманих авторами [7].

Отримання дослідженої форми фториду заліза проводилося стадійним термічним відпалом при 150 °С (1 год, видалення фізичної води) та 250 °С (2 год, видалення кристалічно зв'язаної, адсорбованої води) в потоці осушеного аргону. Згідно даних РФА і месбауверівської спектроскопії (МС), відпалений порошок є: безводний  $\text{FeF}_3$  - відносний вміст якого становить 60-65%;  $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  - 25-30%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гематит) 5-10%.

На рис. 1 представлені розрядні характеристики ЛІДС на основі гідратованої форми катоду  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (крива 1),  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  із додавання струмопровідної добавки - ацетиленової сажі (крива 2), дегідратованої форми  $\text{FeF}_3$  (крива 3). Як видно з рисунка, найменша ємність - 360 А·год/кг, притаманна вихідному матеріалу при значенні напруги 0,5 В. При додаванні до цього матеріалу струмопровідної добавки кількістю 20% вдалося збільшити ємність ЛІДС до 900 А·год/кг. Як показують експериментальні дослідження, можна досягнути кращих характеристик використовуючи термічний відпал матеріалу без додавання струмопровідної добавки (рис. 1, крива 3), що використовувалося в роботі. Розрядній кривій безводної форми  $\text{FeF}_3$  притаманна широка горизонтальна ділянка в діапазоні значень питомої ємності 200-1200 А·год/кг після якої відбувається різкий спад напруги відкритого кола. При глибокому розряді (до значення 0,5 В) досягнуто величини питомої ємності 1300 А·год/кг. В табл. 1 наведено результати питомих енергетичних характеристик ЛІДС сформованих на основі досліджених матеріалів.

Таблиця 1

№ з/п	Матеріал	C, А·год/кг	E, Вт·год/кг	x
1	$\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	360	756	1,5
2	$\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 20\% \text{AC}^*$	900	1800	3,8
3	$\text{FeF}_3$	1380	3036	5,5

Властивості електрохімічного впровадження іонів  $\text{Li}^+$  в катодний матеріал досліджувалися методом імпедансної спектроскопії.

Етапність процесу розряду простежується на діаграмах Найквіста, отриманих для ЛІДС з катодом на основі безводного фториду заліза (рис. 2).

На всьому діапазоні зміни ступеня впровадження ( $0 \leq x \leq 0,4$ ) залежність  $Z''(-Z')$  складається з низькочастотної вітки з кутовим коефіцієнтом більшим 1 та високочастотної дуги півкола. З ростом параметру x радіус півкола зменшується з одночасним розмиттям зони переходу між високо- та низькочастотною областями, також з одночасним зменшенням кута нахилу прямолинійної ділянки діаграми до значення 45°С.

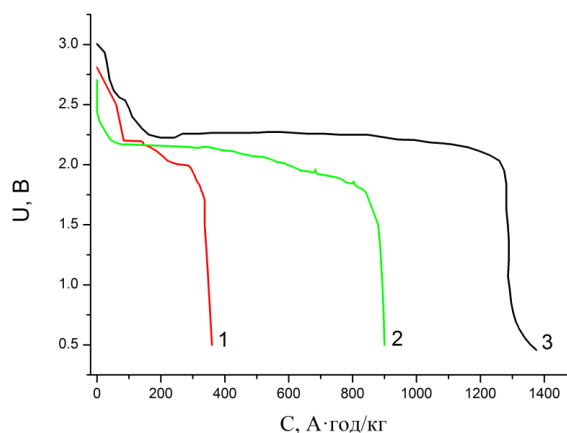


Рис. 1. Розрядні криві ЛІДС з катодом на основі  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  із додавання струмопровідної добавки (2), дегідратованої форми  $\text{FeF}_3$  (3)

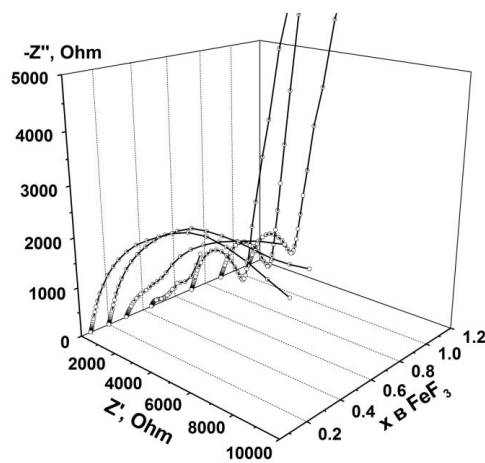


Рис. 2. Діаграми Найквіста модельного ЛІДС з катодом на основі безводного фториду заліза  $\text{FeF}_3$

Криві з катодом на основі безводного фториду заліза являють собою асиметричне півколо в області середніх частот в залежності від значення x, під різним кутом нахилу до дійсної осі. Для інтерпретації отриманих результатів проводився підбір еквівалентної електричної схеми, яка б задовільно описувала поведінку досліджуваної системи у всьому діапазоні час-

тот. Для цього нами була запропонована еквівалентна схема, зображена на рис. 3.



Рис.3 Еквівалентна схема для процесу впровадження іонів літію в матеріал FeF<sub>3</sub>

У даній схемі R1 опір електроліту, підвідних контактів і провідників. Для першого етапу моделювання, першу ланку (R<sub>2</sub>-CPE<sub>2</sub>) можна пов'язати з процесами дифузії через межу розділу електрод / електроліт [8]. Наступна ланка (R<sub>4</sub>-CPE<sub>1</sub>), яка являє собою дугу в середньочастотній області, виникає внаслідок ускладнення переносу заряду через границю розділу електрод / електроліт. Ланка R<sub>3</sub>-CPE<sub>3</sub> відповідає сповільненій дифузії впровадження частинок в об'єм катодного матеріалу.

Для першого етапу (0 ≤ x ≤ 0,4) ланка (R<sub>2</sub>-CPE<sub>2</sub>) відсутня. Ємність подвійного електричного шару на поверхні змінюється немонотонно. Водночас спостерігається різкий спад параметра R<sub>1</sub>. Як відомо, електрохімічне впровадження літію із розчину в електрод супроводжується утворенням на його поверхні так званої твердоелектролітної проміжної фази, яка призводить до значного зростання внутрішнього опору джерела струму [9-11]. Значення параметра CPE<sub>1</sub> монотонно спадає, що відповідає за поступовий перехід елемента CPE<sub>1</sub> до імпедансу Варбурга. Водночас спостерігається така ж зміна характеру ходу низькочастотної частини залежності Z'(ω<sup>-1/2</sup>) від одно- до дво-стадійного виду. Все це відбувається при зменшенні опору електроліту.

Значення параметрів ЕЕС, які описують діаграми найквіста, отримані для ЛІДС на основі FeF<sub>3</sub> представлені в табл. 2

Використовуючи методику аналізу залежностей ReZ (ω<sup>-1/2</sup>), розраховувався коефіцієнт дифузії Li<sup>+</sup> в катодному матеріалі FeF<sub>3</sub>. Виявлено, що коефіцієнт дифузії (рис. 4) зменшується від 10<sup>-11</sup> до 10<sup>-14</sup> см<sup>2</sup>/с із збільшенням ступеня впровадження іонів літію x в структуру матеріалу.

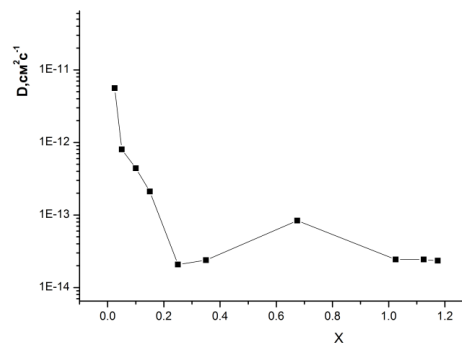


Рис. 4. Залежність коефіцієнта дифузії Li<sup>+</sup> в катоді від молярного вмісту Li<sup>+</sup> на 1 моль FeF<sub>3</sub>

#### 4. Висновки

1. Отримано дегідратований FeF<sub>3</sub> методом стадійного відпалу вихідного прекурсора FeF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O.
2. Досліджено безводний FeF<sub>3</sub> як катодний матеріал, при застосуванні його в ЛІДС. Досягнуто значення питомої ємності до 1300 Ахгод/кг, яка на 70% перевищує ЛІДС на основі гідратованого фториду заліза.
3. Виявлено що при додаванні до FeF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O струмопровідної добавки ємність ЛІДС збільшується в 2,5 рази відносно вихідного матеріалу.
4. За допомогою імпедансної спектроскопії отримано діаграми Найквіста і визначено коефіцієнт дифузії, який становить 10<sup>-11</sup>-10<sup>-14</sup> см<sup>2</sup>с<sup>-1</sup>.

#### Література

1. Львов, А.Л. Литиевые химические источники тока // Соросовский образовательный журнал, 2001, т.7, №3, сс. 45-51.
2. By Sung-Wook Kim, Dong-Hwa Seo, Hyeokjo Gwon et all. Fabrication of FeF<sub>3</sub> nano-

Таблица 2

x	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	CPE <sub>2</sub> -P	CPE <sub>2</sub> -P	R <sub>4</sub>	CPE <sub>1</sub> -T	CPE <sub>1</sub> -P	R <sub>3</sub>	CPE <sub>3</sub> -T	CPE <sub>3</sub> -P
0,2	9.87	0.64	1.220E-9	1.50	91.35	6.2427E-8	1.26	1313	9.1049E-5	0.610
0,4	8.23	78.16	0.00034	0.99	256.5	7.4455E-5	0.91	1349	0.00087	0.368
0,6	7.46	17.59	0.00035	1.23	258	5.0946E-5	0.90	1770	0.00092	0.339
0,8	5.00	25.3	0.00010	0.82	44.75	2.855E-5	0.78	1.125E+9	0.00084	0.321
1,0	5.2	35.02	4.633E-5	1.24	86.86	3.3189E-5	0.89	4.401E+11	0.00089	0.318
1,2	5.3	35.51	4.6972E-5	1.23	95.08	3.5185E-5	0.87	4.711E+12	0.00091	0.316

flowers on CNT branches and their application to high power lithium rechargeable Batteries // Journal of Advanced materials, 2010, №22, pp. 5260-5264.

3. Миронюк, І.Ф. Синтез, структура та електрохімічні властивості оксидних наноматеріалів: монографія / Миронюк І.Ф., Коцюбинський В.О., Остафійчук Б.К. – Івано-Франківськ, 2011. 443 с.

4. Yoshinari Makimura, Aline Rougier, Jean-marie Tar-

- ascon. Pulsed laser deposited iron fluoride thin films or lithium-ion batteries // Yoshinari Makimura / Applied Surface Science, 2006, №252, pp. 4587-4592.
5. Wen Wu, Ying wang at all. Structure and electrochemical performance of  $\text{FeF}_3 / \text{V}_2\text{O}_5$  composite cathode material for lithium-ion battery // Wen Wu / Journal of alloys and compounds, 2009, №486, pp.93-96.
  6. G. Teufer. The crystal structure of beta iron(III) trifluoride trihydrate,  $\beta\text{-FeF}_3(\text{H}_2\text{O})_3$  // G. Teufer / Acta Crystallographica, 1964, №17, pp. 1480-1480.
  7. H. Sowa, H. Ahsbahs. Pressure-induced octahedron strain in  $\text{VF}_3$ -type compounds // H. Sowa / Acta Crystallographica B, 1998, №55, pp. 578-584.
  8. Sluyters-Rehbach M. Impedances of electrochemical systems: terminology, nomenclature and representation. Part I: cells with metal electrodes and liquid solutions / M. Sluyters-Rehbach // Pure & Appl. Chem, 1994, V.66, №9, pp. 1831-1891.
  9. Ryu Y. Passivation kinetics of surface films formed on a graphite electrode in organic lithium salt solution as a function of salt anion type / Y. Ryu, S. Pyun // J. Electroanal. Chem. – 1997. – V.433. – P. 97-105.
  10. Yazami R. Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite-lithium electrode / R. Yazami // Electrochim. Acta. – 1999. – V. 45. – P.87-97.
  11. Churikov A. Lithium Intercalation into Titanium Dioxide Films from a Propylene Carbonate Solution / A. Churikov, V. Zobenkova, K. Pridatko // Russian Journal of Electrochem. – 2004. – V.40, №1. – P.63-68.

### Abstract

The article presents the testing of thermally annealed iron fluoride  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  as a cathode material for lithium-ion power source (LIPS). The advantages of application of  $\text{FeF}_3$  in LIPS is a relatively high voltage of an open circuit (up to 4 V) and specific capacity at 200 mA h/g. Obtaining of the studied form of iron fluoride was carried out by phased thermal annealing at 150 °C (1 h, removal of physical water) and 250 °C (2 h, removal of crystal adsorbed water) in the flow of drained argon. The results are revealed in the research of impedance spectroscopy and discharge characteristics of formed LIPS. It was determined that, for the increase of energy characteristics of LIPS the method of thermal annealing of  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  is more efficient than the addition of conductive additives to the cathode mixture. The discharge curve of anhydrous form of  $\text{FeF}_3$  is characterized by the broad horizontal area within the range of values of specific capacity 200-1200 A·h / kg, after which there is a sharp decline in voltage of the open circuit. With deep discharge (to 0.5 V) we have reached the values of specific capacity 1300 A·h/kg, that exceeds at 70% the specific characteristics of LIPS based on hydrated forms of  $\text{FeF}_3$ .

**Keywords:** hydrated forms of iron fluoride, intercalation, lithium-ion power source.

Для густини ймовірності появи турбулентних вихорів різної інтенсивності одержано залежність, яку названо гранично гіперболічним законом розподілу. Визначено його параметри. Цей закон виведено із принципу максимуму ентропії. Автори вважають, що така залежність відповідає найбільш раціональному (економному) розподілу кінетичної енергії між турбулентними вихорами

**Ключові слова:** гіперболічний розподіл, розподіл турбулентних вихорів, енергія турбулентних пульсацій, турбулентний спектр

Для плотности вероятности обнаружения турбулентных вихрей различной интенсивности получена зависимость, названная предельно гиперболическим законом распределения. Определены его параметры. Этот закон выведен из принципа максимума энтропии. Авторы считают, что такая зависимость соответствует наиболее рациональному (экономному) распределению кинетической энергии среди турбулентных вихрей

**Ключевые слова:** гиперболическое распределение, распределение турбулентных вихрей, энергия турбулентных пульсаций, турбулентный спектр

УДК 620.191.33 (045)

## ЭНТРОПИЙНАЯ МОДЕЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ ТУРБУЛЕНТНЫХ ВИХРЕЙ

**Н.И. Делас**

Кандидат технических наук, докторант\*

Контактный тел.: 067-501-62-77

E-mail: nikolaivad@gmail.com

**В.А. Касьянов**

Доктор технических наук, профессор

Кафедра механики\*

Контактный тел.: 050-700-79-04

E-mail: vakasyanov@mail.ru

\*Национальный авиационный университет  
пр. Комарова, 1, г. Киев, Украина, 03680