УДК 541.13

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗЫ FeNbO₄ СО СТРУКТУРОЙ α-РbO₂

© 2019 г. Д. Саритха*

Химический факультет, Университет К.Л., Хайдарабад, 50007 Индия *e-mail: sarithaiitm@gmail.com Поступила в редакцию 09.04.2018 г. После доработки 09.04.2018 г. Принята к публикации 25.07.2018 г.

Образцы FeNbO₄ нанометровых и микрометровых размеров получали золь-гель методом из полимерного прекурсора, а также твердофазным методом. Электрохимическое внедрение лития осуществляли для образцов обоих типов. Структурные изменения в процессе внедрения лития наблюдали методом внешнего РФА. Электрохимические кривые заряда—разряда показали внедрение 0.3 Li в получаемых образцах микрометрового размера при разряде до 1.0 В, причем в процессе заряда наблюдали экстракцию 0.1 Li. С другой стороны, в наноструктурированном образце внедрение 3 Li/FeNbO₄ наблюдали в процессе первого разряда, а 2.2 Li экстрагировалось при заряде до 3 В. Обратимую емкость 120 мА ч/г наблюдали после 20 циклов.

Ключевые слова: электрохимические исследования, золь-гель метод, электродный материал, FeNbO₄, РФА, внедрение лития, емкость, исследования заряда—разряда

DOI: 10.1134/S0424857019020087

ВВЕДЕНИЕ

Применение FeNbO₄ подробно исследовано в газовых датчиках [1], катализаторах и фотодетекторах [2, 3]. Электрические свойства FeNbO₄ описаны в литературе в отношении его потенциального применения в качестве анода в фотоэлектрохимических ячейках [3, 4]. Полиморфизм FeNbO₄ исследовали Рот и Варинг [5]. Структурные и магнитные свойства хорошо описаны в литературе [6]. FeNbO₄ проявляет полиморфизм в широком диапазоне. Известны три полиморфные модификации FeNbO₄, относящиеся к типам α-PbO₂, вольфрамита и рутила. Фазовая диаграмма Fe₂O₃-Nb₂O₅ показывает три модификации с определенным составом FeNbO₄ [7]. Fe и Nb случайным образом распределены в одной кристаллографической позиции в двух модификациях. Структура типа рутила существует при температуре выше 1380°С, структура типа α-РbO₂ – при температурах от 1085 до 1380°С, и структура типа вольфрамита существует при температурах ниже 1085°С. FeNbO₄, кристаллизующийся в структуре типа рутила с тетрагональной симметрией (пространственная группа P42/mnm), синтезирован при повышенной температуре. FeNbO₄ со структурным типом α-PbO₂ образуется при менее высокой температуре. Условия синтеза влияют на степень упорядочения катионов. Ионы Fe и Nb

находятся в упорядоченном состоянии в структуре вольфрамита, в то время как эти ионы находятся в разупорядоченном состоянии в структуре α -PbO₂ [7]. При превращении одной полиморфной модификации в другую происходит изменение физических и химических свойств.

FeNbO₄ со структурой типа α-PbO₂ кристаллизуется в орторомбической симметрии с пространственной группой Рbсп. Структуру составляют имеющие общие ребра октаэдры, которые образуют зигзагообразные цепи в направлении с. Каждая цепь содержит атомы Fe и Nb [7]. В данной структуре присутствуют две различные октаэдрические позиции, а именно A (4c) и B (8d). Атомы Fe и Nb случайным образом занимают октаэдрические позиции В (рис. 1). Остальные позиции А остаются вакантными. FeNbO₄ со структурой типа вольфрамита кристаллизуется в моноклинной симметрии с пространственной группой Р2/С. Ее образуют зигзагообразные цепи из имеющих общие ребра октаэдров NbO₆ и FeO₆, причем каждая цепь содержит Fe или Nb [8, 9]. FeNbO₄ со структурой типа рутила кристаллизуется в тетрагональной симметрии с пространственной группой Р42/тпт. В структуре рутила имеющие общие ребра октаэдры образуют прямые цепи в направлении c. Атомы Fe и Nb случайным образом занимают половину из доступных октаэдрических позиций [10].



Рис. 1. Изображение кристаллической структуры FeNbO₄ типа α-PbO₂: а – в плоскости *ab*, б – в плоскости *ac*, в – в плоскости *bc* (построено с помощью программного обеспечения Diamond).

Как описано выше, α-PbO₂ представляет собой интересный структурный тип. Эту структуру образуют упорядоченные октаэдры МО₆, что создает одномерный канал. В одномерный канал может быть внедрен Li. Это мотивировало настоящее исследование электрохимического поведения FeNbO₄ при внедрении-экстракции Li. FeNbO₄ может проявлять высокую удельную емкость, поскольку Fe³⁺ и Nb⁵⁺ могут одновременно подвергаться восстановлению. Имеются два сообщения в отношении применения FeNbO₄ для литийионных аккумуляторов. Шим и др. описали хорошие электрохимические характеристики наночастиц орторомбического FeNbO₄, полученных гидротермальным методом [11]. FeNbO₄ синтезировали твердофазным методом и использовали в качестве анодного материала [12]. В настоящей работе орторомбический FeNbO₄ синтезировали обоими методами, включая твердофазный и зольгель, и сравнивали результаты.

Доказано, что применение нанокристаллических материалов в качестве электродов является более предпочтительным по сравнению с объем α -Fe₂O₃, зависит от размеров кристаллитов. В случае рутила TiO₂ можно внедрить 0.06 Li/TiO₂ в микроразмерные кристаллиты, в то время как в случае наноразмерных кристаллитов может быть достигнуто внедрение 1 Li/TiO₂ [13, 14]. В кристаллиты α -Fe₂O₃ размером 0.5 мкм можно внедрить 0.1 Li/Fe₂O₃, в то время как достигнуто внедрение 1 Li/Fe₂O₃ в кристаллиты размером 20 нм [14]. Эти работы инициировали исследование внедрения Li в FeNbO₄ типа α -PbO₂, который был синтезирован золь-гель методом.

ными материалами. Поведение при внедрении Li,

подробно исследованное в случае рутила TiO₂ и

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $FeNbO_4$ со структурой α -PbO₂

FeNbO₄ получали твердофазным методом (**ТФР**) и золь-гель методом (**ЗГ**) для сравнения влияния размеров частиц на электрохимические характеристики.

301

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 3 2019



Рис. 2. Порошковые рентгеновские дифрактограммы FeNbO₄ типа α-PbO₂, синтезированного: а – твердофазным методом и б – золь-гель методом.

Твердофазная реакция (ТФР)

Стехиометрические количества Fe_2O_3 и Nb_2O_5 измельчали в ацетоне и из порошка прессовали таблетки диаметром 10 мм. Таблетки помещали в тигель из оксида алюминия и покрывали порошком того же состава. Затем тигель помещали в печь и медленно нагревали до 1300°С, после чего выдерживали в течение 48 ч. После термической обработки продукт быстро охлаждали до комнатной температуры. Процесс повторяли до получения однофазного материала.

Золь-гель метод (ЗГ)

Исходные вещества, используемые для получения FeNbO₄, представляли собой нитрат железа и Nb₂O₅ · xH₂O. Nb₂O₅ · xH₂O получали, осуществляя процесс, который описали Чжоу и др. (2007) [6, 15]. Прогнозируемое значение х составляло 4.25 согласно данным термогравиметрического анализа. Необходимое количество лимонной кислоты растворяли в дистиллированной воде, и полученный раствор выдерживали при 60°С. $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ растворяли в данном растворе. Fe(NO₃)₃ · 9H₂O добавляли в вышеупомянутый раствор и выдерживали при 60°С в течение нескольких часов, чтобы обеспечить образование комплекса металла. Затем добавляли этиленгликоль и повышали температуру до 90°С, чтобы ускорить стадию полиэтерификации. Полученный гель сушили при 120°С и подвергали разложению посредством нагревания на воздухе при

550°С в течение 3 ч. Полученный в результате порошок прокаливали при 700°С в течение 3 ч, чтобы получить FeNbO₄ со структурой α -PbO₂ [9].

Исследования

Порошковые рентгенограммы (ПРГ) снимали, используя рентгеновский дифрактометр Rigaku MiniFlex с источником излучения Cu K_{α} . Для определения морфологии образцов использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Ouanta 200 от компании FEI. Гальваностатические циклические исследования заряда-разряда осуществляли, используя устройство для циклических испытаний аккумуляторов Arbin BT 2000 от компании Arbin Instruments (США). Для электрохимических исследований использовали ячейки Swagelok от компании Swagelok (Бангалор, Индия). Для сборки ячеек использовали заполненный аргоном перчаточный бокс 120G от компании mBraun (Германия). Материал Teklon от компании Anatek (США) использовали в качестве сепаратора, и металлический литий чистоты 99.9% от компании Aldrich использовали в качестве противоэлектрода. Используемый электролит представлял собой 1 М LiPF₆ в EC + DMC (1 : 1) от компании Chile Industries Ltd. (Корея). Внешнее исследование методом РФА осуществляли, используя рентгеновский дифрактометр Rigaku MiniFlex в диапазоне 2 θ от 10° до 70° посредством покрытия электродов майларовой пленкой. Для внешних исследований методом РФА ячейки Swagelok разбирали в перчаточном боксе, электроды покрывали майларовой пленкой и получали порошковые дифрактограммы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазообразование и анализ

Порошковые дифрактограммы FeNbO₄, синтезированного методами ТФР и ЗГ, представлены на рис. 2. Дифрактограмма образца ТФР содержит узкие пики, свидетельствующие о получении кристаллической фазы. Образец является однофазным, и дифрактограммы индицируются на основании карты JCPDS № 84-1981. Дифрактограмма (рис. 2) образца FeNbO₄, полученного методом ЗГ (так называемого образца ЗГ) содержит широкие пики, свидетельствующие об образовании нанофазы. Рисунок 3 представляет снятые методом СЭМ фотографии образцов, полученных методами ТФР и ЗГ. Размер частиц в образце ТФР находится в диапазоне от 4 до 10 мкм, в то время как размер частиц в образце ЗГ находится в диапазоне от 400 до 500 нм.



Рис. 3. Полученные методом СЭМ изображения: а, $6 - \text{FeNbO}_4$ типа α -PbO₂, синтезированного твердофазным методом; в, $\Gamma - \text{FeNbO}_4$ типа α -PbO₂, синтезированного золь-гель методом.

Электрохимическое внедрение лития в FeNbO₄ muna α-PbO₂

Электрохимические характеристики FeNbO₄ типа α -PbO₂, синтезированного методами T Φ P и ЗГ, представлены на рис. 4. Кривые заряда-разряда получали в гальваностатическом режиме при скорости С/10 (реакция 1 Li в течение 10 ч). Потенциал уменьшается от потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) от 3.0 до 2.3 В в процессе разряда. Образование трех областей на профилях потенциал-состав четко видно на графиках дифференциальной емкости для наноразмерного FeNbO₄ типа α-PbO₂. Пик на производной кривой соответствует плато на профиле заряда-разряда. Эти плато четко видны на графике дифференциальной емкости (рис. 5б). Потенциал плавно изменяется в зависимости от содержания Li, проявляя поведение твердого раствора, и соот-



Рис. 4. Разрядные и зарядные кривые FeNbO₄ типа α -PbO₂, синтезированного методами ТФР и ЗГ.

303

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 3 2019

САРИТХА



Рис. 5. Разрядные и зарядные кривые FeNbO₄ типа α -PbO₂ (а) и график дифференциальной емкости (dQ/dV) для первых трех циклов вплоть до 1.0 В (б).

ветствует внедрению 0.16 Li, причем 0.54 Li вводится при среднем потенциале 1.90 В. Потенциал плавно изменяется в зависимости от содержания Li, проявляя поведение твердого раствора, и соответствует внедрению 0.4 Li в диапазоне от 1.8 до 1.45 В. 1.0 Li вводится при 1.35 В и 1.0 Li вводится при 1.18 В. Выше трех областей около 1.90, 1.35, 1.18 В на кривой появляются плато, которые соответствуют двухфазной природе процесса внедрения. Полная начальная разрядная емкость FeNbO₄ относительно Li⁺/Li составляет 390 мА ч/г, что



Рис. 6. Внешние рентгеновские дифрактограммы FeNbO₄ типа α -PbO₂, синтезированного твердофазным методом (а) в исходном состоянии, (б) после заряда.

соответствует внедрению 3.0 Li в предположении восстановления Fe³⁺/Fe²⁺, Nb⁵⁺/Nb⁴⁺ И Nb⁴⁺/Nb³⁺ соответственно [11, 12]. Начальная зарядная емкость составляет 274 мАч/г, что соответствует экстракции 2.2 Li. Следовательно, остаток 0.8 Li необратимо вводится в течение первого цикла. Необратимая потеря емкости может быть обусловлена небольшими структурными изменениями, которые происходят в процессе внедрение лития. Настоящее исследование показывает, что в FeNbO₄ со структурой α -PbO₂ может происходить обратимая интеркаляция лития с образованием фазы Li_{2.2}FeNbO₄. В случае образцов, синтезированных методом ТФР, интеркалируется 0.3 Li/FeNbO₄.

Наноразмерный образец FeNbO₄ типа α -PbO₂ проявляет высокую активность внедрения Li, но для объемного образца активность очень низкая. В микроразмерный FeNbO₄ типа α -PbO₂ вводится только 0.3 Li/FeNbO₄, и получаемая в результате емкость составляет 40 мА ч г⁻¹. Низкая активность внедрения Li у объемного FeNbO₄ типа α -PbO₂ при комнатной температуре согласуется с предшествующими сообщениями в отношении рутила TiO₂ [14]. Как очевидно следует из профилей потенциал—состав, количество Li, вводимого в образцы, зависит от размера кристаллитов.

Дифрактограммы, полученные *ex situ*, снимали для электродов, синтезированных методом ТФР, чтобы исследовать структурные изменения, происходящие в процессе внедрения лития. Рисунок 6 представляет дифрактограммы микроразмерного



Рис. 7. Разрядные и зарядные кривые FeNbO₄ типа α -PbO₂ и график дифференциальной емкости (dQ/dV) для первых трех циклов вплоть до 1.3 В.

FeNbO₄ типа α -PbO₂, полученные *ex situ*. При заряде до 3.0 В (экстракция 0.1 Li) наблюдается такая же дифрактограмма, как для исходного электрода.

Рисунок 7 представляет разрядные и зарядные кривые и соответствующий график дифференциальной емкости для FeNbO₄ типа α -PbO₂, синтезированного методом ЗГ в диапазоне потенциалов от 3.2 до 1.3 В. Рисунок 8 показывает, что при задании потенциала отсечения на уровне 1.3 вместо 1.0 В вводится 2.0 Li, а при заряде экстрагируется 1.16 Li. При последующем циклическом исследовании обратимо вводится 1.16 Li. Между процессами разряда и заряда наблюдается относительно небольшая поляризация по сравнению с циклическим исследованием в диапазоне от 3.0 до 1.0 В (рис. 6).

Внешние исследования РФА осуществляли для FeNbO₄ со структурой α -PbO₂, синтезированного методом ЗГ, диапазон потенциала циклических испытаний составлял от 3.2 до 1.3 В. Дифрактограммы представлены на рис. 9. Дифрактограммы четко показывают, что в процессе внедрения лития пики становятся шире (рис. 9б, 9в), соглас-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 3 2019

но предположению для реакции внедрения при комнатной температуре. В процессе экстракции пики сужаются по сравнению с фазой, содержащей введенный Li, свидетельствуя о восстановлении кристалличности фазы. Результаты РФА показывают, что структура α -PbO₂ является устойчивой для обратимого внедрения и экстракции лития, и что существенные структурные изменения не происходят.

Рисунок 10 представляет циклические характеристики FeNbO₄ типа α -PbO₂, полученного методом 3Г, при скоростях заряда—разряда, составляющих C/10. При скорости C/10 после первого цикла образец ЗГ проявляет высокую емкость вследствие улучшенной кинетики внедрения Li и большей площади поверхности образцов ЗГ по сравнению с образцом ТФР. Количество лития, вводимого в FeNbO₄, уменьшается при увеличении размера кристаллитов. Такое поведение аналогично поведению формы брукита [16]. FeNbO₄ типа α -PbO₂, полученный методом ЗГ, проявляет меньшее снижение емкости по сравнению с образцом ТФР. САРИТХА



Рис. 8. Разрядные и зарядные кривые FeNbO₄ типа α -PbO₂ и график дифференциальной емкости (dQ/dV) для первых трех циклов вплоть до 1.5 В.



Рис. 9. Внешняя дифрактограмма FeNbO₄ типа α -PbO₂, синтезированного золь-гель методом: a - B исходном состоянии, δ – после разряда до 1.5 В, в – после разряда до 1.0 В, г – после заряда до 3.0 В (* соответствует пику стальной фольги).

КРАТКИЕ ИТОГИ И ВЫВОДЫ

В настоящей работе фаза FeNbO₄, которая кристаллизуется со структурой α -PbO₂, синтезирована методами ТФР и ЗГ. В случае образцов, синтезированных методом ТФР, внедряется



Рис. 10. Поведение при циклическом испытании электродов на основе $FeNbO_4$ типа α -PbO₂.

0.3 Li/FeNbO₄, в то время как в случае образцов, синтезированных методом 3Г, может внедряться 3 Li/FeNbO₄. Частицы меньших размеров могут приспосабливаться к повышенной деформации, сопровождающей реакции внедрения—экстракции Li, и могут выдерживать высокие скорости заряда—разряда за счет создания коротких путей для диффузии Li⁺, а также для переноса электро-

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 3 2019

нов. Таким образом, значительное изменение реакционной способности по отношению к литию наблюдается при уменьшении размера частиц до нескольких нанометров в случае $FeNbO_4$ типа α -PbO₂, при этом наблюдается хорошее сохранение емкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dawson, D.H. and Williams, D.E., As-sensitive resistors: surface interaction of chlorine with semiconducting oxides, J. Mater. Chem., 1996, vol. 6, p. 409.
- Leiva, H., Sieber, B., Khazai, K., and Dwight., A structural and electronic relationships between conducting iron niobates and iron tungstates, *J. Solid State Chem.*,1982, vol. 44, p. 113.
- 3. Ehrenberg, H., Wltschek, G., and Theissmann, R., The Magnetic structure of FeNbO₄, *J. Magn. Mater.*, 2000, vol. 218, p. 261.
- 4. Schmidbauer, E., Electrical conductivity, thermopower, and 57Fe Mossbauer spectroscopy of solid solutions $Fe(Nb_{1-x}W_x)O_4, 0 \le x \le 0.4, J.$ *Phys. Condens. matter.*, 1998, vol. 10, p. 8279.
- Roth, R.S. and Waring, J.L., Ixiolite and other polymorphic types of FeNbO₄, *Amer. Miner.*, 1964, vol. 49, p. 140.
- Harrison, W.T.A. and Cheetham, A.K., Structural and Magnetic Properties of FeNbO₄-II, *Mater. Res. Bull.*, 1989, vol. 24, p. 523.
- Koenitzer, J., Khazai, B., and Hormadaly, J., Preparation and photoelectronic properties of FeNbO₄, *J. Solid State Chem.*, 1980, vol. 35, p. 128.

- 8. Noda, Y., Shimada, M., and Koizumi, Magnetic and Electrical Properties and Mossbauer Effect in the Solid Solution $Fe(Nb_{1-x}W_x)O_4$ ($0 \le x \le 1$), *J. Solid State Chem.*, 1979, vol. 28, p. 379.
- Theissmann, R., Ehrenberg, H., Weitzel, H., Fuess, H., Nanostructured cation distribution in FeNbO₄: A synchrotron powder diffraction and transmission electron microscopy investigation, *J. Materials Science.*, 2002, vol. 37, p. 4431.
- Schmidbauer, E. and Schneider, J., Electrical Resistivity, Thermo power, and 57Fe Mossbauer Study of FeNbO₄, J. Solid State Chem., 1997, vol. 134, p. 253.
- Shim, H.W., Cho, I.S., and Hong, K.S., Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of FeNbO₄ nano spheres, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2012, vol. 120, p. 82.
- Sri Devi Kumari, T., Vinith Gandhi, R., and Rahul, G., Electrochemical lithium insertion behavior of FeNbO₄: Structural relations and in situ conversion into FeNb₂O₆ during carbon coating, *Materials Chemistry* and Physics, 2014, vol. 145, p. 425.
- Larcher, D., Masquelier, C., and Bonnin, D., Effect of Particle Size on Lithium Intercalation into α-Fe₂O₃, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, p. A133.
- Anji Reddy, M., Satya Kishore, M., and Pralong, V., Room temperature synthesis and Li insertion into nanocrystalline rutile TiO₂, *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, p. 1299.
- Zhou, Y., Zifeng, Qiu., and Mengkai, Lu., Preparation and characterization of porous Nb₂O₅ nanoparticles, *Mater. Res. Bull.*, 2008, vol. 43, p. 1363.
- Anji Reddy, M., Pralong, V., and Varadaraju, U.V., Crystallite Size Constraints on Lithium Insertion into Brookite TiO₂, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2008, vol. 11 (8), p. A132.