

УДК 544.6.018

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THE Fe/Fe₃O₄/C/NaCl SYSTEM

KRAVCHENKO O.V., PERSHINA K.D.

*Inter-Agency Department of Electrochemical Energy Systems
katherinepersh@gmail.com*

Electrochemical behavior of the Fe/Fe₃O₄/C/NaCl system in the exothermic redox reaction with oxygen was studied using electrochemical impedance spectroscopy. In modeling electrochemical impedance spectra of samples during the redox reaction the formation of a new phase with a low conductivity was revealed. This phase is characterized by the appearance of a constant phase element (CPE) in the equivalent circuit of the spectrum. The contacting of the Fe / Fe₃O₄ / C / NaCl system with oxygen leads to a 5 °C increase in temperature and creates conditions for the formation of a new phase with high impedance values (increased by three orders of magnitude) and capacity reduction of the shunted capacitance by 2 orders of magnitude. The conductive properties of the new oxide phases were determined by the Mott-Schottky equation, which relates the change of the space charge layer capacitance with applied potential. A relationship between increasing temperature, changing the total potential and formation of iron oxides with different compositions on the surface of iron particles was established. It was found that the formation of the new electrochemical system is possible under spatial distribution of the temperature gradient. The heuristic model of the temperature gradient distribution was proposed.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА СИСТЕМИ Fe/Fe₃O₄/C/NaCl

КРАВЧЕНКО О.В., ПЕРШИНА К.Д.

*Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України
katherinepersh@gmail.com*

Було вивчено електрохімічну поведінку системи Fe/Fe₃O₄/C/NaCl при екзотермічній окислювально-відновній реакції з киснем з використанням спектроскопії електрохімічного імпедансу. При моделюванні спектрів електрохімічного імпедансу зразків під час окислювально-відновної реакції було виявлено утворення нової фази з низькою провідністю. Ця фаза характеризується фактом появи елемента постійної фази (CPE) в еквівалентній схемі спектру.

Таким чином, контакт системи Fe/Fe₃O₄/C/NaCl з киснем призводить до підвищення температури на 5 °С, а також створює умови для формування нової фази з високими значеннями імпедансу (збільшення на три порядки) і зниження ємності шунтованого конденсатора - на 2 порядки. Провідні властивості нових оксидних фаз визначали з використанням рівняння Мотт-Шотки, що пов'язує зміну ємності шару просторового заряду з прикладеним потенціалом. Встановлено наявність взаємозв'язку між підвищенням температури, зміною сумарного потенціалу і формуванням оксидів заліза з різними складами на поверхні часток заліза. Було встановлено, що формування нової електрохімічної системи можливе при просторовому розподілі температурного градієнта. Запропоновано евристичну модель розподілу температурного градієнту.

Відомо, що зміна температури електрохімічної системи супроводжується появою тепло- та масообмінних явищ, пов'язаних з утворенням термогальванічних елементів (ТГЕ) [1-3]. Особливий інтерес викликають системи на основі заліза і його сполук через їх низьку вартість, доступність та екологічну безпеку [3]. Тому для дослідження впливу градієнта температури на зміну електрохімічних властивостей була обрана система Fe/Fe₃O₄/C/NaCl, що здатна до екзотермічної редокс реакцій за участю кисню повітря.

Методологія досліджень

Вплив градієнта температури редокс реакцій за участю кисню повітря на зміну електрохімічних властивостей досліджувався у термоактивній системі, що складається з порошкового металічного заліза, графіту, порошку оксиду заліза й хлориду натрію (Fe/Fe₃O₄/C/NaCl). Експеримент проводився у зібраних елементах формату 2032. Елементи готувалися із суміші реагентів масою 0,8 г, що була відпресована під тиском 6 атм. в атмосфері аргону (без доступу кисню). Електрохімічні виміри проводили в двохелектродній комірці на електрохімічному модулі Autolab-30 моделі Pgstat302n Metrohm Autolab, оснащеному модулем FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот 10⁻² – 10⁶ Гц. Управління модулем здійснювали за допомогою програми Autolab 4.9 за стандартною процедурою з подальшою обробкою в пакеті Zview 2.0. Виміри проводили в двох режимах: 1- в герметичному; 2- у присутності кисню повітря. Контакт з повітрям здійснювався протягом 20 хвилин у комірках з перфорованими кришками, закритими герметичним покриттям, що знімається.

Результати та їх обговорення

Аналіз спектрів імпедансу встановив, що в герметичній комірці відбувається утворення електрохімічної системи з відносно низьким активним і реактивним опором ($Z' < 100$ Ом, $Z'' < -50$ Ом), яку можна описати моделлю, що складається з шунтованого конденсатора в області високих частот, послідовно сполученого з резистором. Подібна еквівалентна схема характерна для систем, що утворюють подвійний електричний шар (ПЕШ) з дифузійною областю. Розрахункова ємність модельного конденсатора склала – 42,5 нФ/г в умовах високої провідності системи (рис.1, табл.1).

Моделювання спектрів електрохімічного імпедансу зразків в умовах редокс реакції виявило утворення нової фази з низькою провідністю, що характеризується появою елементу CPE в еквівалентній схемі спектру. Таким чином, при контакті системи Fe/Fe₃O₄/C/NaCl з киснем спостерігається не лише підвищення температури на 5 °С, але і поява нової фази, яка на 3 порядки підвищує як активний, так і реактивний опір системи, з одночасним зниженням ємності шунтованого конденсатора на 2 порядки (рис.2, табл. 1).

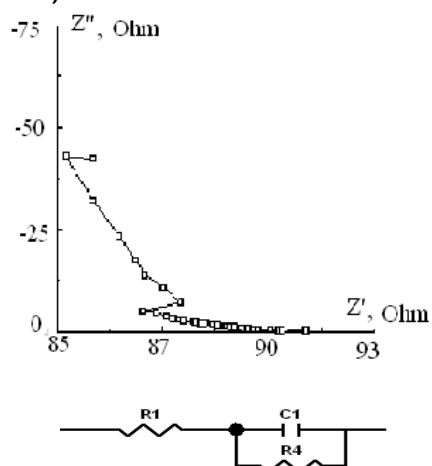


Рис.1. Спектр імпедансу системи Fe/Fe₃O₄/C/NaCl в герметичній комірці

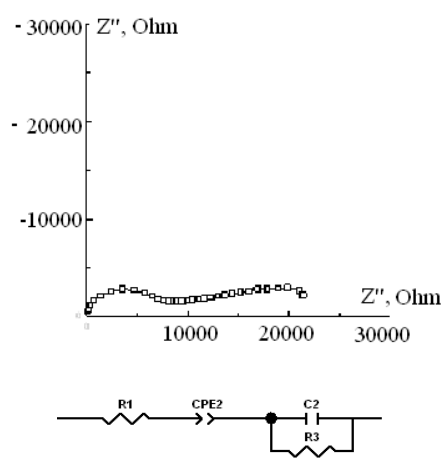


Рис.2. Спектр імпедансу системи Fe/Fe₃O₄/C/NaCl при контакті з повітрям

Таблиця 1. Значення елементів еквівалентних схем зразків

Зразок	С, Ф	Похибка, %	CPE	Похибка, %
Інертний	42,5·10 ⁻⁹	2,04		
Повітряний	1,07·10 ⁻¹⁰	5,4	CPE – P – 0,3	8,1
			CPE – T – 2,5·10 ⁻⁶	19,7

Згідно з дослідженнями, проведеними в [4], при окисленні заліза можливе утворення тонких плівок Fe_3O_4 або $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з шпінелеподібною структурою. Зростання цих плівок є чинником, що контролює дифузію і міграцію структурних іонних дефектів. Зміна швидкості руху цих дефектів впливає на утворення ПЕШ й його ємність, яка згідно рівнянню Мотте-Шотткі впливає на різницю потенціалів в напівпровідникової системи.

$$1/C^2 = 2/\varepsilon\varepsilon_0 eN_D (E - E_{fb} - kT/e),$$

де ε - діелектрична проникність середовища, ε_0 - діелектрична проникність вакууму, N_D - щільність донорних вакансій, E_{fb} - потенціал плоских зон, E - поляризаційний потенціал, k - константа Больцмана, T - абсолютна температура.

Відповідно до цього рівняння, різниця між поляризаційним потенціалом і потенціалом плоских зон напівпровідникової компоненти повинна збільшитися на 0,05 В при підвищенні температури на 5 °С при дотриманні умов постійності діелектричної проникності середовища. Експериментально встановлено, що в досліджуваній системі різниця потенціалів зростає на 0,1 В при підвищенні температури на 5 °С. Це узгоджується з припущенням про формування складної напівпровідникової системи на поверхні часток заліза, що складається з оксидів заліза різного складу, які можуть мати різні значення діелектричної проникності.

Аналіз отриманих результатів дозволив передбачити, що в умовах доступу кисню через певні канали можливо формування нової системи, що володіє іншими електрохімічними властивостями. Імовірність появи такої системи регулюється градієнтами температури не лише в горизонтальному напрямі [3], але й у вертикальному (рис.3).



Рис. 3. Схема формування температурних градієнтів в системі $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{NaCl}$

Висновки

Дослідження спектрів імпедансу системи Fe/Fe₃O₄/C/NaCl в інертному режимі і при доступі кисню повітря встановило появу нової фази, яка на 3 порядки підвищує як активний, так і реактивний опір, а також змінює механізм провідності досліджуваної системи при контакті з киснем повітря. Порівняльний аналіз результатів експерименту з наявними літературними даними показав, що в результаті взаємодії часток заліза з киснем повітря в умовах екзотермічної редокс реакції на поверхні металу утворюються стійкі оксиди, що формують нову фазу з напівпровідниковими властивостями. Формування нової електрохімічної системи можливе лише в умовах об'ємного розподілу градієнта температури.

Перелік посилань

- [1] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis. New and Old Concepts in Thermoelectric Materials// *Angewandte Chemie International Edition*, - 2009.- 48(46).- P.8616–8639.
- [2] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects// *Energy & Environmental Science*.- 2009.- 2(5). – P. 466 - 479.
- [3] J. P. Heremans, B. Wiendlocha and A. M. Chamoire, Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors// *Energy & Environmental Science*.- 2012.- 5. – P. 5510-5530.
- [4] W. S. Li, J. L. Luo Electrochemical investigations on formation and pitting susceptibility of passive films on iron and iron-based alloys// *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2 (2007) 627 - 665