

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ В ГІБРИДНИХ СИСТЕМАХ НАНОПОРИСТОЙ ВУГЛЕЦЬ / ШПІНЕЛЬ

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

Представлені результати дослідження впливу температури карбонізації та подальшої активації на структурно-адсорбційні характеристики нанопористого вуглецю та результати впливу додаткового легування літієм шпінелі ($\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$, де $y = 0,0 - 0,5$) на структурні і електропровідні властивості отриманого матеріалу. Вивчено поведінку отриманих модифікованих електродних матеріалів в ряді розчинів електролітів. Експериментально вивчено взаємозв'язок між структурними й морфологічними характеристиками даних електродних матеріалів та експлуатаційними параметрами гібридних систем конденсаторного типу, сформованих на їх основі, у водних і органічних електролітах.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, літій-марганцева шпінель, електроліт, питома енергія, гібридний електрохімічний конденсатор.

N.Ya. Ivanichok, I.M. Budzulyak

PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES ACCUMULATION IN CHARGE HYBRID SYSTEM NANOPOROUS CARBON / SPINEL

*Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The results of studying the influence of carbonization temperature and subsequent activation on the structural-adsorption characteristics of nanoporous carbon and the effects of additional lithium alloying of spinel ($\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$, $y = 0,0 - 0,5$) on structural and conductive properties of the resulting material are presents. The behavior of the obtained modified electrode materials in a number of electrolyte solutions is studied. The relationship between the structural and morphological characteristics of electrode materials and operational parameters of hybrid capacitor systems, formed on them base, in aqueous and organic electrolytes is studied experimentally.

Keywords: porous carbon material, lithium manganese spinel, electrolyte, energy density, electrochemical capacitor.

Вступ

Електрохімічні конденсатори (ЕК) залишаються одним з найперспективніших видів накопичувачів електричної енергії. Висока питома потужність, тривалий термін експлуатації, легкість інтеграції в об'єкти техніки і простота використання розширюють сфери їх застосування та відкривають нові, де використання традиційних джерел неможливе або економічно не вигідне [1-3]. Для широкого практичного застосування ЕК необхідно збільшити значення їх питомої енергії та потужності з одночасним здешевленням технологічної вартості систем та забезпеченням стабільності в часі їх експлуатаційних характеристик. З огляду на це, принциповими потенційними перевагами володіє концепція гібридного електрохімічного конденсатора (ГЕК), який представляє собою змішану батарейно-конденсаторну електрохімічну систему [4]. Таке поєднання електродів батарейного і конденсаторного типів в єдиній електрохімічній системі дозволяє розв'язати проблеми, пов'язані з обмеженим числом кількості циклів заряду / розряду для літій-йонних джерел струму та необхідністю збільшення їх питомої потужності, а також проблему збільшення питомої енергії ЕК. У ГЕК реалізуються два різних механізми накопичення заряду: в подвійному електричному шарі (ПЕШ) на поляризованому електроді та за рахунок електрохімічної реакції на фарадеївському електроді. В останньому випадку використання не поляризованого електроду дає змогу підвищити напругу одиничного елемента і збільшити робочий інтервал напруги ГЕК [5-8]. Зростає і питома смність, оскільки в еквівалентній схемі відсутній послідовно ввімкнений конденсатор. До переваг ГЕК

слід віднести зменшення ймовірності саморозряду, оскільки в ньому присутній один вуглецевий електрод. Даний підхід дозволяє збільшити питому енергію в декілька разів у порівнянні з симетричною конфігурацією. Водночас, виникає і ряд проблем, на вирішення яких направлені зусилля дослідників. Це, зокрема, порівняно невеликий ресурс зарядно-розрядних циклів, електрохімічна несумісність електродів різної природи, виснаження електроліту. Одним із шляхів вирішення даної проблеми є використання того факту, що питома ємність неполяризованого електроду в багато разів вища, ніж у поляризованого, а тому можна знизити глибину його фарадеївського розряду і, таким чином, суттєво збільшити термін його експлуатації. Ще одна проблема, на вирішення якої направлено виконання даної роботи – збільшення швидкодії ГЕК, оскільки час досягнення піку потужності в ньому визначається окисно-відновною реакцією на неполяризованому електроді. Очікується, що шляхом експериментального підбору електродних матеріалів та електроліту можна забезпечити покращення кінетичних характеристик електродних процесів в системі шпінель / електроліт / пористий вуглецевий матеріал (ПВМ).

Здешевлення технологій отримання електродних матеріалів з одночасним підвищенням експлуатаційних характеристик ГЕК на їх основі дозволить розширити сферу застосування цих пристроїв в електроніці і електротехніці. Проте, на даний момент, не дивлячись на надзвичайно стрімкі темпи розвитку нанотехнологій, багато фізичних процесів, які визначають робочі параметри пристроїв на основі наноструктур, вивчені недостатньо. Тому, встановлення механізмів кінетики електродних процесів в системі шпінель / електроліт / нанопористий вуглець та з'ясування впливу структури і фазового складу електродних матеріалів на експлуатаційні характеристики ГЕК є важливими науковими і практичними проблемами, на вирішення яких спрямовані зусилля багатьох дослідників.

I. Об'єкти та методи дослідження

Об'єктами дослідження були нанопористі вуглецеві матеріали, літій-марганцева шпінель та ГЕК, сформовані на їх основі.

Питома поверхня і розподіл пор за розмірами ПВМ визначалися з аналізу ізотерм сорбції азоту, отриманих на порометрі NOVA 2200e (США). X-променеві дифрактометричні дослідження структури ЛМШ проводились на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 у Cu та $\text{Cr-K}\alpha_1$ випромінюванні. Вольтфарадні, хронпотенціометричні та імпедансні вимірювання конденсаторних систем проводились з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2 (Голландія) в діапазоні частот 10^{-2} - 10^5 Гц.

II. Результати дослідження та їх обговорення

Нами отримувалася ПВМ з рослинної сировини (фруктових кісточок) методом гідротермальної карбонізації вихідної сировини при тиску водяної пари $(12-15) \cdot 10^5$ Па. Діапазон температур карбонізаційної активації становив 873 - 1273 К. Термічна активація здійснювалася 3 год при температурі 673 ± 3 К, в результаті чого були отримані зразки, умовні позначення яких наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Позначення зразків ПВМ

Температура гідротермальної карбонізації, К	Зразки після гідротермальної карбонізації	Зразки після температурної активації
873	<i>BK-1</i>	<i>BKA-1</i>
973	<i>BK-2</i>	<i>BKA-2</i>
1073	<i>BK-3</i>	<i>BKA-3</i>
1173	<i>BK-4</i>	<i>BKA-4</i>
1273	<i>BK-5</i>	<i>BKA-5</i>

При вивченні структурних властивостей ПВМ важливим фактором є форма та розмір мікро- та нанопор, які утворюються в даних матеріалах внаслідок технологічних операцій при їх отриманні і подальшій обробці.

На рис. 1 наведено SEM-зображення поверхні гідротермально карбонізованого (а) і термічно активованого (б) ПВМ. Мікроскопічні дослідження проводилися за допомогою скануючого електронного мікроскопа Zeiss Supra 40VP (Німеччина). При розгляді поверхні карбонізованого ПВМ (рис. 1, а) видно поверхневі мікрощілини та круглі і овальні транспортні пори, які, у більшості випадків, заповнені фрагментами з уламків вугілля.

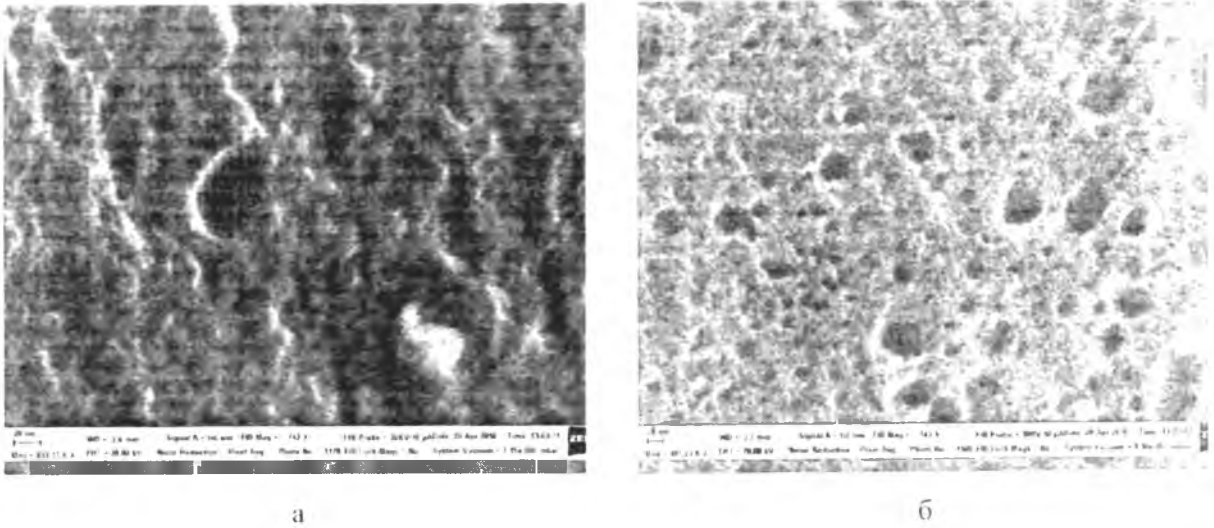


Рис. 1. SEM-зображення поверхні карбонізованого (а) і термічно активованого (б) ПВМ

Для розкриття внутрішніх пор і утворення нових пор проводилася термічна активація карбонізованого вуглецевого матеріалу при температурі 673 ± 3 К протягом 3 год, в результаті чого відкрилася нанопориста структура (рис. 1, б), яку до обробки не було видно, на відміну від карбонізованого матеріалу. Причиною утворення такої структури поверхні вуглецевого матеріалу може бути те, що в процесі гідротермальної карбонізації із матеріалу рослинного походження вигоряють органічні речовини, а рештки піднімаються по каналах (порах) із зерен на поверхню під дією тиску пари. Термічна активація дозволяє очистити поверхню вуглецю від органічних та адсорбованих решток, що призводить до утворення нових пор та збільшення пористості.

У залежності від температури карбонізації вихідної сировини формуються пори різного розміру, форми та об'єму [9]. Аналіз ізотерм сорбції (рис. 2, а) дав змогу отримати: значення питомої площі поверхні ($S_{\text{ВЕТ}}$), питомої площі поверхні мікропор (S_{micro}) і мезопор (S_{meso}), загального об'єму

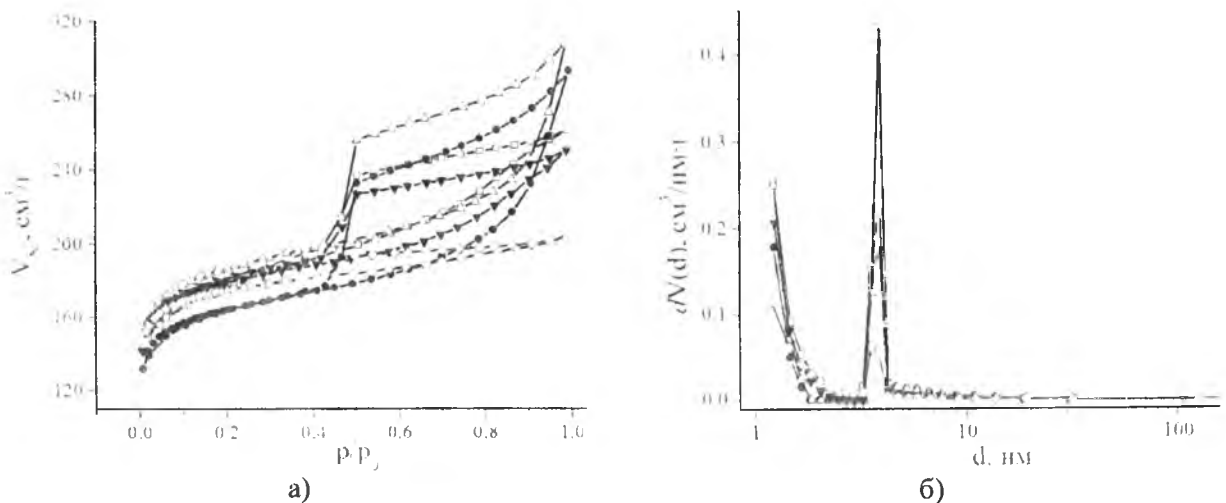


Рис. 2. Ізотерма сорбції азоту (77 К) (а) та криві розподілу пор за розмірами (б) для термічно активованого ПВМ: \square – ВКА-1; \bullet – ВКА-2; Δ – ВКА-3; \blacktriangledown – ВКА-4; \diamond – ВКА-5

пор (V_{Σ}) і об'єму мікропор (V_{micro}) (табл. 2), а також розподіл пор за розмірами (рис. 2, б) для усіх зразків. Із кривих розподілу видно, що для всіх термічно модифікованих зразків основний внесок в загальний об'єм пор роблять нанопори радіусом 1,8-2 нм.

Аналізуючи дані порометрії (табл. 2), можна зробити висновок, що зі збільшенням температури отримання ПВМ (до 1073 К) питома поверхня $S_{\text{ВЕТ}}$ зростає як для зразків *БК*, так і для зразків *ВКА*, та досягає $673 \text{ м}^2/\text{г}$ (*ВКА-3*). При цьому значення питомої поверхні мікропор S_{micro} дорівнює $406 \text{ м}^2/\text{г}$, а їх відносний вміст $V_{\text{micro}}/V_{\Sigma}$ складає 36,3 % від загального об'єму пор. Для термоактивованого матеріалу, який отримували при вищих температурах, питома поверхня $S_{\text{ВЕТ}}$ зменшується до $626 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таблиця 2

Параметри пористої структури вуглецевого матеріалу

Параметри	Зразок	Температура, К				
		873(1)	973(2)	1073(3)	1173(4)	1273(5)
$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	<i>БК</i>	337	342	361	206	46
	<i>ВКА</i>	535	592	673	646	626
$S_{\text{micro}}, \text{ м}^2/\text{г}$	<i>БК</i>	274	271	314	131	31
	<i>ВКА</i>	307	327	406	460	535
$S_{\text{meso}}, \text{ м}^2/\text{г}$	<i>БК</i>	83	42	43	75	15
	<i>ВКА</i>	228	265	261	186	91
$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	<i>БК</i>	0,186	0,149	0,166	0,122	0,033
	<i>ВКА</i>	0,405	0,454	0,477	0,388	0,317
$V_{\text{micro}}, \text{ см}^3/\text{г}$	<i>БК</i>	0,114	0,112	0,127	0,056	0,016
	<i>ВКА</i>	0,176	0,137	0,173	0,195	0,227
$V_{\text{micro}}/V_{\Sigma}, \%$	<i>БК</i>	61	75	77	46	49
	<i>ВКА</i>	44	30	36	50	71

З отриманого за методом DFT розподілу мікропор за розмірами (рис. 3) можна зробити висновок, що у карбонізованому ПВМ вклад у питому площу поверхні і загальний об'єм пор роблять тільки мікропори, а термічна активація ПВМ сприяє розвитку мікропор діаметром в околі 1,5 нм та ініціює утворення пор діаметром в околі 4,0 нм.

Електрохімічні дослідження термічно активованого ПВМ (зразок *ВКА-3*) проводили у водних розчинах солі Li_2SO_4 різної молярності та 0,5 М водному розчині солей Na_2SO_4 і K_2SO_4 . Аналіз перебігу процесів на межі розділу електрод/електроліт, здійснювався на основі даних циклічної вольтамперометрії в інтервалі потенціалів 0 – 1 В (рис. 4). Для швидкості сканування $s = 1 \text{ мВ/с}$ незалежно від типу електроліту потенціодинамічні криві для всіх систем характеризуються близькою до прямокутної формою, що свідчить про відсутність фарадєївських реакцій. Аналогічні закономірності спостерігаються для діапазону $s = 1-8 \text{ мВ/с}$. При подальшому рості швидкості сканування спостерігається відхилення потенціодинамічних кривих від близької до прямокутної форми внаслідок малої рухливості сольватованих йонів в робочих порах. Як наслідок, ємність ПВМ у водних електролітах зменшується з ростом розмірів сольватного комплексу, сформованого іонами Li^+ , Na^+ та K^+ [10].

На основі аналізу циклічних вольтамперограм розраховано значення питомої ємності отриманих ПВМ в залежності від швидкості зміни потенціалу (рис. 5). Встановлено, що при низьких швидкостях сканування (1-2 мВ/с) вуглецевий матеріал у насиченому водному розчині Li_2SO_4 володіє найбільшою питомою ємністю. При збільшенні швидкості сканування (від 5 до 30 мВ/с) максимальною ємністю володіє вуглецевий матеріал у 0,5 М водному розчині солі K_2SO_4 , що зумовлено малим

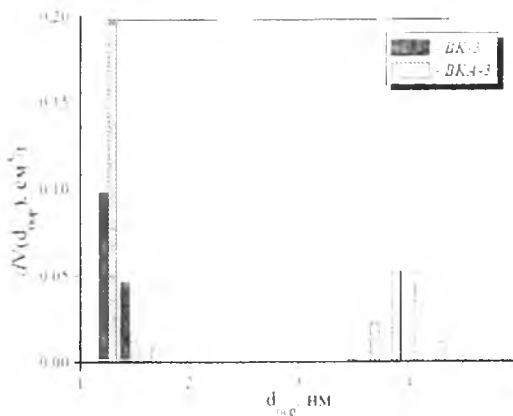


Рис. 3. Розподіл пор за розмірами (метод DFT) для зразків ПВМ після карбонізації (*БК-3*) та активації (*ВКА-3*)

розміром сольватного комплексу йона K^+ . Водночас, порівняно високі значення питомої ємності матеріалу у 3 М розчині Li_2SO_4 пояснюються реалізацією для даного електроліту оптимального

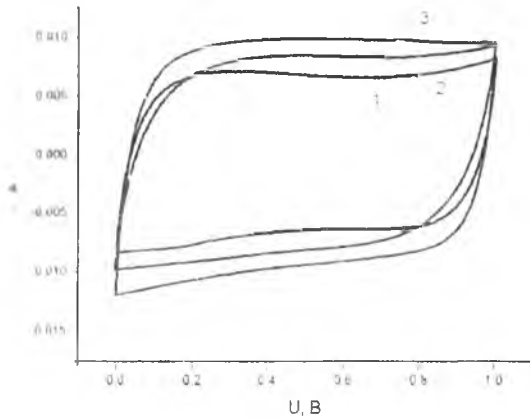


Рис. 4. Потенціодинамічні криві для ПБМ у 0,5 М водному розчині Li_2SO_4 – 1, Na_2SO_4 – 2 і K_2SO_4 – 3 при швидкості сканування $s = 1$ мВ/с

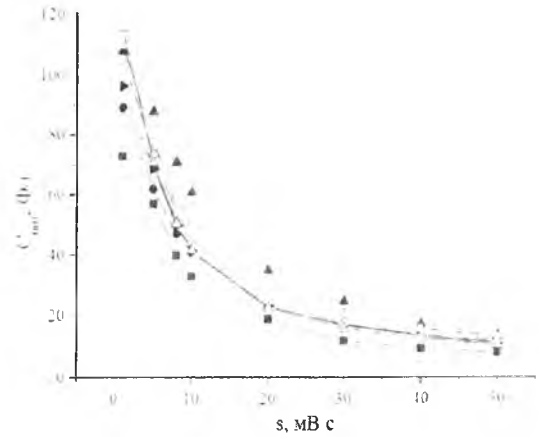


Рис. 5. Залежність питомої ємності ПБМ від швидкості сканування у 0,5 М водному розчині Na_2SO_4 –●– і K_2SO_4 –▲– та водному розчині Li_2SO_4 різної молярності: 0,5 М ■, 1 М ▲, 2 М –◇–, 3 М –○–, насичений –Δ–

співвідношення між концентрацією йонів електроліту та їх рухливістю. При збільшенні швидкості сканування вище 10 мВ/с для всіх систем спостерігається зменшення питомої ємності, що пояснюється зниженням рухливості йонів в електроліті і в порах. Зокрема, для зразка ВКМ-3 кількість транспортних пор недостатня для забезпечення ефективного доступу йонів електроліту до мікропор, внаслідок чого фіксується зменшення питомої ємності ПБМ при високих швидкостях / розрядних швидкостях [11].

Підбір анодного матеріалу для електрохімічних гібридних конденсаторів в значній мірі пов'язаний з особливостями процесів інтеркаляції-деінтеркаляції літію у кристалічну структуру матриці [12, 13]. Перспективність застосування шпінелі $Li_{1+y}Mn_{2-y}O_4$ ($y = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) визначається присутністю в її структурі просторової сітки тетра- та октапорожнин, що робить можливою тримірну дифузію йонів літію в структурі матеріалу.

X-променеві дифрактометричні дослідження системи $Li_{1+y}Mn_{2-y}O_4$ ($0,0 < y < 0,5$) показали двофазний стан практично для всіх синтезованих зразків, причому в усіх випадках домінуючою є фаза ЛМШ (просторова група симетрії $Fd3m$). Додатковими фазами в досліджуваних системах є Mn_3O_4 і Li_2MnO_3 . Для діапазону ступеня заміщення $0,3 \leq y \leq 0,5$ вміст фази Li_2MnO_3 зростає від 19% до 45% (табл. 3) [14].

Таблиця 3

Фазовий склад та катіонний розподіл шпінелі $Li_{1+y}Mn_{2-y}O_4$

y	Структурна формула та вміст (%) шпінельної фази	Інші фази, %
0,0	$(Li_{1,0})[Mn_2]O_{4-\delta} - 94$	$Mn_3O_4 - 6$
0,1	$(Li_{1,0})[Mn_{1,92} Li_{0,08}]O_{4-\delta} - 95$	$Li_2MnO_3 - 5$
0,2	$(Li_{1,0})[Mn_{1,84} Li_{0,16}]O_{4-\delta} - 100$	–
0,3	$(Li_{1,0})[Mn_{1,76} Li_{0,24}]O_{4-\delta} - 81$	$Li_2MnO_3 - 19$
0,4	$(Li_{1,0})[Mn_{1,67} Li_{0,32}]O_{4-\delta} - 62$	$Li_2MnO_3 - 38$
0,5	$(Li_{1,0})[Mn_{1,50} Li_{0,50}]O_{4-\delta} - 55$	$Li_2MnO_3 - 45$

Для вивчення закономірностей струмопровідності в ЛМШ складу $Li_{1-y}Mn_{2-y}O_4$ ($y = 0,0 - 0,5$) використовували метод імпедансної спектроскопії. Діаграми Найквіста систем графітовий електрод / зразок / графітовий електрод для систем $Li_{1+y}Mn_{2-y}O_4$ при кімнатній температурі наведено на рис. 6. Параметричні залежності $Z'' - f(Z')$, де Z' , Z'' – функції частоти, мають форму півкола для всіх значень y , що свідчить про присутність електронної складової провідності матеріалів. Ємність

матеріалів розраховувався з співвідношення $\omega RC = 1$; величини ω та R визначалися за положенням максимуму дуги на годографах імпедансу [15, 16]. Встановлено, що ємність матеріалу не залежить від температури і лежить в діапазоні 3 - 4 пФ. Значення провідності при постійному струмі, отримані в результаті апроксимації частотних залежностей провідності, лежать в діапазоні від 0,004 до 0,04 $\text{Om}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ з максимумом для ЛМШ з ступенем надлишкового літію $y = 0,2$.

Електрохімічна поведінка $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0,0 - 0,5$) у 3 М водному розчині Li_2SO_4 була досліджена з застосуванням трьохелектродної схеми. На вольтамперограмах спостерігаються два піки: в області додатних потенціалів в околі 1,5 В (відносно Ag/AgCl) та у від'ємній області в околі -1,0 В, які відповідають виділенню O_2 і H_2 , відповідно [17]. Таким чином, стабільне електрохімічне вікно розчину складає близько 2,5 В, що значно перевищує аналогічну характеристику для H_2O (1,23 В).

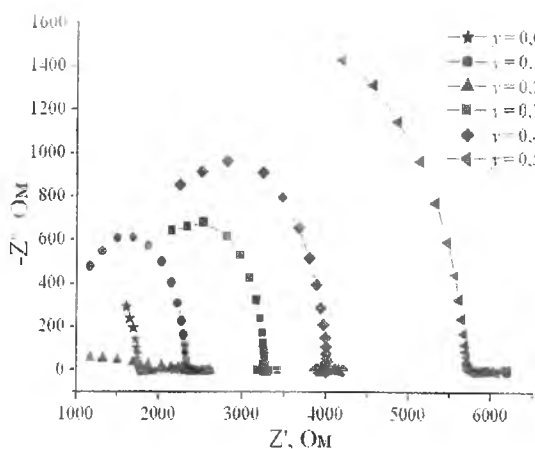


Рис. 6. Годографи імпедансу літій-марганцевої шпінелі різного ступеня заміщення іонами Li^+

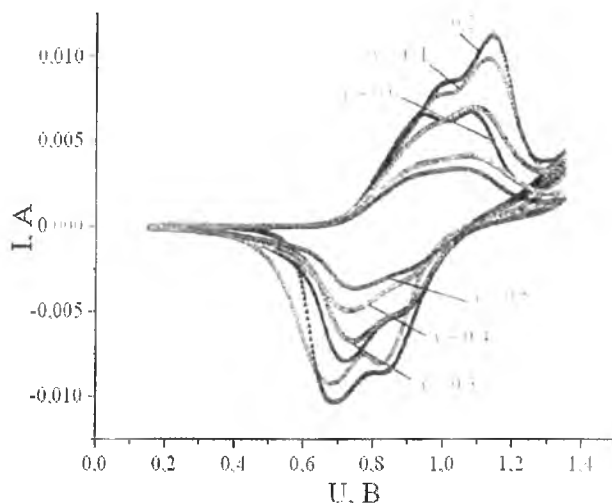
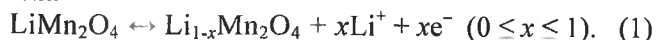


Рис. 7. Циклічні вольтамперограми $\text{Li}_{1-y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0,0 - 0,5$) у водному електроліті (3 М Li_2SO_4). Швидкість сканування $s = 0,5$ мВ/с

Для всіх зразків $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ при швидкості сканування 0,5 мВ/с в досліджуваному діапазоні напруг (від 0,15 до 1,35 В) спостерігаються по два анодних і катодних піки (рис. 7), для яких середній окислювально-відновний потенціал знаходиться в околі, відповідно, 0,8 і 1 В відносно Ag/AgCl електроду порівняння. Ці максимуми зумовлені перебігом процесів деінтеркаляції / інтеркаляції йонів літію в структурі ЛМШ. Спостережувані закономірності пояснюються двостадійним характером процесу вилучення йонів Li^+ з катіонних позицій ґратки шпінелі, в результаті якого формується фаза $\lambda\text{-MnO}_2$. Розряд супроводжується впровадженням йонів Li^+ у вузли ґратки, причому диференціація процесу на два етапи максимальна при значенні ступеня допування $y = 0,2$. Таким чином, оборотна електрохімічна інтеркаляція / деінтеркаляція йонів Li^+ в ЛМШ ($y = 0,0$) описується як:



Відповідно до аналізу потенціодинамічних залежностей (рис. 7) максимальний заряд q для системи $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4 / 3 \text{ M Li}_2\text{SO}_4$ (35,9 Кл/см² для реакції окислення та 25,4 Кл/см² для реакції відновлення). Для ступенів допування $y = 0,3 - 0,5$ заряд, який переноситься при протіканні реакцій окислення / відновлення, зменшується більш як в 2 рази, що визначає зменшення ємності електрохімічної системи (рис. 8). Із збільшенням швидкості

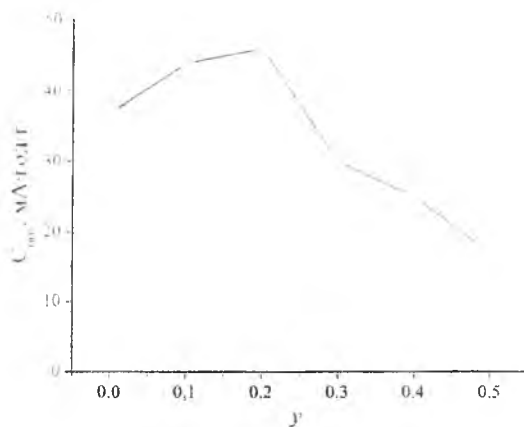


Рис. 8. Залежність питомої ємності шпінелі $\text{Li}_{1-y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ у 3 М Li_2SO_4 від ступеня заміщення y ($s = 0,5$ мВ/с)

ї сканування спостерігається об'єднання піків на зарядній / розрядних залежностях та ріст відстані між ними. Встановлено, що піковий струм зростає пропорційно до s , що пов'язано з можливістю зміни ступеня окислення йонів марганцю.

Для дослідження фізико-хімічних процесів, що відбуваються на межі розділу електрод / електроліт, був використаний метод спектроскопії електрохімічного імпедансу (CEI). Оптимальні результати фітінгу експериментальних кривих $Z'(-Z'')$ (рис. 9, а) отримані при застосуванні електричної еквівалентної схеми (ЕЕС), базованої на моделі Войта (рис. 9, б). Елементи постійної фази CPE використано для забезпечення гнучкості моделювання у випадку проявів фрактальних властивостей системи. Незалежно від ступеня допування ЕЕС включає в себе послідовно з'єднані опір R_s (опір електроліту, контактів та підвідних опорів), ланку R_1-CPE_1 (моделює імпеданс дифузійного проникнення йонів літію через межу поділу матеріал / електроліт та їх подальшої дифузії в частинці), CPE_2 – елемент постійної фази ємнісного типу, що відображає розподіл просторового заряду в шпінелі, R_2 – опір перенесення заряду в шпінелі). Значення параметрів схеми наведено в табл. 4. Хід імпедансних кривих (рис. 9) вказує на однотипну поведінку шпінельного електроду у водному електроліті незалежно від ступеня заміщення літієм. Імпедансний спектр для всіх зразків у високочастотній області ($f > 5000$ Гц) містить деформоване півколо, що передбачає перебіг фарадеївських процесів у системі і низькочастотну лінійну частину. Кутовий коефіцієнт нахилу лінійної ділянки залежності $Z''(Z')$ для низькочастотної області ($f < 10$ Гц) відрізняється від 1, що, як правило, зумовлено відхиленням від ідеальної дифузії. Збільшення ступеня заміщення літієм позначається на величині дійсного та уявного опорів тільки в низькочастотній ділянці спектру, причому їх значення при $y = 0,1$ та $y = 0,2$ є дещо вищими, ніж для $y = 0$; при $y > 0,2$ ці параметри зменшуються. Спостерігається також збільшення кута відхилення спектру від уявної осі Z'' , що може свідчити про домінування дифузійних обмежень над кінетичними. Оскільки параметри R_s , CPE_1 , R_1 змінюються мало, то можна стверджувати, що ріст ступеня допування не впливає на перебіг процесів на міжфазній межі електрод / електроліт.

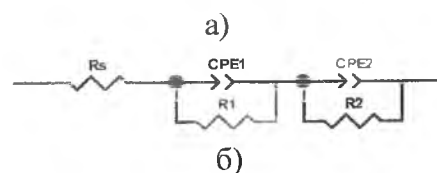
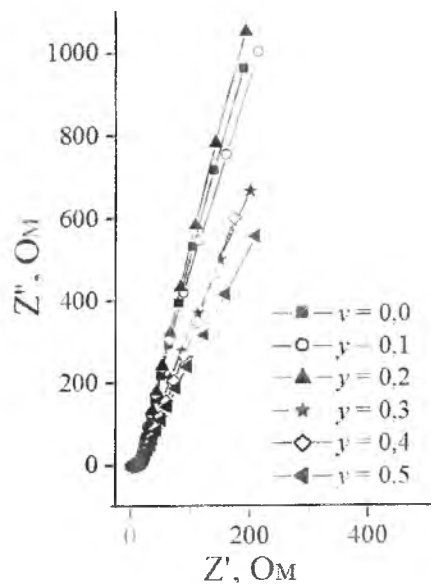


Рис. 9. Імпедансні спектри (а) для системи $Li_{1-y}Mn_{2-y}O_4 / 3 M Li_2SO_4$ ($y = 0,0 - 0,5$) і використана для їх апроксимації ЕЕС (б)

Таблиця 4

Значення елементів ЕЕС для системи $Li_{1-y}Mn_{2-y}O_4 / 3 M Li_2SO_4$

y	R_s , Ом	CPE_1-T , мОм·с ^{-1/2}	CPE_1-P	R_1 , Ом	CPE_2-T , Ф	CPE_2-P	R_2 , Ом
0,0	3,48	0,025	0,33	24,1	0,014	0,93	10228
0,1	3,46	0,026	0,37	24,5	0,013	0,95	11992
0,2	3,51	0,026	0,34	24,6	0,012	0,94	13349
0,3	3,49	0,025	0,34	26,4	0,014	0,89	7544
0,4	3,50	0,024	0,35	28,8	0,017	0,86	6872
0,5	3,82	0,022	0,38	30,2	0,018	0,85	5938

На циклічних вольтамперограмах для електродів на основі $Li_{12}Mn_{18}O_4$ та ВКА-3 (відносно $Ag/AgCl$ електроду порівняння) спостерігаються дві пари піків, які свідчать про перебіг окисно-відновних реакцій деінтеркаляції / інтеркаляції йонів літію при потенціалах в околі 1,15 В на зарядній кривій і 0,75 В на розрядній кривій (рис. 10). Циклічна вольтамперограма для електроду на основі ВКА-3 характеризується прямокутною формою в діапазоні потенціалів від 0,2 до -0,8 В, що характерно для ємнісного механізму накопичення заряду в ПЕШ і відповідає оборотнім процесам перенесення йонів літію через межу поділу ПВМ / електроліт. У водному електроліті процес зарядки (деінтеркаляція йонів Li^+ з ЛМШ) супроводжується виділенням кисню на катоді і водню на вуглецевому аноді при впровадженні в нього йонів літію (процес

розряду). Окрім того, потенціал, при якому виділяється кисень і водень, залежить від величини рН електроліту [17]. Зважаючи на це, напруга заряду / розряду гібридної системи ВКА-3 / $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0,0 - 0,5$) в 3 М водному розчині Li_2SO_4 контролювалася в діапазоні (0-1,8) В для уникнення виділення O_2 і H_2 .

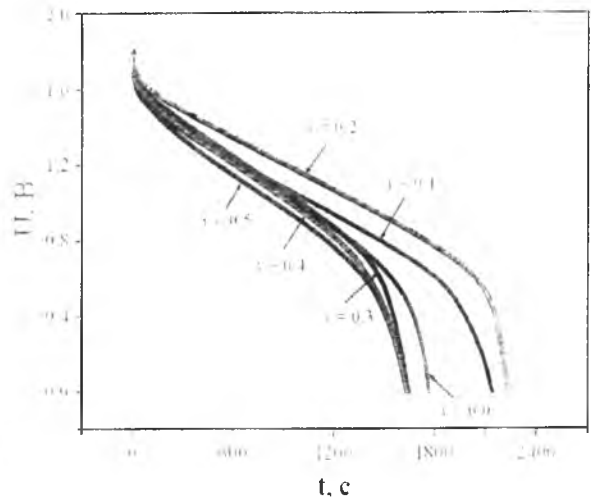
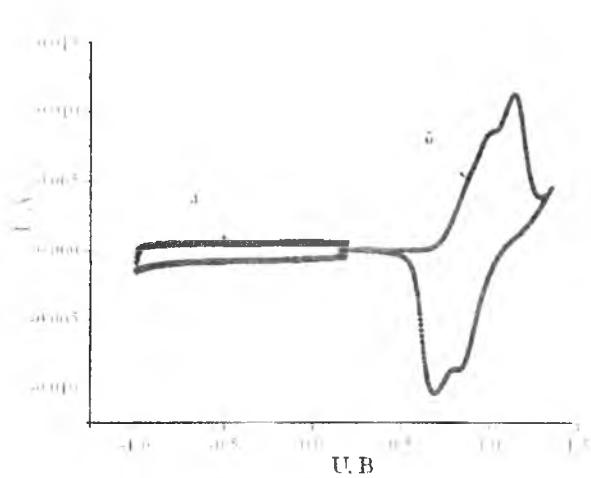


Рис. 10. Циклічні вольтамперограми для (а) ВКА-3; (б) $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_4$ в 3М водному розчині Li_2SO_4 . Швидкість сканування становила 0,5 мВ/с

Рис. 11. Розрядні криві ГЕК системи ВКА-3 / 3 М Li_2SO_4 / $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ при густині струму 4 мА/см²

На основі аналізу розрядних кривих (рис. 11) можна зробити висновок, що електрохімічна комірка на основі системи ВКА-3 / $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ у 3 М Li_2SO_4 електроліті показує похилий профіль напруги при її середньому значенні близько 1,2 В і максимальною напругою заряду 1,8 В. На всіх отриманих розрядних кривих можна виділити прямолінійну ділянку зміни напруги, яка була взята за основу для розрахунку питомих енергетичних характеристик ГЕК (табл. 5): питомих ємності $C_{\text{пит}}$ (мА·год/г), енергії $W_{\text{пит}}$ (Вт·год/кг) і потужності $P_{\text{пит}}$ (Вт/кг):

$$C_{\text{пит}} = \frac{I \cdot (t_2 - t_1)}{m} \quad (2)$$

$$W_{\text{пит}} = \frac{U_{\text{роб}} \cdot I \cdot (t_2 - t_1)}{m} \quad (3)$$

$$P_{\text{пит}} = \frac{U_{\text{роб}} \cdot I}{m} \quad (4)$$

де I – заряд / розрядний струм; $t_2 - t_1$ – час розряду; $U_{\text{роб}} = (U_1 + U_2) / 2$ – робоча напруга; m – сума мас позитивного і негативного електродів.

Таблиця 5

Питомі енергетичні характеристики системи ВКА-3 / 3 М Li_2SO_4 / $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ в залежності від складу анодної речовини

y	Насипна густина ЛМШ, г/см ³	Питома поверхня ЛМШ (по ВЕТ), м ² /г	Питома ємність $C_{\text{пит}}$, мА·год/г	Питома енергія $W_{\text{пит}}$, Вт·год/кг	Питома потужність $P_{\text{пит}}$, Вт/кг
0,0	1,55	1,5	14,7	16,4	37,2
0,1	1,62	1,8	17,3	19,1	36,8
0,2	1,66	2,1	19,7	23,0	38,0
0,3	1,48	1,8	12,6	14,7	38,8
0,4	1,33	1,8	12,4	14,4	38,8
0,5	1,31	1,6	12,4	14,4	38,8

Максимальними значеннями питомої ємності (19,7 мА·год/г) і питомої енергії (23,0 Вт·год/кг) характеризується ГЕК на основі системи *BKA-3* / 3 М Li_2SO_4 / $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$, що узгоджується з попередніми дослідженнями анодного матеріалу, які показали найкращі значення як для провідних властивостей $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ (у порівнянні з іншими шпінелями), так і найвищі питомі енергетичні характеристики при електрохімічних дослідженнях системи електрод / електроліт.

Циклічні вольтамперограми системи $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ / 3 М Li_2SO_4 / *BKA-3* для швидкостей сканування 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 мВ/с наведено на рис. 12. Для цієї системи на розрядній вітці при швидкості сканування 2 мВ/с в околі 0,9 В спостерігається пік, який відповідає інтеркаляції йонів літію в структуру $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$. Форма вольтамперограм при низьких значеннях швидкості сканування *s* несиметрична і відрізняється від прямокутної форми. При збільшенні швидкості сканування спостерігається зменшення характерного піку (рис. 12) та вирівнювання значень заряду перенесеного при анодному і катодному процесах, що зумовлено інерційністю окисно-відновних реакцій.

Для з'ясування змін, що відбуваються в структурі шпінелі при деінтеркаляції / інтеркаляції йонів Li^+ , проведено рентгенодифрактометричні дослідження матеріалу аноду після заряду та розряду ГЕК (рис. 13). Зміна відносного вмісту йонів літію в структурі шпінелі фіксується в змінах сталої ґратки та інтегральної інтенсивності X-променевих рефлексів на дифрактограмі (рис. 13). Зокрема, стала ґратки шпінелі після заряду зменшується з 8,2290 Å до 8,2270 Å (похибка $\pm 0,0008$ Å), а кисневий параметр зростає, що відповідає зменшенню кількості йонів літію в ґратці шпінелі з одночасним збільшенням віддалі $\text{O}^{2-}\text{-Li}^+$. Перерозподіл інтенсивностей між рефlekсами дифрактограми свідчить про можливість входження йонів марганцю в тетраедричні порожнини. Водночас спостерігається формування 10 мас. % фази $\lambda\text{-MnO}_2$ (просторова група симетрії *Fd3m*, 227), що зумовлено електрохімічним вилученням йонів Li^+ з ґратки шпінелі в процесі заряду ГЕК. Зважаючи на те, що в ґратці є вакантні тетраедричні і октаедричні порожнини, а йони кисню можуть зміщуватися в напрямку йонів літію, збільшення чи зменшення кількості літію в ґратці призводить до зміни кисневого параметра. Під час розряду комірки відбуваються протилежні процеси: інтеркаляція йонів Li^+ в структуру шпінелі приводить до росту сталої ґратки (до 8,2298 Å) та зменшення величини кисневого параметра до значень, які спостерігалися у вихідному зразку.

Використання неполяризованого електроду, а саме $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$, дозволило підвищити напругу одиничного елемента, збільшивши робочий інтервал напруг (табл. 6). Як наслідок, питома енергія гібридної системи зростає і дорівнює 12-18 Вт·год/кг, що в 3-4 рази перевищує відповідні значення для симетричної комірки на основі ПВМ (*BKA-3*).

Дослідження електрохімічної поведінки системи ПВМ / ЛМШ у органічних електролітах показало, що вплив сольватації на взаємодію йон-пора проявляється сильніше, ніж у водних розчинах, оскільки сольватовані молекули є більшими за розмірами, ніж молекули H_2O [18].

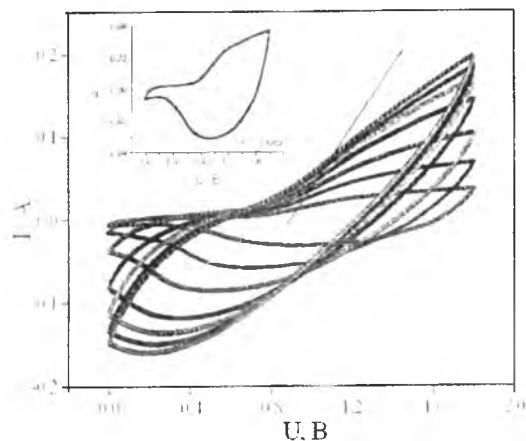


Рис. 12. Циклічні вольтамперограми для $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ / 3 М Li_2SO_4 / *BKA-3* (стрілка вказує на напрямок збільшення швидкості сканування *s*)

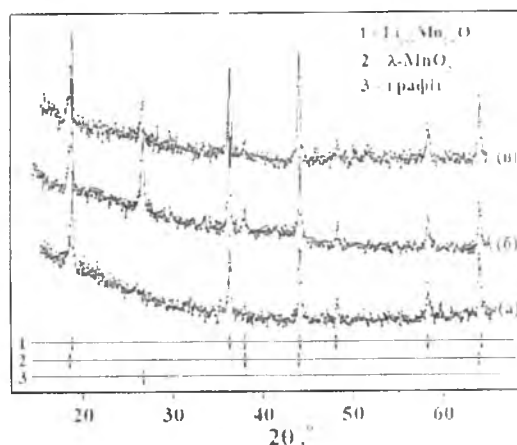


Рис. 13. X-променеві дифрактограми шпінелі $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$: (а) – вихідний матеріал; (б) – після заряду ГЕК. (в) – після заряду / розряду ГЕК.

Питомі енергетичні характеристики для симетричних і гібридних ЕК

Електродний матеріал (-/+)	Електроліт	Структура комірки	Максимальна напруга, В	Густина струму, mA/cm^2	Питома ємність, $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$	Питома енергія, $\text{Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$
ВКА-3/ВКА-3	33% КОН	Симетрична	1	4	9,7	4,7
ВКА-3/ВКА-3	0,5M Li_2SO_4	Симетрична	1	4	5,2	2,5
		Гібридна	1,8	4	14,3	17,8
ВКА-3/ $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$	0,5M K_2SO_4	Гібридна	1,8	4	12,8	14,4
	0,5M Na_2SO_4	Гібридна	1,8	4	11,3	12,5

На рис. 14 показані розрядні криві ГЕК, отримані при густині струму $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ в діапазоні напруг від 0 до 2,6 В при застосуванні різних електролітів. Після заряду до 2,6 В комірки розряджалися без витримки при постійній напрузі. Розряд комірки з електролітом на основі пропіленкарбонату відбувається за лінійним законом в діапазоні напруг 1,7-0 В, що свідчить про типову ємнісну поведінку, на відміну від комірки з електролітом на основі ацетонітрилу, крива розряду якої носить нелінійний характер. Питома ємність ГЕК ВКА-3 / $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$, розрахована для випадку застосування ацетонітрилу, становила $20,7 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ ($64,7 \text{ Ф}/\text{г}$), а питома енергія – $23,8 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$. На початку розряду спостерігається стрибок потенціалу ΔU_R , величина якого зростає із збільшенням густини струму. На відміну від системи з електролітом на основі ацетонітрилу, гібридна система на основі пропіленкарбонату володіє вдвічі більшим стрибком потенціалу ΔU_R на початку розряду, що свідчить про більший внутрішній опір такої системи. Питома ємність ГЕК на основі пропілен карбонату становила $16,2 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ ($58,3 \text{ Ф}/\text{г}$), а питома енергія – $16,2 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$.

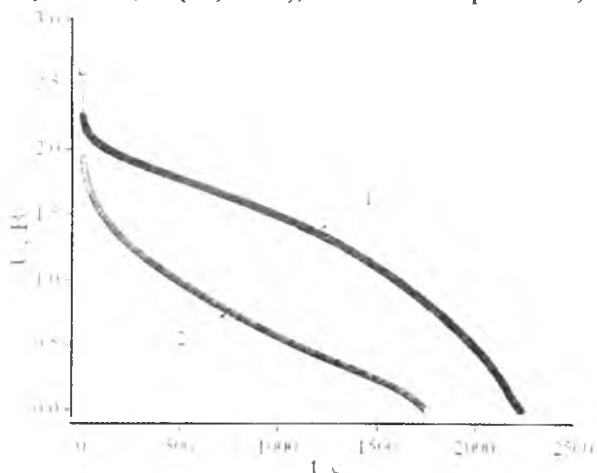


Рис. 14. Розрядні криві для комірки ВКА-3 / $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ в 1 М розчині LiBF_4 : 1 – в ацетонітрилі, 2 – в пропіленкарбонаті при густині струму $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$

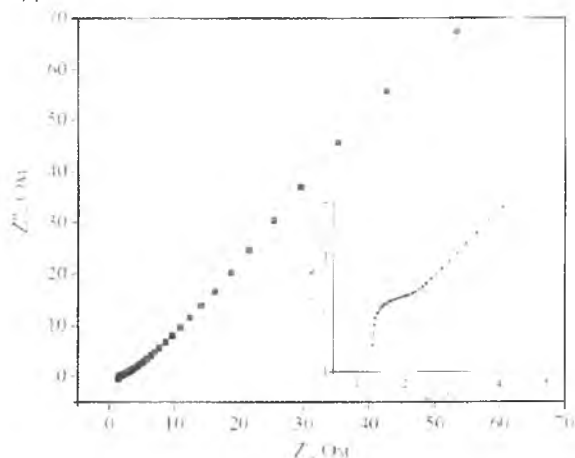


Рис. 15. Діаграма Найквіста для ГЕК з 1 М розчином LiBF_4 в ацетонітрилі

На рис. 15 подано діаграму Найквіста, побудовано для гібридної системи конденсаторного типу ВКА-3 / $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ в 1 М розчині LiBF_4 / РС. Високочастотна ділянка діаграми Найквіста має вигляд деформованого півкола (вставка на рис. 15), яке, враховуючи вказаний діапазон частоти, можна приписати процесам взаємодії йонів, що містяться в розчині, з поверхнею електродного матеріалу, а саме формуванню поверхневого твердотільного шару. Нахилена під кутом приблизно 45° до дійсної осі низькочастотна ділянка діаграми Найквіста відображає дифузійні обмеження щодо перенесення заряду, насамперед в електроді на основі ЛМШ.

Таким чином, в результаті проведеного комплексу електрохімічних досліджень встановлені умови, при яких шпінель складу $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ може бути з успіхом використана в якості електродного матеріалу для електрохімічних гібридних конденсаторів високої питомої енергії з робочою напругою елемента 2,6 В для органічних електролітів.

На основі вище досліджених вуглецевого матеріалу (*ВКА-3*) як катоду і легованої літійем шпінелі $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ як аноду були виготовлені лабораторні взірці ГЕК гудзикового типу в корпусах типорозміром “2016”. В якості електроліту використовувався 3М водний розчин солі Li_2SO_4 . Дослідження показали, що після 300 циклу при густині струму заряду / розряду 4 mA/cm^2 кулонівська ефективність є практично незмінною і становить 97 %. ГЕК володіє розрядною питомою ємністю $11,4 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$, енергією $14,3 \text{ Вт}\cdot\text{год/кг}$ і потужністю $67,5 \text{ Вт/кг}$.

Висновки

1. Встановлено функціональний зв'язок між величиною температури карбонізації та морфологічними характеристиками приповерхневого шару пористого вуглецевого матеріалу. Виявлено, що максимальне значення величини питомої площі поверхні (до $680 \text{ м}^2/\text{г}$) досягається при температурі карбонізації $1073 \pm 3 \text{ К}$. Термічна активація гідротермально карбонізованого пористого вуглецевого матеріалу формує нанопори розмірами в діапазоні 1-2 нм та ініціює утворення пор діаметром в околі 4 нм.

2. З'ясовано, що питома ємність пористого вуглецевого матеріалу у 0,5 М водних розчинах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 і K_2SO_4 зменшується з ростом розмірів сольватного комплексу, сформованого іонами Li^+ , Na^+ та K^+ .

3. Показано, що використання 3 М водного розчину солі Li_2SO_4 формує оптимальну структуру ПЕШ межі поділу електроліту з ПВМ, що забезпечує питому ємність вуглецевих матеріалів $80 - 110 \text{ Ф/г}$ при розрядних струмах $20 - 4 \text{ mA/cm}^2$.

4. Для шпінелі $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) з ростом температури зростає перколяційна складова провідності і досягає максимального значення провідності при постійному струмі ($0,04 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$) для системи $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$.

5. З'ясована електрохімічна поведінка $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0,0 - 0,5$) у 3 М водному розчині Li_2SO_4 . Показано, що процес деінтеркаляції / інтеркаляції йонів Li^+ з / в структуру шпінелі $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ не супроводжується деструкцією розчинника. Встановлено, що питома ємність шпінелі $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ у електроліті 3 М Li_2SO_4 залежить від ступеня надлишкового літію y ; максимальне значення питомої ємності ($46 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$) зафіксовано для системи $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$. Спостерігається двостадійний характер процесу вилучення йонів Li^+ з катіонних позицій ґратки шпінелі, після завершення якого формується фаза $\lambda\text{-MnO}_2$, причому диференціація процесу на два етапи максимальна при значенні ступеня допущання $y = 0,2$.

6. Доведено, що літій-марганцеві шпінелі $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0,0 - 0,5$) можуть бути застосовані в якості ефективного анодного матеріалу для гібридних електрохімічних конденсаторів з робочою напругою 1,8 В (для водних електролітів) та питомими ємністю, енергією та потужністю $19,7 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$, $23 \text{ Вт}\cdot\text{год/кг}$ та 38 Вт/кг , відповідно. Для гібридних електрохімічних конденсаторів системи $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ / *ВКА-3* з робочою напругою 2,6 В питомі ємності становлять 20,7 і 16,2 $\text{mA}\cdot\text{год/г}$, а питомі енергії $23,8 \text{ Вт}\cdot\text{год/кг}$ і $16,2 \text{ Вт}\cdot\text{год/кг}$ при застосуванні в якості електролітів 1 М розчинів LiBF_4 в ацетонітрилі та LiBF_4 в пропілен карбонаті, відповідно (густина струму заряду / розряду 4 mA/cm^2).

7. На основі отриманих електродних матеріалів сформовано лабораторні зразки ГЕК в корпусах типорозміру “2016” максимальна питома енергія яких становить $14,5 \text{ Вт}\cdot\text{год/кг}$ для водного електроліту (3 М водний розчин солі Li_2SO_4 у воді).

1. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* / B. E. Conway – New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999. – 698 p.
2. International Energy Agency / Report on the first phase of the IEA implementing agreement for hybrid electric vehicle technology and programmes – 1993-1999. – 1999. – 41 p.
3. Конденсаторы с двойным электрическим слоем (ионисторы): разработка и производство / В. Кузнецов, О. Панькина, Н. Мачковская, Е. Шувалов, И. Востриков // Компоненты и технологии. – 2005. – №6.
4. Belyakov A. I. Asymmetric electrochemical supercapacitors with aqueous electrolytes / A. I. Belyakov // 3rd European Symposium on Supercapacitors and Applications. – Roma, Italy. – 2008.
5. Гібридні системи на основі літій-марганцевої шпінелі і пористого вуглецевого матеріалу / І.М. Будзуляк, Н.Я. Іванічок, Р.П. Лісовський, Б.І. Рачій // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2012. – Випуск XIV. – С.83-91.

- ⁶ The application of porous carbon material in hybrid capacitor systems / [I.M. Budzulyak, N.Y. Ivanichok, R.P. Lisovsky at al.] // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology. – Beregove, the Crimea, Ukraine, 2010. – P. 38.
- ⁷ Гибридный суперконденсатор системы нанопористый углерод/ металлоксидная шпинель / [Б.К Остафійчук, И.М. Будзуляк, Н.Я. Иваничок и др.] // Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь-Россия-Украина (НАНО-2010): Тезисы II Междунар. науч. конф. – Киев, 2010. – С. 491.
- ⁸ The effect of electrode material phase composition on specific energy characteristics of hybrid capacitors / [N.Y. Ivanichok, I.M. Budzulyak, R.P. Lisovsky, I.P. Yaremii] // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XIII Міжнародної конференції. – Івано-Франківськ. – 2011. – Т.1 – С. 250.
- ⁹ Генезис пористої структури вуглецю із рослинної сировини внаслідок температурної активації / Б. К. Остафійчук, І. М. Будзуляк, Н. Я. Іваничок [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 2. С.434-437.
10. Поведінка пористого вуглецевого матеріалу у водних електролітах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 та K_2SO_4 / Б. К. Остафійчук, М. В. Вишиванюк, Н. Я. Іваничок [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 1. – С. 236-243.
11. Вплив структурних характеристик нанопористого вуглецевого матеріалу на електрохімічні властивості конденсаторних систем типу $\text{C}/\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{C}$ / І. М. Будзуляк, М. В. Вишиванюк, Б. І. Рачій, Н. Я. Іваничок [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 4. – С. 944-948.
12. Коровин Н. В. Электрохимическая интеркаляция. Структура интеркалируемых материалов и ее изменение / Н. В. Коровин // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, №7. – С. 741 – 747
13. Li W. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes / W. Li, J. R. Dahn, D. S. Wainwright // Science. – 1994. – Vol. 264, № 5162. – P. 1115-1118.
14. Структура та електрохімічні властивості літій-марганцевої шпинелі $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0,5$) / Б. К. Остафійчук, І. М. Будзуляк, Н. Я. Іваничок [та ін.] // Фізична інженерія поверхні. – 2012. – Т. 10, № 1. – С. 72-77.
15. Гасюк І. М. Катодні матеріали літєвих акумуляторів струму на основі $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ / І. М. Гасюк, І. М. Будзуляк, С. А. Галігузова. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2006. – Т. 4, № 3. – С. 613-622.
16. Arillo M. A. Crystal structure and electrical properties of LiFeTiO_4 spinel / M. A. Arillo, M. L. Lopez, E. Perez-Carpe // Solid State Ionics. – 1998. – Vol. 107, № 3. – P. 307-312.
17. Park S.-I. Symmetric cell with LiMn_2O_4 for aqueous lithium-ion battery / S.-I. Park, S. Okada, J.-I. Yamaki // Journal of Novel Carbon Resource Sciences. – 2011. – Vol. 3. – P. 27-31.
18. Электрохимические свойства гибридной системы литий-марганцевая шпинель/органический электролит/углерод / Н. Я. Иваничок, Р. И. Мерена, Р. П. Лисовский [и др.] / Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах // Материалы XII Международной конференции. – Краснодар, 1-6 октября 2012. – С. 16-18.

Іваничок Наталія Ярославівна – кандидат фізико-математичних наук, провідний фахівець Спільної лабораторії Інституту металофізики НАН України та ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

Будзуляк Іван Михайлович – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».

Рецензент

Григорчак І.І. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка».