

Електрохімічні властивості гібридних суперконденсаторів, сформованих на основі нанорозмірної шпінелі $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$

Т.Я. Бойчук¹, І.М. Будзуляк¹, Н.Я. Іванічок², Р.П. Лісовський², Б.І. Рачій¹

¹ Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, 76000 Івано-Франківськ, Україна

² Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. акад. Вернадського, 36
03680, ГСП, Київ-142, Україна

(Одержано 10.09.2014; у відредагованій формі – 09.03.20152; опубліковано online 25.03.2015)

Проведено електрохімічні дослідження ГЕК на основі пористого вуглецевого матеріалу та аноду на основі $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$. Показано, що ступінь кристалічності шпінелі зростає зі збільшенням температури синтезу. Встановлено, що найкращими експлуатаційними параметрами володіє ГЕК з анодом на основі шпінелі, синтезованої при температурі 1073 К, що пояснюється відсутністю аморфної складової та інтенсивною інтеркаляцією іонів літію в нанорозмірні частинки аноду.

Ключові слова: Конденсатор, Шпінель, Питома поверхня, Гальваностатичний розряд, ЦВА.

PACS numbers: 65.40.Gk, 82.45. – h

1. ВСТУП

Сучасні споживачі електричної енергії висувають все вищі вимоги до портативних пристроїв генерування та накопичення енергії, оскільки вони повинні володіти як високою потужністю, так і витримувати велику кількість циклів роботи в поєднанні з економічною ефективністю та екологічністю. Серед відомих пристроїв, які в перспективі могли б задовільнити ряд вказаних вимог, є гібридні суперконденсатори (ГЕК), які характеризуються великою кількістю циклів заряду / розряду та достатньо високою питомою потужністю, а також вищою відносно електрохімічного конденсатора (ЕК) питомою енергією [1].

Проте далеко не завжди гібридна електрохімічна система здатна ефективно функціонувати, оскільки різні матеріали фарадеївського і поляризованого електродів є несумісними у вибраному електроліті. Видається перспективним використання в ролі електродних матеріалів вуглецю і літій-марганцевої шпінелі, що дозволяє здешевити виробництво ГЕК, а їх застосування в пристроях електроніки і електротехніки є значно ефективнішим, ніж симетричних конденсаторів [2]. Відомо[3-4], що збільшити електропровідність та підвищити електрохімічні характеристики шпінельних оксидів можна за рахунок катіонного заміщення, що приводить, крім того, до стабілізації структури шпінелі. Варіюючи умови синтезу, можна отримати матеріали з різною дисперсністю, фазовим складом та морфологією, що також впливає на перебіг електрохімічної реакції при заряд-розряді ГЕК. Дослідження щодо залізо-заміщених літій-марганцевих шпінелей стосуються в основному їх використання як основи катодної композиції літій-іонних акумуляторів (ЛІА)[5], в той час коли дані щодо використання нанорозмірних фракцій такого матеріалу для електродів ГЕК в науковій періодиці практично відсутні.

В даній роботі проведено дослідження електрохімічних характеристик гібридних суперконденсаторів з вуглецевим поляризованим електродом та анодом на основі модифікованої залізом літій-марганцевої

шпінелі, синтезованої золь-гель методом при різних режимах синтезу.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для дослідження був сформований ГЕК, схема якого представлена на рис. 1.

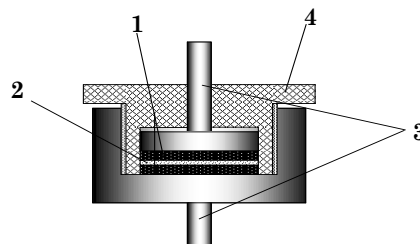


Рис. 1 – Схема комірки для вимірювання ємності ЕК: 1 – електроди; 2 – сепаратор; 3 – струмовідводи; 4 – ізоляційна кришка

В ролі електроліту використано 1М розчин Li_2SO_4 . Катодом служила суміш пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ) та сажі як струмопровідного агента. Анод формувався шляхом змішування шпінелі загального складу $\text{LiMn}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$ та струмопровідної добавки у масовому співвідношенні 75 : 25 відповідно. На основі вказаних компонент були сформовані гібридні електрохімічні системи в корпусах типорозміру 2325.

Синтез нанодисперсних порошоків $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ здійснювався золь-гель методом, для чого були приготовлені 0.2М розчини прекурсорів $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, які змішувались шляхом покрупельного додавання з одночасним перемішуванням в магнітній мішалці при температурі 333 К. До отриманого колоїду додавався аміак для досягнення $\text{pH} = 4$, після чого його поміщали в термостат для висушування і формування золю, а потім гелю при температурі 333 К. Далі проводився відпал останнього при температурах 673, 873, 1073 К.

Визначення параметрів ГЕК, сформованих на

основі катода і анода, проводилось методом хронопотенціометрії та потенціодинамічним методом за допомогою двохелектродної схеми.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вибір температури відпалу проводився на основі аналізу дериваторам (рис. 2).

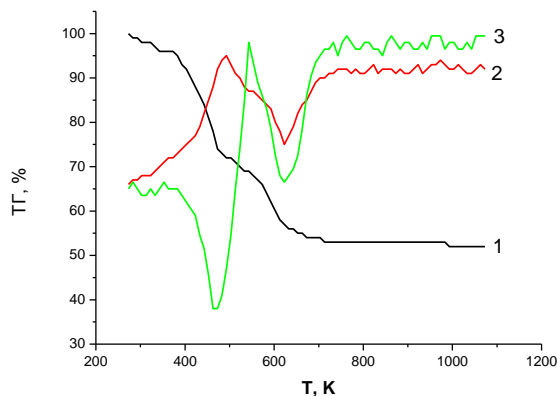


Рис. 2 – Криві ТГ(1), ДТГ(2) та ДТА(3) золь-гель синтезованих зразків

Як видно з рис. 1 (крива ТГ), достатньо велика маса зразка втрачається в діапазонах температур 423-473 К та 623-673 К. При цьому, в цих же температурних межах, згідно аналізу кривих ДТА, зафіксований перебіг двох екзотермічних реакцій. Найбільш ймовірно, перша втрата маси і виділення теплоти пов'язане з втратою значної кількості води з висушеного гелю, а друга – з вигоранням залишків нітратів.

Рентгенівські дифрактограми від отриманої шпінелі представлені на рисунку 3.

Зразки, відпалені при температурі 673 К є неповністю кристалізовані, але чітко помітні зародки шпінельної фази (рис. 3).

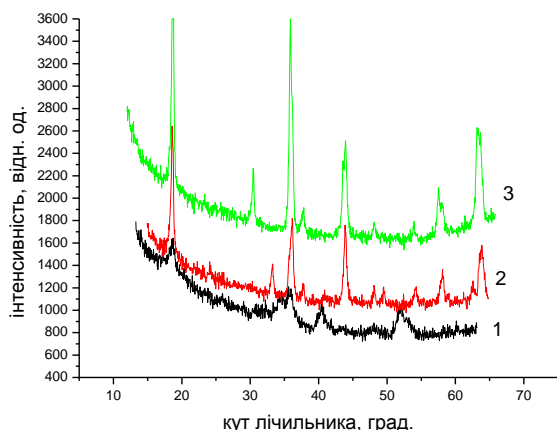


Рис. 3 – Дифрактограми від отриманих шпінелей при різних температурах відпалу (673 К (1), 873 К (2), 1073 К (3))

Інша ситуація спостерігається для систем з вищими температурами відпалу. В них переважаючою є фаза шпінелі, вміст якої становить біля 80 % (система, відпалена при 873 К) та близько 90 (система з температурою відпалу 1073 К). Додатковою фазою є

фаза гематиту. Параметри уточнення структури представлені в табл. 1.

Таблиця 1 – Параметри розшифрування рентгенограм синтезованих зразків

Температура відпалу, К	Стала ґратки	Розподіл катіонів А-тетрапозиції, В-октапозиції
873	8.2356	(LiFe _{0.12}) _A [Fe _{0.42} Mn _{1.51}]B _O _{4.00}
1073	8.3044	(LiFe _{0.37}) _A [Fe _{0.12} Mn _{1.63}]B _O _{4.00}

Як видно з табл. 1, встановлений вміст елементів в шпінельній фазі відрізняється від очікуваного складу, причиною чого може бути неодноразність отриманих зразків та різна температура відпалу матеріалів. Як підтвердження, залежність розмірів областей когерентного розсіювання від температури відпалу представлена на рис. 4.

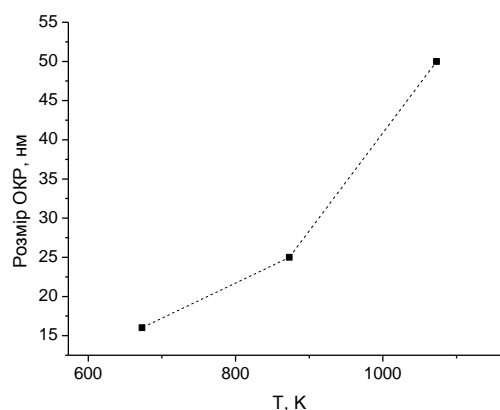


Рис. 4 – Залежність розмірів ОКР від температури спікання шпінелі

Отримані дані свідчать про те, що зростання температури відпалу закономірно приводить до агломерації кристалітів та утворення частинок відносно великих розмірів. Іншим критерієм вибору умов синтезу є величина питомої поверхні кінцевого продукту, яка визначалася методом BET.

В табл. 2 представлена залежність питомої площі поверхні від температури відпалу шпінелі.

Таблиця 2 – Величина питомої поверхні шпінелі при різних температурах відпалу

Температура відпалу, К	Питома поверхня, м ² /г
673	43
873	16
1073	4

В зв'язку з різною величиною питомої поверхні всі отримані системи були досліджені на предмет придатності до використання в ролі фарадеївського електрода для ГЕК. Для цього, для всіх систем були отримані розрядні криві сформованих ГЕК з водним електролітом при струмі 10 мА (рис. 5). На основі аналізу розрядних кривих можна зробити висновок, що електрохімічна комірка системи вуглець / LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O₄ у 1М Li₂SO₄ електроліті показує середнє значення розрядної напруги 1,3 В (зразки, відпалені при температурі 873 К і 1073 К) і максимальною напругою заряду 1,8 В.

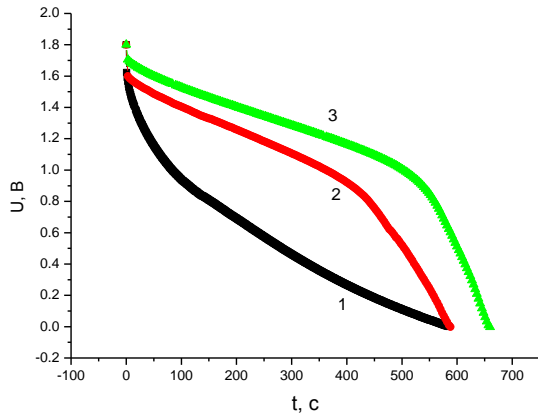


Рис. 5 – Розрядні криві ГЕК з анодами на основі синтезованих шпінелей (673 К (1), 873 К (2), 1073 К (3))

На всіх отриманих розрядних кривих можна виділити прямолінійну ділянку зміни напруги ГЕК, в межах 1.0-1.6 В, яка була взята за основу для розрахунку питомих енергетичних характеристик ГЕК з анодами на основі модифікованої залізом ЛМШ з різними розмірами часток та величиною поверхні (табл. 3).

При практично однакових показниках питомої ємності всіх систем ГЕК з анодом на основі шпінелі з температурою синтезу 673 К показує суттєво нижчі значення питомої енергії та потужності із-за низької середньої напруги розряду. Для з'ясування причини даного експериментального факту ми додатково провели потенціодинамічні дослідження сформованих конденсаторних систем при різних швидкостях сканування.

Таблиця 3 – Питомі енергетичні характеристики ГЕК системи $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4/1\text{ M Li}_2\text{SO}_4/\text{вуглець}$

Температура відпалу, К	673	873	1073
Максимальна напруга, В	1.8	1.8	1.8
Струм заряд/розряду, А	0.01	0.01	0.01
Питома ємність, мА год/г	10	10	12
Питома енергія, Вт год/кг	6.5	12.5	15
Питома потужність, Вт/кг	40	76.6	83

Циклічні вольтамперограми ГЕК при розгортці потенціалу 1 мВ/с представлені на рис. 6.

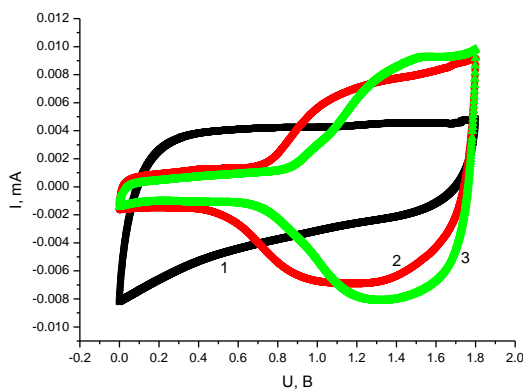


Рис. 6 – Циклічні вольтамперограми ГЕК з анодами, синтезованими при різних температурах (673 К (1), 873 К (2), 1073 К (3))

Чим вища температура спікання матеріалу анода, тим виразніший та інтенсивніший пік на розрядній вітці потенціодинамічної кривої. Зразок, який показав найнижчі результати в режимі гальваностатичного розряду, взагалі характеризується відсутністю розрядного піку, що ймовірно, пов'язано з уповільненням процесу інтеркаляції в неповністю кристалізований матеріал. Характерно, що положення цього піку також залежить від умов синтезу матеріалу анода: чим вища температура спікання, тим вище значення потенціалу, при якому спостерігається пік розрядного струму, що добре узгоджується з отриманими розрядними кривими (рис. 5). Ці піки можна віднести до процесів електростимульованої інтеркаляції в структуру шпінелі.

Подібна ситуація спостерігається і для циклічних вольтамперограм, отриманих при розгортці 5 мВ/с (рис. 7). В цьому випадку положення піка зсунуте в бік нижчих потенціалів, оскільки при високих швидкостях сканування процеси відносно повільної дифузії іонів літію в кристалічну ґратку шпінелі «не встигають» проявитись при тих же потенціалах, що і за низьких швидкостей зміни потенціалу.

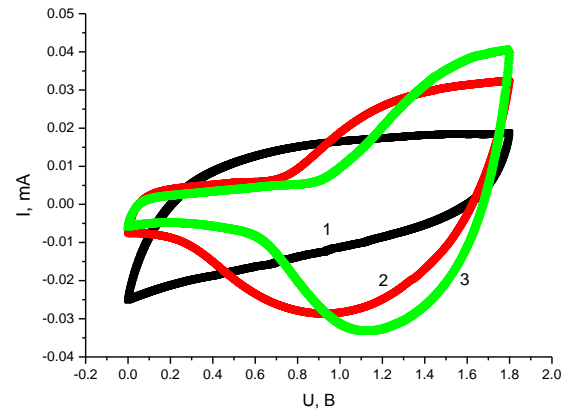


Рис. 7 – Потенціодинамічні криві макетів ГЕК на основі шпінелі, синтезованої при різних температурах (673 К (1), 873 К (2), 1073 К (3))

Отримані результати дають можливість зробити висновок про те, що при великій площі поверхні шпінелі (зразок з температурою відпалу 673 К) за даного розрядного струму іони літію осідають на поверхню, таким чином ми отримуємо систему, яка працює за принципом симетричного конденсатора з характерними розрядними кривими без пологої ділянки, що вказує на відсутність процесу впровадження гостьових іонів в шпінелі. Піки на потенціодинамічних кривих ГЕК з іншими шпінелями, чітко вказують на перебіг інтеркаляції в кристалічну ґратку сполуки $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$, що значно підвищує питомі показники роботи макетів несиметричних суперконденсаторів.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що попри відсутність втрати маси при відпалі вище 673 К для отримання повністю кристалізованих зразків необхідна вища температура спікання. Показано, що підвищення кінцевої температури золь-гель синтезу приводить до агло-

мерації частинок та зменшення величини питомої площі поверхні до 4 м²/г. Досліджена поведінка гібридних систем вуглець / заміщена залізом літій-марганцева шпінель у водному електроліті.

На основі аналізу електрохімічних досліджень встановлено, що найкращі робочі парамет-

ри (питома ємність 12 мА год/г, питома енергія 15 Вт год/кг, питома потужність 83 Вт/кг) показує ГЕК з активним матеріалом анода, який відпалений при температурі 1073 К, що пов'язано з домінуванням процесу інтеркаляції іонів літію над осіданням на поверхню шпінелі.

Электрохимические свойства гибридных суперконденсаторов, сформированных на основе наноразмерной шпинели $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$

Т.Я. Бойчук¹, И.М. Будзуляк¹, Н.Я. Иваничок², Р.П. Лисовський², Б.И. Рачий¹

¹ Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
ул. Шевченко, 57, 76000 Івано-Франківськ, Україна

² Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, бульв. акад. Вернадського, 36
03680, ГСП, Київ 142, Україна

Проведені електрохімічні дослідження ГЭК на основі пористого вуглецевого матеріала і анода на основі $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$. Показано, що ступінь кристалічності шпинелі зростає з підвищенням температури синтезу. Установлено, що найкращими експлуатаційними параметрами володіє ГЭК з анодом на основі шпинелі, синтезованої при температурі 1073 К, що пояснюється відсутністю аморфної складової і інтенсивною інтеркаляцією іонів літію в нанорозмірні частинки аноду.

Ключевые слова: Конденсатор, Шпінель, Удельная поверхность, Гальваностатический разряд, ЦВА.

Electrochemical Properties of Hybrid Supercapacitors Formed from Nanosized Spinel $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$

Т.Я. Boychuk¹, I.M. Budzulyak¹, N.Ya. Ivanichok², R.P. Lisovskiy², B.I. Rachiy¹

¹ *Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., 76000 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

² *G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, 36, Academician Vernadsky Boulevard, 03680 Kyiv-142, Ukraine*

Electrochemical study of hybrid supercapacitor based on porous carbon material and the $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ anode has been performed. It is shown that the degree of crystallinity of spinel increases with synthesis temperature. It is established that hybrid supercapacitor with anode based on spinel synthesized at 1073 K has the best operating parameters that is explained by the lack of amorphous component and intensive intercalation of lithium ions in nanoscale anode particles.

Keywords: Capacitor, Spinel, Surface area, Galvanostatic discharge, CVA.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. J. Li, *J. Power Sources* **194**, 1184 (2009).
2. R.J. Brodd, D.H. Doughty, K. Naoi, et al. *The Electrochem. Soc. Proc.*, **7** (Pennington, NJ: 2002).
3. J. Molenda, J. Marzec, K.S. Wierczek, D. Pal Cubiak, W. Ojczyk, M. Ziemnicki, *Solid State Ion.* **175**, 297 (2004).
4. J.L. Wang, Z.H. Li, J. Yang, J.J. Tang, J.J. Yu, W.B. Nie, G.T. Lei, Q.Z. Xiao, *Electrochimica Acta* **75**, 115 (2012).
5. A.M. Boychuk, V.V. Ugorchuk, T.Ya. Boychuk, M.I. Gasyuk, *J. Nano- Electron. Phys.* **5** No 3, 03034 (2013).