ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
“ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА”

На правах рукопису

БОЙЧУК Тетяна Ярославівна

УДК 544.018.2:544.634:537.214

МЕХАНІЗМИ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ В ГІБРИДНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ НАНОПОРИСТИЙ ВУГЛЕЦЬ / ШПІНЕЛЕВМІСНІ СИСТЕМИ Li-Mn-Fe-O

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:
БУДЗУЛЯК І. М.
доктор фізико-математичних наук,
професор

Ідентичність всіх примірників дисертації
ЗАСВІДЧУЮ:
Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 20.051.06
к. ф.-м. н. **Морушко О.В.**

_____2016 р.

ІВАНО-ФРАНКІВСЬК - 2016

ЗМІСТ

ВСТУП

РОЗДІЛ І. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕННЯ ГІБРИДНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ КОНДЕНСАТОРНОГО ТИПУ ТА ЇХ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1 Переваги ГСК у порівнянні з симетричними конденсаторами та електрохімічними джерелами струму…… 12
1.2 Отримання та дослідження електродних матеріалів ГСК…… 16
1.2.1 Нанопористі вуглецеві матеріали як основа позитивного електрода…… 16
1.2.2 Вимоги до структури та набору фізико-хімічних властивостей матеріалу фарадеївського електрода…… 20
1.3 Фазовий склад та структура складних оксидів Li-Mn-Fe-O в різних термо-концентраційних діапазонах…….. 24
1.4 Вплив типу і складу електроліту на робочі характеристики ГСК 30
1.5 Електрохімічні параметри роботи промислових ГСК……..…… 37
Висновки до розділу І…….. 40

РОЗДІЛ ІІ. ОБ’ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Модифікація пористих вуглецевих матеріалів для забезпечення їх оптимальних адсорбційних властивостей…… 41
2.2 Використання методу адсорбційної порометрії для дослідження пористої структури електродних матеріалів…… 42
2.3 Використання золь-гель методу синтезу для отримання нанорозмірних систем Li-Mn-Fe-O…… 45
2.4 Дериватографічні дослідження процесів терморозкладу нітратів літію, заліза та марганцю……... 47
2.5 Дослідження впливу умов синтезу на структуру анодного матеріалу ГСК Х-променевим методом…….. 48
2.6 Метод скануючої електронної мікроскопії…… 51
2.7 Технологія формування трьохелектродних комірок та мекетів ГСК з електродами на основі досліджуваних матеріалів…… 51
2.8 Електрохімічні тестування електродних матеріалів та лабораторних зразків ГСК…… 54
2.8.1 Дослідження заряд / розрядних характеристик…… 54
2.8.2 Імпедансна спектроскопія……..…… 54
2.8.3 Метод ЦВА…….. 56
2.8.4 Розрахунок коефіцієнта дифузії літію методом GITT……. 57
Висновки до розділу ІІ ……...……. 59

РОЗДІЛ ІІІ. ОТРИМАННЯ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОДІВ ГСК ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

3.1 Вплив температури карбонізації на морфологію та електрохімічні властивості активованого вуглецю…….. 60

3.2 Термогравіметричні дослідження процесів утворення досліджуваних шпінелевмісних систем при спіканні…….. 68

3.3 Структура, фазовий склад та морфологія золь-гель синтезованих систем Li-Mn-Fe-O …….. 70

3.3.1 Вплив рівня pH та температури відпалу на дисперсність отриманих полікристалічних систем …… 70

3.3.2 Фазовий склад, параметри кристалічної гратки та розподіл катіонів модифікованої шпінелі……. 74

3.3.3 Структурно – адсорбційні характристики шпінелевмісних систем в залежності від умов синтезу …….. 84

3.4 Залежність провідних властивостей гетерофазних систем Li-Mn-Fe-O від ступеня заміщення залізом та умов синтезу…… 87

3.5 Оптимізація умов та режимів отримання електродів для створення сумісних гібридних електрохімічних систем…….. 93

Висновки до розділу ІІІ……..……. 96

РОЗДІЛ IV. ПИТОМІ ЄМНІСНІ І ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГІБРИДНИХ СИСТЕМ ПОРИСТИЙ ВУГЛЕЦЬ/ШПІНЕЛЬ

4.1 Інтеркаляційна здатність залізовмісних складних оксидів марганцю у водних розчинах літійвмісних солей ……..... 97

4.2 Електрохімічне тестування гібридних суперконденсаторів гальваностатичним методом та методом ЦВА……. 105

4.3 Розрахунок коефіцієнта дифузії літію в структуру анодного матеріалу в різних електролітах…… 116

4.4 Встановлення механізмів накопичення заряду в гібридних системах на основі досліджуваних електродних матеріалів в умовах високих заряд / розрядних струмів…….. 122

Висновки до розділу IV ……...… 131

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ…….... 132

ПЕРЕЛІК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ ……..……. 134

Список умовних позначень

ГСК – гібридний суперконденсатор;

ПЕШ – подвійний електричний шар;

ЕК – електрохімічний конденсатор;

ЕДС – електрохімічні джерела струму;

АВ – активований вуглець;

ПВМ – пористий вуглецевий матеріал

ОКР – область когерентного розсіювання

ЦВА – циклічна вольтамперометрія;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

СК – суперконденсатор.

ВСТУП

Актуальність теми. Інтенсивні дослідження зі створення ефективних джерел і накопичувачів електричної енергії диктуються потребами різноманітних сфер застосування даних пристроїв. Якщо літій іонні акумулятори володіють високою питомою енергією проте не здатні забезпечити високу питому потужність, то електрохімічні конденсатори володіють високою потужністю, але не в змозі утримувати високу питому енергію. Тому продуктивною виявилась ідея поєднання в одному пристрої фарадеївського та ідеально поляризованого електродів, що дозволяє отримувати відносно високі значення питомих енергії та потужності. Проте, далеко не завжди два різні за природою електроди здатні функціонувати в одній електрохімічній системі і забезпечувати їй високі експлуатаційні параметри. Тому, отримання відповідних електродних матеріалів, дослідження їх структури та фізико-хімічних властивостей, а також параметрів гібридних конденсаторних систем сформованих на їх основі є, без сумніву, актуальним завданням. Концепція гібридного суперконденсатора (ГСК), що вбирає в себе найкращі властивості двох вищеописаних систем, покликана створити джерела для живлення пристроїв, що вимагають як високої потужності, так і прийнятної напруги та енергії в поєднанні з дешевизною та екологічністю. При цьому основна увага зосереджується на створенні сумісної електрохімічної системи, в якій оптимізовано морфологічні та сорбційні властивості поляризованого електрода, а також створена стабільна інтеркаляційна матриця фарадеївського електрода з максимальними Li^+-дифузійними характеристиками. Вуглецеві наноструктуровані матеріали успішно використовуються у симетричних конденсаторах, оскільки мають розвинуту поверхню та здатні забезпечити високі значення накопиченого заряду. Тому нанопористий вуглець ідеально підходять для використання в ролі катода ГСК. Перспективні матеріали для негативного електрода є канальні та шаруваті структури, зокрема, типу

шпінелі. Публікації останніх років вказують на те, що шляхом модифікації їх структури та морфології можна забезпечити високу інтеркаляційну здатність таких сполук навіть в умовах високих значень розрядного струму. Це, зокрема, стосується оксидів марганцю (MnO_2, MnO_3), а також складних літійованих сполук $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$.

Проте, наявність в таких сполуках катіонів марганцю з потенційною можливістю зміни зарядового стану зумовлює низку структурних проблем, які проявляються у вигляді спотворення гратки та зниження інтеркаляційної здатності таких сполук за рахунок руйнування алмазоподібної сітки структурних порожнин. Для підвищення стабільності структури таких матеріалів використовують заміщення марганцю катіонами, які за умови електронейтральності гратки забезпечують вищу валентність марганцю, зокрема в шпінелі $LiMn_2O_4$. Найширше описано заміщення перехідними елементами (Ni, Cr, Fe), що дозволяє побічно підвищити електропровідність та коефіцієнт дифузії йонів літію в таких структурах. У випадку заміщення залізом передбачається оборотня деформація гратки без зміни просторової симетрії кристалу через більший йонний радіус заліза відносно марганцю. Це дозволяє полегшити електростимульовану міграцію літію. Крім того, утворення в процесі синтезу двовалентного заліза приводить до проявів перколяційної провідності, що знижує її енергію активації. Проте, необхідність формування високодисперсних матеріалів вимагає використання низькотемпературних методик синтезу, при яких важко отримати однофазний матеріал.

Тому **актуальною** виявилась задача дослідження впливу методів і технологічних умов отримання електродних матеріалів ГСК на їх фізико-хімічні властивості та морфологію поверхні при їх використанні в електрохімічних гібридних системах у водних розчинах електролітів Li_2SO_4, $LiNO_3$ та Li_2CO_3 та встановлення механізмів струмутворюючих реакцій.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась в наукових лабораторіях кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» в рамках наукової теми № 0116U003563 «Гібридні електрохімічні конденсатори на основі нанопористого вуглецю та літійвмісної шпінелі».

Об'єкт дослідження – механізми накопичення заряду в гібридних електрохімічних системах на основі шпінелевмісних систем Li-Mn-Fe-O різного фазового складу і морфології поверхні та нанопористого вуглецю.

Предмет дослідження – взаємозв'зок між умовами і режимами синтезу залізовмісних літійованих оксидів марганцю і нанопористого вуглецю та електрохімічними характеристиками відповідних гібридних систем з електродами на їх основі.

Методи дослідження: Х-променевий структурний та фазовий аналіз, адсорбційна порометрія, скануюча електронна мікроскопія, імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, хронопотенціометрія, гальваностатичне переривчасте титрування, застосовано відповідне програмне забезпечення для аналізу результатів експерименту (FullProff, FindIt, Zview) та їх математичної обробки.

Метою дисертаційної роботи є дослідження електрохімічних властивостей фазово-морфологічних модифікацій систем Li-Mn-Fe-O для фарадеївського електрода гібридних електрохімічних систем, сумісного з поляризованим електродом на основі оптимізованого з точки зору морфології вуглецю.

Для досягнення поставленої мети, необхідно вирішити комплекс задач, зокрема:

- встановлення фазового складу та структурних параметрів матеріалу фарадеївського електрода в залежності від вмісту катіонів марганцю та заліза, термо-часових режимів синтезу;

- дослідження залежності розмірів отриманих полідисперсних частинок шпінелевмісних складних оксидів марганцю від pH реакційного середовища та температури синтезу;
- оптимізація режимів активації вуглецевих наноматеріалів для забезпечення максимальних електрохімічних характеристик при їх сумісному функціонуванні з фарадеївським електродом;
- проведення електрохімічних досліджень конденсаторних систем Li-Mn-Fe-O / водний розчин літійвмісного електроліту / аморфний вуглець та вибір оптимального набору електродних матеріалів, які забезпечують найвищі експлуатаційні параметри роботи ГСК;
- встановлення механізмів електрохімічних процесів адсорбції на поверхні поляризованого електрода та інтеркаляції літію в структуру фарадеївського електрода;
- тестування створених лабораторних зразків вищевказаних гібридних систем в умовах, наближених до промислового використання.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше показано, що в системах Li-Mn-Fe-O з рівнем pH=8 реакційного середовища незалежно від температури синтезу утворюються багатофазні шпінелевмісні тверді розчини, які є менш однорідними у фазовому відношенні в порівнянні зі зразками, що утворені з систем з нижчим рівнем pH=4, в яких вже при температурі відпалу 870 К можливим є утворення тільки залізовмісної шпінелі $LiMn_{2-x}Fe_xO_4$.

2. Вперше встановлено, що величина провідності систем Li-Mn-Fe-O підвищується зі збільшенням вмісту шпінельної фази, причому максимальною провідністю володіють зразки, в яких відношення концентрації заліза в октаедричних та тетраедричних позиціях $C(Fe_{окта})$ / $C(Fe_{тетра})$ є максимальним.

3. Для шпінелевмісних систем Li-Mn-Fe-O, синтезованих при різних значеннях pH, вперше виявлено здатність до їх інтеркаляції йонами Li^+ у водних розчинах Li_2SO_4, $LiNO_3$ та Li_2CO_3 при струмах 0.5 – 10 С.

Встановлено, що для системи $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$, синтезованої при 1070 К, максимальні значення питомої ємності, енергії та потужності становлять 50 А·год/кг, 45 Вт·год/кг та 110 Вт/кг відповідно.

4. З аналізу даних гальваностатичного переривчастого титрування для гібридної конденсаторної системи розраховано коефіцієнт дифузії в структуру активного матеріалу фарадеївського електрода; показано, що його значення знаходиться в межах $10^{-10} – 10^{-9}$ $см^2/с$ незалежно від використаного літійвмісного електроліту.

5. Показано, що в гібридних конденсаторах з анодом на основі складних залізовмісних літій-мараганцевих оксидів та активованим вуглецем в ролі поляризованого електрода після п’ятдесяти циклів заряд/розряду відбувається стабілізація активного та реактивного опорів, що зумовлює збереження досягнутих розрядних характеристик протягом 500 циклів роботи.

6. Вперше апробовано системи Li-Mn-Fe-O з розмірами частинок 20-100 нм в гібридних конденсаторах високої потужності та встановлено, що ефективне циклювання зберігається навіть при струмах порядку 20 С. Показано, що велика швидкість розряду конденсатора не впливає на значення ємності за умови їх подальшого циклювання при струмі 1С.

Практичне значення отриманих результатів.

У роботі здійснено пошук оптимального співвідношення між фазовим складом з максимальним вмістом шпінелі та високорозвинутою поверхнею зразків. Встановлено співвідношення заліза та марганцю (Fe:Mn=0.05:1.95), при якому можливе формування однофазної шпінелі за температури 870 К, що дозволяє уникнути спікання частинок та знизити енергетичні витрати на їх синтез. Запропонована фазова, структурна та морфологічна конфігурація системи Li-Mn-Fe-O з підвищеною провідністю та високою інтеркаляційною здатністю для використання в ролі фарадеївського електрода гібридних суперконденсаторів, яка може забезпечити роботу цього пристрою в умовах швидкого заряду та розряду. Встановлені термо-концентраційні параметри

формування шпінелевмісних складних залізо-марганцевих оксидів зі значеннями електричної питомої провідності (10^{-3} См/м). Отримані цікаві з точки зору практичного впровадження цих систем дані щодо можливості їх ефективного функціонування в пристроях генерації енергії високої потужності, що робить можливим застосування досліджуваних матеріалів в джерелах живлення електронних пристроїв та транспортних засобів на електричному приводі.

Особистий внесок здобувача.

Здобувачем самостійно здійснено критичний аналіз наявної сучасної бази публікацій з тематики дисертації, планування та проведення експериментів, обробка отриманих даних та залежностей. Автор брав участь у інтерпретації, узагальненні і представленні отриманих результатів та формулюванні положень, концепцій та основних висновків, написанні статей, матеріалів та тез конференції,їх оформленні та підготовці до друку.

Участь дисертанта полягає у плануванні дослідження та виборі методів для розв'язання поставлених задач, проведенні експериментальних досліджень, формуванні узагальнюючих положень та висновків:

- участь у постановці наукових задач [139, 141, 142, 145];
- проведення Х-променевих досліджень [139, 141, 145];
- отримання та інтерпретація результатів адсорбційного аналізу [143];
- виготовлення трьохелектродних комірок, їх тестування та розрахунок питомих характеристик [140];
- проведення електрохімічних експериментів та аналіз їх результатів [138-140, 141, 144, 147, 149], отримання імпедансних спектрів синтезованих систем [146];
- комп'ютерна обробка експериментальних даних [143–145];
- розрахунок питомих характеристик гібридних суперконденсаторів [138–140];

- участь в аналізі та інтерпретації отриманих результатів [138–150];
- написання та оформлення публікацій [138–150].

Апробація результатів дисертаційної роботи. Основні результати дисертаційного дослідження доповідались і обговорювались на: конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання 2015» (Київ, 2015р.), XV-ій міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок і наносистем (Івано-Франківськ, 2015р.), Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» та семінарі «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали» (Київ, 2015р.), науково–технічній конференції «Фізика, електроніка. електротехніка» (Суми, 2015р.) . Результати роботи регулярно доповідались і обговорювались на наукових семінарах кафедри матеріалознавства і новітніх технологій та Науково-освітнього центру «Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення енергії» ДВНЗ “Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника”.

Публікації. Матеріали дисертаційної роботи викладені в 13 публікаціях, у тому числі в 8 статтях у фахових наукових журналах, 4 з яких внесені до реєстру міжнародних наукометричних баз, матеріалах 4 міжнародних конференцій та патенті на корисну модель.

РОЗДІЛ І

СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕННЯ ГІБРИДНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ КОНДЕНСАТОРНОГО ТИПУ ТА ЇХ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1 Переваги ГСК у порівнянні з симетричними конденсаторами та електрохімічними джерелами струму

Відмінності у принципах роботи та властивостях матеріалів, що використовуються в електрохімічних суперконденсаторах та джерелах струму зумовлюють низку різних параметрів роботи цих пристроїв. Це, зокрема, стосується циклостійкості, максимальних питомих ємності та енергії, а також потужнісних характеристик, що проявляються у здатності ефективної роботи при великих струмах. Так, суперконденсатори здатні працювати тисячі циклів без помітного зниження розрядної ємності, проте з низькими значеннями питомої енергії. Це забезпечується утворенням ПЕШ на поверхні електродів з розвинутою морфологією, що відбувається протягом часу від кількох мілісекунд до кількох хвилин. В той час джерела струму працюють зі значеннями питомої енергії порядку 1000 Вт·год/кг при забезпеченні істотно вищих значень заряд / розрядної напруги, але значно нижчою є потужність та кількість циклів роботи. Такий діаметрально протилежний набір експлуатаційних характеристик цих систем покликані збалансувати гібридні суперконденсатори (рис. 1.1). Принцип роботи цих концептуально нових пристроїв генерування енергії полягає у використанні різних за природою накопичення заряду електродів: поляризованого та фарадеївського. Тому основна задача полягає у створення такої сумісної системи, яка буде використовувати переваги кожного з них. Розглянемо детальніше, які саме особливості електродів дозволяють реалізувати найвищі експлуатаційні характеристики ГСК. Гібридний суперконденсатор – це електрохімічний конденсатор, на електродах протилежної полярності якого відбуваються різні за природою процеси [1]: окислювально-відновна реакція з участю інтеркаляції йонів з електроліту на одному з електродів і

формування/руйнування ПЕШ на іншому. Таким чином, високі питомі характеристики гібридних електрохімічних конденсаторних системах забезпечуються різними механізми накопичення електрики: поляризацією ПЕШ і на ідеально поляризованому електроді та оборотніми реакціями на фарадеївському електроді.

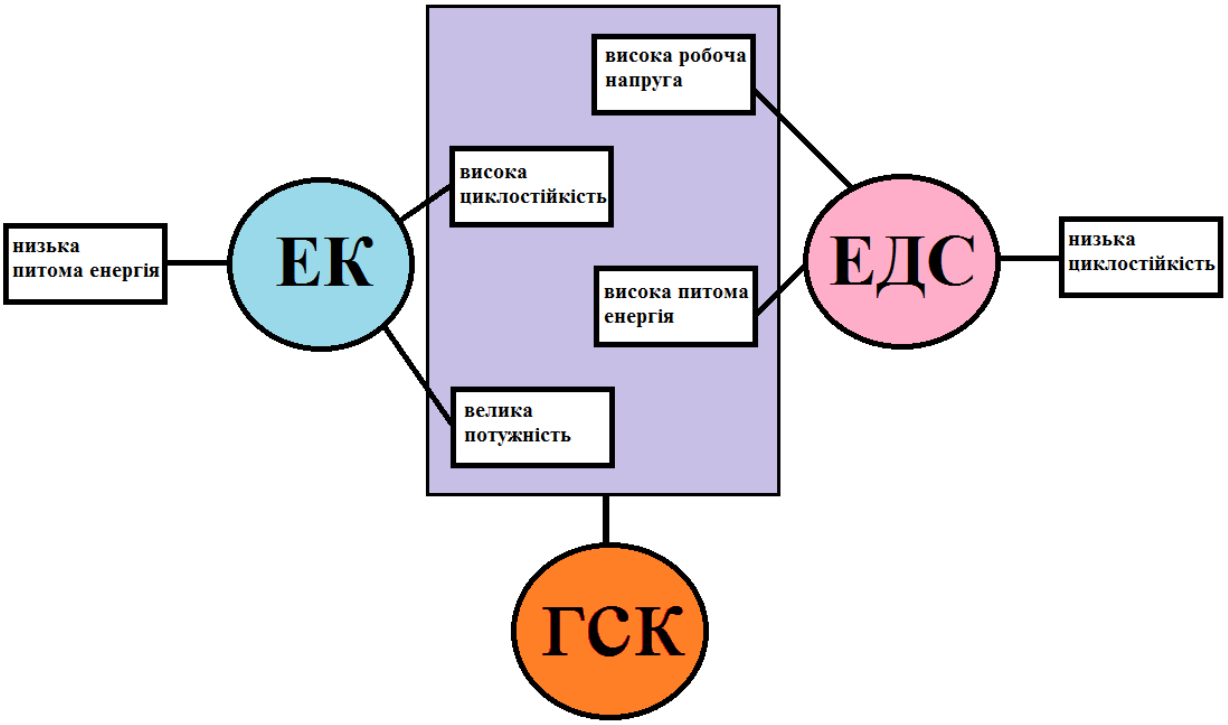


Рис. 1.1. Набір характеристик електрохімічних конденсаторів (ЕК), електрохімічних джерел струму (ЕДС), гібридних суперконденсаторів (ГСК).

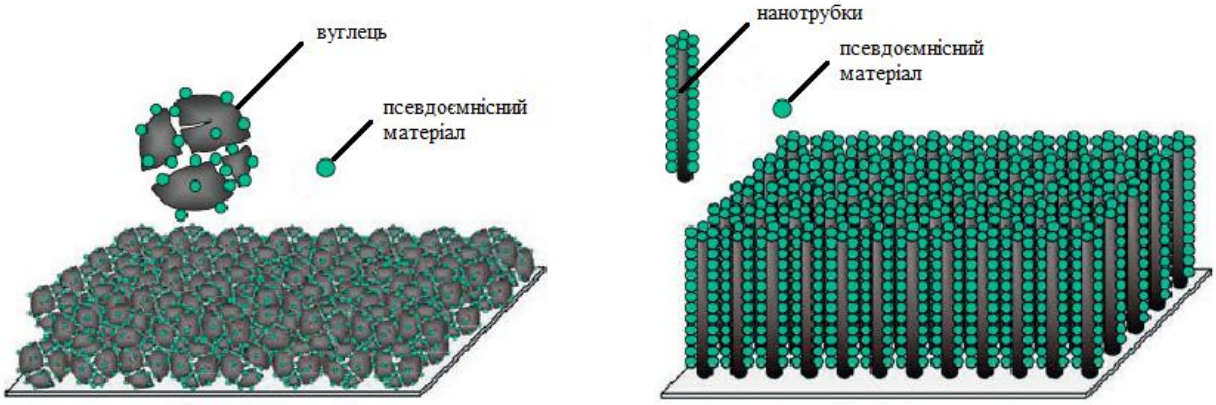
Тому для отримання максимально високих експлуатаційних характеристик необхідно підібрати матеріали електродів з оптимальними структурними, морфлогічними та електрохімічними властивостями, які, крім всього іншого, забезпечують їх сумісне функціонування в ГСК.

В даний час існує два різних підходи до гібридних систем: (I) – комбінація псевдоємнісних оксидів металів з ємнісним вуглецевим електродом, і (II) – поєднання електрода на основі літійвмісного інтеркаляційного матеріалу з поляризованим вуглецевим електродом. У першому випадку враховуючи пористість, дефектність та неоднорідність

морфології поверхні електрода (для прикладу, оксиди металів), при дисоціації електроліту поверхневі стани електродного матеріалу можуть бути збагачені чи збіднені зарядом, що приводить до необхідності зрівноваження поверхневого зарядового стану, яке відбувається за рахунок йонів з розчину, що охоплюють границю розділу електрод/електроліт. Тому ємність складається з дійсної (безпосередньо ємність ПЕШ) та поляризаційної ємності яка забезпечується зміною об'ємного заряду електрода і електрохімічною реакцією. Для псевдоконденсаторів у ролі активного матеріалу використовуються оксиди перехідних металів (RuO_2, Fe_3O_4, MnO_2 або Mo_20), та електропровідні полімери - поліанілін, поліпірол, політіофена [2]. Недоліком провідних полімерів при використанні в якості активного матеріалу є обмежена стабільність під час циклювання, що знижує початкову кулонівську ефективність. Дослідження провідних полімерів для суперконденсаторів в даний час направлені на їх застосування в гібридних системах.

Враховуючи, що наноматеріали допомогли збільшити питомі характеристики літій-іонні батареї, то природньо, що наноструктури можуть таким чином впливати на електрохімічні конденсатори, оскільки псевдоконденсатори зберігають заряд в перших декількох нанометрів поверхні, тим самим зменшуючи розмір часток використовуваного активного матеріалу. Синтезовані тонкі шари MnO_2 і RuO_2 у нанометровому масштабі були нанесені на різні підкладки - металеві колектори, вуглецеві нанотрубки або активований вуглець. Синтез тонких плівок або матеріалів з великою площею поверхні, покритих нанорозмірних псевдоємнісним активним матеріалом (як в прикладах, представлених на рис. 1.2), дозволяє збільшити питому густину енергії і конкурувати з електрохімічними конденсаторами з подвійним шаром на основі вуглецю. Але, на жаль, на даному етапі висока вартість виробництва таких складних наноструктурних матеріалів поки обмежує їх широке застосування в компактних електронних пристроях. Тому більш доцільним є використання у ролі електрода батарейного типу

матеріалів з здатністю до впровадження йонів з електроліту (Li^+, K^+, I^+) з наступною їх деінтркаляцією в процесі зворотної електрохімічної реакції.



а) б)

Рис. 1.2. Структура електродів псевдоємнісного конденсатора на основі вуглецю (а) та вуглецевих нанотрубок (б) з нанесеним активним матеріалом.

Це дає очевидні перваги в порівнянні з псевдоємнісними електродами: Зокрема

- накопичення заряду відбувається за рахунок інтеркаляції в об’єм матеріалу, що значно підвищує кількість впроваджених в структурі йонів. Крім того, канальні та шаруваті структури мають найвищі значення потенційного «гостьового» навантаження йонами;
- як правило, дані матеріали є структурно стабільними, що значно підвищує цикльованість гібридних систем на їх основі;
- дані матеріали можливість реалізувати високопровідну інтеркаляційну систему за рахунок використання напівпровідникових матеріалів з низькими значеннями активації провідності, що дозволяє уникнути застосування високопровідних колекторів струму.

Особливо цікавими є матеріали з йонною провідністю, які використовуються в літієвих джерелах струму. Схема функціонування такої електрохімічної

конденсаторної системи з вуглецевим катодом та анодом на основі канальних сполук представлена на рис. 1.3.

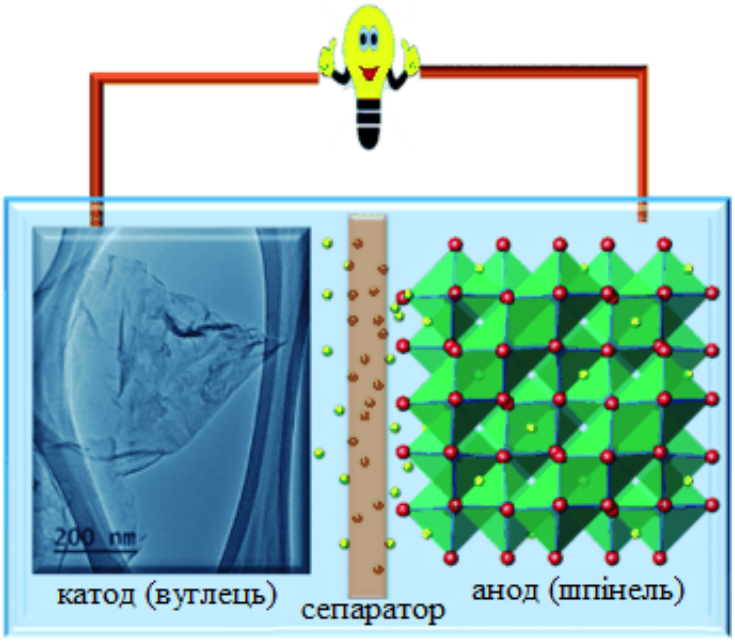


Рис. 1.3. Схема роботи електрохімічного конденсатора з використанням вуглецю, літій-провідної шпінелі та літійвмісного електроліту.

Розряд такого елемента супроводжується електростимульованою інтеркаляцією літію в структурні порожнини аноду, що призводить до зниження його потенціалу. При цьому відбувається накопичення аніонів, які утворюються внаслідок дисоціації електроліту на поверхні вуглецевого електрода з формуванням ПЕШ та подальшим рухом електронів по зовнішньому колу через увімкнене навантаження.

Так як на двох електродах реакції відбуваються на поверхні (поляризований електрод) та в приповерхневому об'ємному шарі (електрод батарейного типу), то природньо постає проблема збалансованості маси електродних матеріалів для забезпечення приблизно рівних ємностей. А це визначається властивостями структури та поверхні використовуваних матеріалів, що описано в наступному питанні розділу.

1.2. Отримання та дослідження електродних матеріалів ГСК

1.2.1 Нанопористі вуглецеві матеріали як основа позитивного електрода

Успішне застосування різних модифікацій вуглецю в симетричних конденсаторах зумовлене низкою особливостей цих матеріалів [4-6]:

- можливість цілеспрямованої модифікації морфології вуглеців шляхом температурної обробки для отримання матеріалів з максимальною пористістю;
- забезпечення високих показників питомої ємності за рахунок невеликої маси та високих площі поверхні;
- можливість контролю кількості та розмірів пор для використання конкретного типу електроліту з різними розмірами комплексів;
- доступність та поширеність в природі (рослинна сировина), що зумовлює їх дешевизну;
- екологічність та безпека.

В залежності від структурної модифікації вуглецевих матеріалів, їм притаманні різні значення ємності (рис. 1.4), що зумовлено різною адсорбційною здатністю таких структур.

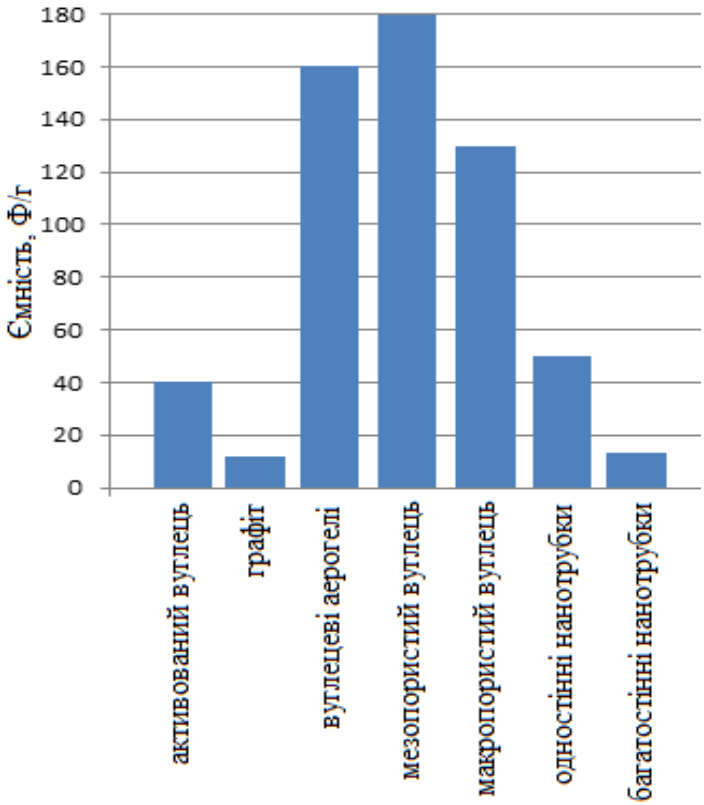


Рис. 1.4. Значення питомої електрохімічної ємності для різних модифікацій вуглецю.

Дана діаграма показує, яким чином метод отримання, активація, а також формування морфології кінцевого матеріалу, впливає на його ємність.

Температура та спосіб обробки, активація (шляхом відпалу з ізотермічною витримкою, лазарна дія, обробка кислотами чи ультразвуком та ін.) впливають на розподіл пор за розмірами, що визначають сорбційні властивості вуглецевих матеріалів. Механізми накопичення заряду в пористих матеріалах залежать від наявності та кількості мікропор (діаметр менше 2нм), мезопор (діаметр від 2 до 50 нм) і макропор з діаметром більше 50 нм. Мікропори вносять найбільший вклад у значення вимірюваної питомої поверхні активованого вуглецю. Розмір мікропор співмірний з розмірами молекул і грає важливу роль в селективності процесів, заснованих на адсорбції, тому що він обмежує дифузію і забезпечує ефект так званого сита.

Мікропори (ультрамікропори) забезпечують високу спорідненість адсорбент-адсорбат, завдяки частковому перекривання адсорбційних сил протилежних стінок пор. Мезопори також вносять вклад в питому поверхню, а їх більший розмір забезпечує доступ молекул електроліту за рахунок високих дифузійних характеристик. Макропори, як правило, вносять незначний внесок у значення питомої поверхні пористих вуглеців, а їх основна роль зводиться до забезпечення доступу до внутрішньої поверхні вуглецевих частинок.

Однак, абсолютна більшість відкритих пор вносить внесок тільки в значення питомої поверхні, проте не завжди це приводить до максимальної ємності. Це пов’язано з тим, що тільки приблизно 50% з них є гідрофільними і тільки вони приймають участь в електрохімічному процесі. Тому частина питомої поверхні, утворена даними порами, безпосередньо не впливатиме на ємність ПЕШ. Виходячи з експериментальних результатів, у водних електролітах мікропори з діаметром > 0.5нм доступні для процесів електроадсорбції простих гідратованих йонних комплексів, а оптимальний розмір пор для утворення ПЕШ становить 0.8-2.0 нм. Закономірно, що ємність електродних матеріалів в органічних електролітах, як правило, нижча, ніж у водних (за рахунок великого середнього діаметру сольватованих органічних йонів).

При виборі вуглецю та способів і технологій їх отримання та модифікації враховують не тільки пористість, а й електрофізичні властивості цих матеріалів, особливо опір. Цей опір пов'язаний з розподіленою міжфазною ємністю елементів і призводить до нерівномірного розподілу ефективного опору і ємності в електроді. В цьому випадку виникає ланцюг розподілених опору і ємності, що обмежує швидкість заряду і розряду. Силова ємність таких систем обмежена «ефектом проникнення». Отримані значення питомої ємності різних за розмірами пор вуглецевих матеріалів при частотій розгортці розрядного струму представлено на рис. 1.5.

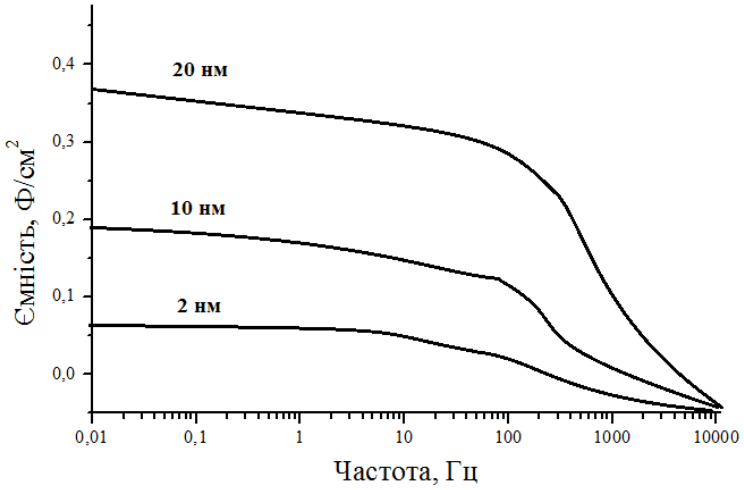


Рис. 1.5. Залежність ємності конденсаторів на основі вуглецю від частоти розрядного струму для різних розмірів пор.

При низьких швидкостях заряду проникнення електроліту ускладнюється і доступна менша частина питомої поверхні. Збільшення розміру пор призводить до зниження розподіленого по поверхні електрода опору електроліту і його більш глибокому проникненню в електрод, і, отже, збільшення ємності.

Таким чином, вуглець в своїх численних структурно-морфологічних формах є найбільш досліджуваним об'єктом і широко використовується для виготовлення електродних матеріалів для електрохімічних конденсаторів. Багаточисельні спроби удосконалення мають на меті досягнення високих значень питомої поверхні і малого опору матриць при збереженні низької

вартості. Вуглецеві матеріали з питомою поверхнею до 3000 $м^2$/ г доступні у вигляді порошків, волокон, тканин та ін. Навіть якщо взяти за ключовий фактор, що визначає значення ємності, питому поверхню, суттєво впливають на експлуатаційні характеристики й інші чинники: структура, дисперсність, розподіл пор та їх електропровідність. Тільки такі вуглецеві матеріали, що поєднують розвинену питому поверхню з електрохімічною доступністю (певний розподіл пор за розмірами), можуть забезпечити зберігання та передачу заряду [7-10].

1.2.2 Вимоги до структури та набору фізико-хімічних властивостей матеріалу фарадеївського електрода

Електроди фарадеївського типу використовуються гібридних суперконденсаторах для підвищення їх питомих робочих параметрів відносно симетричних систем. Це забезпечується процесами інтеркаляції / деінтеркаляції йонів електроліту при заряді / розряді таких систем. З одного боку, такі матеріали повинні відповідати загальним вимогам, що випливають з проблематики їх застосування в електрохімічних джерелах струму, а саме екологічності, дешевизни, продуктивності та стабільності в різних розчинах електролітів. Враховуючи, що такий електрод працює в парі з вуглецевим катодом, він повинен забезпечити сумісність функціонування з ним в конденсаторних системах. Крім того фарадеївський електрод повинен задовольняти і ще рядом вимог.

Стабільність інтеркаляційно-матричної системи.

Вона передбачає, в першу чергу, наявність «гостьових» позицій в структурі анодного матеріалу, які слугуватимуть позиціями для інтеркалянтів – йонів з електроліту. Серед найпоширеніших структур цю умову задовольняють канальні, шаруваті чи полімерні сполуки з чіткою ієрархією пустот, що довели свою ефективність в електрохімічних джерелах струму. Це, зокрема, оксиди металів (наприклад, TiO_2 [11-13], Fe_2O_3 [14-17], MnO_2

[18-21] і т.д.) , гідроксиди металів ($Ni(OH)_2$ [22-25]), сульфіди (MoS_2 [26-30]), фториди металів (MgF_2, MnF_2, FeF_3 [31-34]), складні оксиди типу гранату чи шпінелі [35-38]. Це шаруваті та канальні структури з високими теоретичними значеннями ємності. Проте, на практиці не всі вони змогли показати результати, близькі до розрахованих, що пов'язано з змінами їх структури в процесі впровадження/екстракції літію, блокуванням каналів інтеркаляції при великих інтенсивостях струмотворчих реакцій тощо. На перший план виступає проблема забезпечення стабільності кристалічної гратки та фазового складу таких «гостьових» матриць до процесів електроіндукованого насичення йонами Li^+. Тому перевагу надають сполукам, в яких повністю або частково йонний характер зв'язку та набільша енергія взаємодії між металом та аніоном кисню, фтору чи сірки. Як правило, це щільно упаковані кубічні структури, що не зазнають ні структурних, ні фазових трансформацій при впровадженні «гостьових» йонів.

Висока напруга відносно вуглецевого електрода.

Ця вимога є важливою у випадку створення гібридних систем енергозабезпечення з великою питомою енергією. Це матеріали з найвищими значеннями потенціалу відносно водневого електрода. До прикладу, в літієвих джерелах струму використовуються сполуки з потенціалами відносно металічного літію 4-5 В (літій-марганцева шпінель, в тому числі модифікована катіонами та/або аніонами) [39-44], 2.5-3.5 В (фториди заліза та магнію, оксиди заліза). Варто зауважити, що напруга вибраного конкретного анодного матеріалу повинна не бути надто високою для електроліту, який може розкладатися з подальшим збільшенням опору та зменшенням кількості чи рухливості йонів (носіїв заряду).

Високі значення коефіцієнта дифузії.

Ця вимога випливає з визначення конденсатора як пристрою, що працює в умовах високих потужностей та величин заряд/розрядних струмів. Оптимальними в цьому випадку є матеріали з високими значеннями йонної провідності, які володіють цілком конкретними структурними та

електрофізичними властивостями. Так, високими значеннями коефіцієнта електростимульованої дифузії володіють матеріали з впорядкованими системами структурних вакансій для впровадження «гостьових» елементів з мінімальною енергією активації. Крім того, ряд публікацій [45-48] вказує на те, що вищевказана величина істотно залежить і від величини електропровідності активного матеріалу анодної системи, оскільки йони напрямлено мігрують по каналах чи між шарами саме завдяки електростатичному полю, що створене електронами зовнішнього кола. Сучасна експериментальна база, що стосується розрахунку коефіцієнта дифузії, вказує на те, що перспективними з точки зору застосування в високопотужних ГСК є матеріали, в яких він становить $10^{-11} – 10^{-13}$ см^2/с.

Відносно висока електропровідність.

Сполуки, що відповідають вище переліченим вимогам, як правило є або діелектриками, або напівпровідниками з достатньо великими значеннями ширини забороненої зони. Їх низька електропровідність змушує вдаватися до неефективних кроків – додавання струмопровідних добавок, штучного підвищення ступеня дефектності, формування композитів з матеріалами, що знижують потенціал та ємність електрода. Тому цінними є такі кристалічні системи, в яких є можливість підвищення провідності за рахунок легування без фазових чи структурних спотворень та зниження питомих значень ємності. В літературі достатньо широко описані спроби заміщень (як катіонних так і аніонних) в структурі складних оксидів типу шпінелі [49-52], що дало змогу отримати високопровідні матриці без порушення їх здатності бути «господарем» для йонів літію.

Оптимізована морфологія.

Необхідність підвищення швидкодії фарадеївського електрода привела до необхідності використовувати наноструктуровані матеріали з великою площею питомої поверхні матеріалу. Для цього є декілька причин. По-перше, зростає площа контакту електрод – електроліт, що полегшує доступ йонів до електродного матеріалу. По- друге, варто взяти до уваги особливості процесу

інтеркаляції за умов високих струмів. В цьому випадку процес впровадження літію є настільки інтенсивним, що його дифузія вглиб зерна є занадто повільною в порівнянні з необхідністю акумулювати велику кількістю йонів, які беруть участь в реакції. Це спричиняє блокування каналів інтеркаляції та зниження коефіцієнта дифузії [53-54], внаслідок чого основна частина інтеркальованого літію буде зосереджена в приповерхневих областях зерен, а більша частина об'єму буде незадіяна в реакції. Тому варто використовувати матеріали з такою морфологією, при якій отримується найбільш ефективне співвідношення площі та об'єму для інтенсивної інтеркаляції літію. Крім того, у випадку шаруватих структур багаторазові процеси впровадження/екстракції можуть приводити до руйнування поверхні електрода та його відшарування. Тому доцільніше використовувати матеріали канальної структури з сильними зв'язками в кристалічній гратці.

Враховуючи всі вищевказані вимоги до структури та фізико-хімічних властивостей кандидатів на роль ефективного анодного матеріалу для гібридних конденсаторних систем можна зробити наступні висновки:

- найбільш стійкими до процесів оборотної інтеркаляції йонів літію є матеріали з щільно упакованою кубічною граткою, що містить структурні вакансії, які забезпечують максимальні значення питомої ємності;
- оптимальними з точки зору електрофізичних властивостей є сполуки, які мають високу електропровідність або хоча б існує можливість її підвищення шляхом легування чи катіон-аніонних заміщень без зміни фазового складу та структурних параметрів;
- найоптимальнішими є матеріали, в яких фаза з високими значеннями коефіцієнта дифузії літію формується за умов низькотемпературного синтезу для забезпечення розвинутої морфології.

Серед сполук, які на практиці довели свою ефективність у літієвих джерелах струму, варто виділити шпінелі [55-58], особливо літій-марганцеву

[59-63]. Завдяки густій сітці незаповнених окта- і тетрапозицій кристалічної гратки ці матеріали показують високі значення ємності при її збереженні протягом тривалого циклювання навіть в умовах розряду за величин струму 10С. Це стало можливим завдяки модифікації їх гратки шляхом заміщень марганцю та внаслідок розробки оригінальних методик синтезу, що дозволяють отримати їх монофазні поліморфні модифікації для використання в конкретному пристрої генерації електроенергії.

1.3. Фазовий склад та структура складних оксидів Li-Mn-Fe-O для різних термо-концентраційних діапазонів

Завдяки необоротнім фазовим перетворенням при інтеркаляції/деінтеркаляції літію шпінель $LiMn_2O_4$ широко описана в науковій літературі з точки зору можливостей її модифікації. Як правило, це стосується катіонних та аніонних заміщень, а також створення композитів на її основі. Вибір елемента заміщення підпорядковується ряду правил, основне з яких полягає у забезпеченні ступеня окислення марганцю на рівні +4, не зруйнувавши при цьому систему порожнин в кристалічній гратці. Ефективним є заміщення марганцю залізом, що дозволяє підвищити електропровідність та стабілізувати структуру [64, 65]. Проте, описані приклади заміщень проведені з використанням високотемпературних методів синтезу, внаслідок чого утворюються частинки мікронних розмірів. Тому, перш ніж визначити дозу заміщення та обрати спосіб і режими синтезу, варто проаналізувати фазову діаграму таких складних систем.

Результати досліджень по отриманню змішаних оксидів металів зі структурою шпінелі в системах Li-Mn-Fe-O представлені у фазовій діаграмі (рис. 1.6). Вона показує серію сполук – твердих розчинів, утворення яких можливе за певної концентрації вихідних прекурсорів: $Li_{0.5-0.5x}Fe_{2.5-0.5x}Mn_xO_4$ ($0 \le x \le 1$), $Li_{0.5}Mn_xFe_{2.5-x}O_4$ ($0 \le x \le 1.5$), $Li_{1-0.5x}Fe_{2.5x}Mn_{2-2x}O_4$ ($0 \le x \le 0.35$ та $0.65 \le x \le 1$), $Li_{8-5x}Mn_{10(1-x)}Fe_{15x}O_{24}$ ($0 \le x \le 1$) та $Li_xMn_{3-x}O_4$ ($0.91 \le x \le 1.33$) такі як шпінель $LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ та інші утворені при цьому матеріали з

структурою шпінелі. Крім того, зображені комбінації, при яких неможливе утворення фазово чистої шпінелі. Діаграма являє сукупність меж стійкості і змішаних фазових станів, а всі інші стани пояснюються неможливістю повної гомогенізації такої суміші.

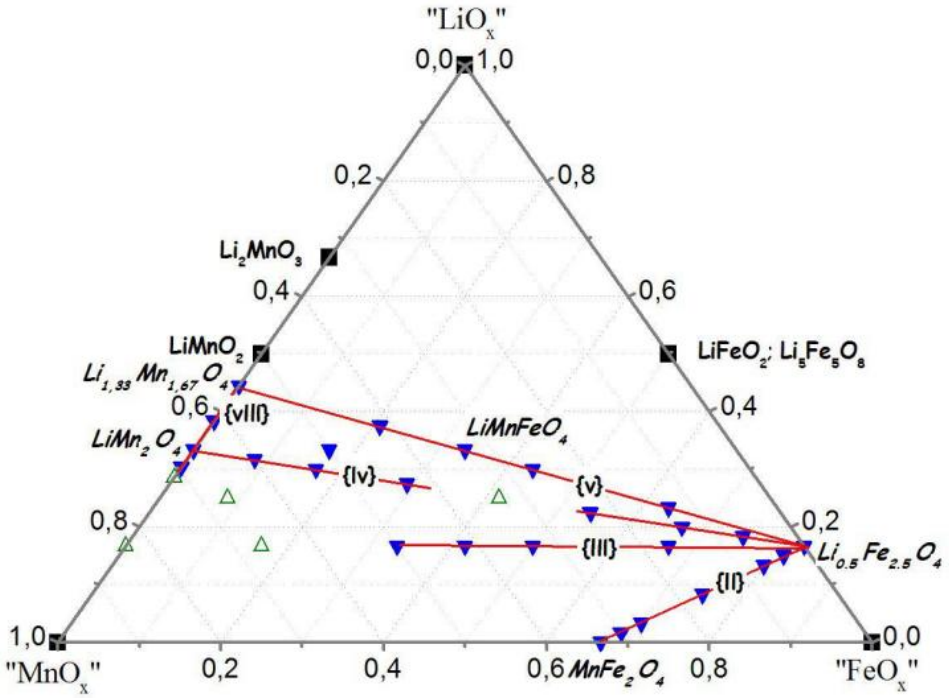


Рис. 1.6. Ізотермічний переріз фазової діаграми системи Li-Mn-Fe-O, утвореної з оксидів відповідних металів [66].

Випливає, що синтез літійвмісних залізо-марганцевих оксидів з структурою шпінелі можливий в області між відомими квазібінарними шпінелями $MnFe_2O_4$,$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, $Li_{1.33}Mn_{1.67}O_4$ і $Li_{1-x}Mn_{2+x}O_4$. Синтез шпінелі супроводжується зміною стану окислення марганцю і збільшенням або зменшенням вмісту марганцю в сполуці при різних умов синтезу. Наприклад, отримані оксиди ряду {II} з Mn (II) при 1000°C і тиском кисню $10^{-4.5}$атм, а при температурі 500 ° C в атмосфері кисню шпінелі бути представлені з Mn (IV). Тому, чим вищий середній стан окислення марганцю в шпінелі ми хочемо отримати, тим нижчою має бути температура синтезу і більшим повинен бути парціальний тиск кисню. Таким чином, отримання фазово чистої шпінелі вимагає як заданої концентрації компонент, так і дотримання режимів синтезу, особливо температури та рівня pH реакційного середовища.

Зокрема , в роботі [67] описані спроби отримання шпінелі золь-гель методом та методом автогоріння. Х-променеві дифрактограми отриманих сполук представлені на рис. 1.7

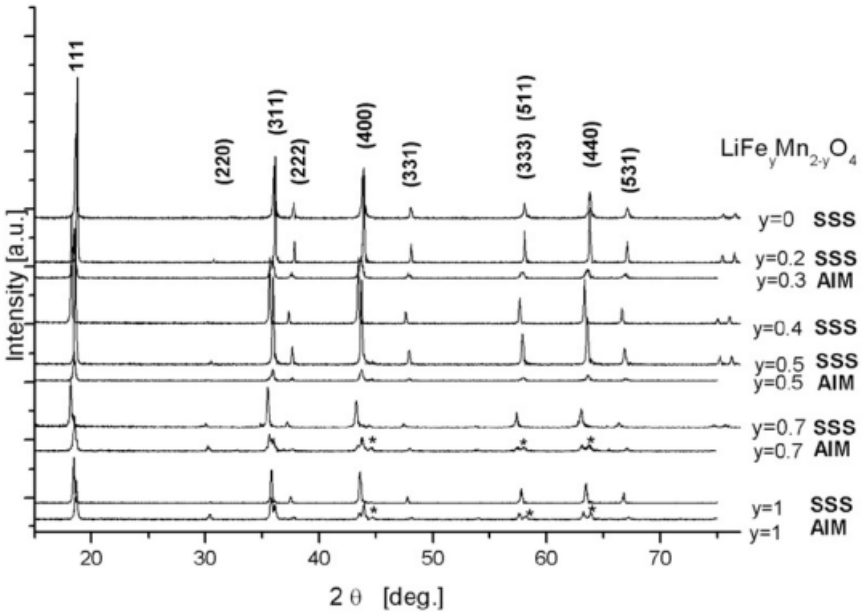


Рис.1.7. Експериментальні дифрактограми залізовмісних окисдів, отриманих заль-гель (маркування SSS) та методом автогоріння (AIM). [67]

Температура обробки становила 750 °C для золь-гель методу та 700°C для автогоріння (зразки допалювались після автоспалаху протягом 2 годин). Отримані результати свідчать про те, що однофазну шпінель найпростіше отримати при низьких ступенях заміщення залізом та з використанням золь-гель методу. Автори це пояснюють локальним підвищенням температури в процесі автогоріння (що може бути вище 700°C), що призводить до фомування побічних фаз. Крім того, зафіксоване при концентрації заліза $y \geq 0.6$ істотне збільшення сталої гратки говорить про її сильну деформацію та спровоковане цим зниження стабільності такої сполуки. Цікаво, що формування побічних фаз спостерігається тільки у випадку методу автогоріння.

Низькодозове заміщення марганцю залізом представлене в [68]. Системи $LiMn_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ та $LiMn_{1,8}Fe_{0,8}O_4$ синтезовані рідкофазним методом з використанням ацетатів марганцю та літію і нітрату заліза з додаванням

лимонної кислоти. Температура відпалу також становила 750 °С. Авторами отримано частинки розмірами від 180 нм до 350 нм (рис. 1.8) в залежності від вмісту заліза, проте причини такої відмінності не вказані.

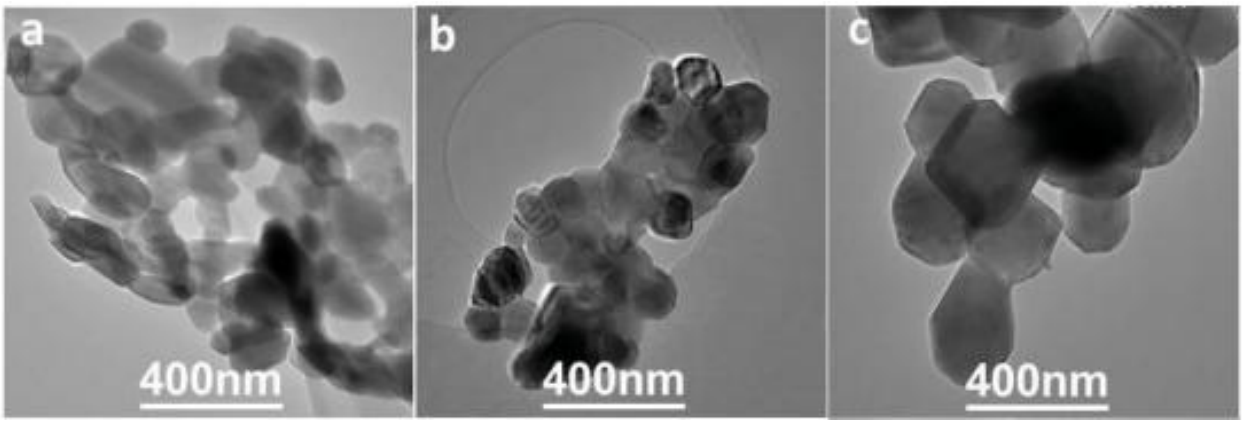


Рис. 1.8. ТЕМ – зображення матеріалів загального складу $LiMn_2O_4$ (a) $LiMn_{1,9}Fe_{0,1}O_4$ (b) та $LiMn_{1,8}Fe_{0,8}O_4$ (c).

Зроблено важливий висновок про розміщення синтезно введеного заліза у 16d – позиціях, що підтверджено парамагнітним дублетом на Мессбауерівських спектрах цих матеріалів. Встановлено, що додавання заліза знижує електроопір таких шпінелей, а електрохімічні експерименти показують високу циклостійкість таких матеріалів до процесів багаторазової інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію.

В роботі [69] експериментальним шляхом уточнено фазову діаграму системи Li-Mn-Fe-O, яку синтезували золь-гель методом з температурами відпалу 600°С та 850°С. Показано, що однофазну кристалічну систему можна отримати в трьох межах компонентих – по лінії А та в областях В і С (рис. 1.9). Лінія А являє собою твердий розчин літій-залізної шпінелі $LiFe_5O_8$ та сполуки $LiMn_5O_8$. Цікавою є область В, де можливим є формування літійвмісних фаз з змінною валентністю марганцю. При температурі синтезу 600°С саме в цій області авторам вдалося отримати найвищий ступінь окислення марганцю – 3.7, що важливо для стабільності структури шпінелі.

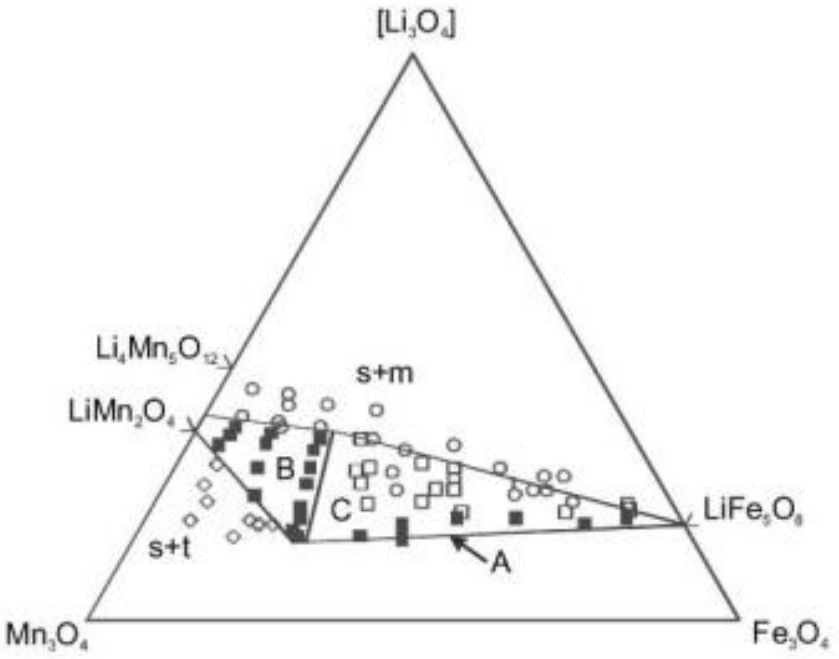


Рис. 1.9. Фазова діаграма сполук системи Li-Mn-Fe-O, створена на основі експериментальних результатів у [69]. Чорними квадратами позначені варіанти однофазних шпінельних сполук.

Зразки, які належать до області С істотно відрізняються від двох попередніх. Їх утворення може відбутися набагато пізніше при тих же температурах і тривалості відпалу, ніж це було у випадку перших двох регіонів. Коли в області В при відпалі протягом кількох годин за температури 600°С утворюється шпінель, то у випадку регіону С при тих же умовах виникають шпінелі двох типів – типу А і типу В. Очевидно, перетворення структури типу А чи В в шпінель регіону С зумовлена, як мінімум, кінетичними перевагами. Після нагрівання до 850°С зразки практично однофазні, проте на дифрактограмі присутні дрібні та нечіткі широкі лінії, що свідчать про аморфні домішки. Це свідчить про суперечність температурного фактору синтезу: низька температура забезпечує вищий ступінь окислення марганцю, проте не забезпечує формування однофазної шпінелі через недостатню інтенсивність твердофазної йонної дифузії. І навпаки, підвищення температури супроводжується утворенням монофазної шпінелі, проте з нижчою валентністю Mn (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1.

Залежність середнього ступеня окислення марганцю від температури синтезу, співвідношення між

Spinel formula	T/°C	Li/(Fe + Mn)	Fe/(Fe + Mn)	Mn valence	Li(T)/Li(tot)	a/Å	Region
$Li_{0.47}Fe_{0.71}Mn_{1.78}O_4$	850	0.19	0.28	3.03	1.00	8.392	A
$Li_{0.46}Fe_{0.73}Mn_{1.77}O_4$	800	0.18	0.29	3.01	1.00	8.406	A
$Li_{0.54}Fe_{0.71}Mn_{1.71}O_4$	800	0.22	0.29	3.11	1.00	8.379	A
$Li_{0.43}Fe_{1.03}Mn_{1.51}O_4$	850	0.17	0.41	2.96	1.00	8.399	A
$Li_{0.43}Fe_{1.23}Mn_{1.31}O_4$	800	0.17	0.48	2.97	0.87	8.389	A
$Li_{0.43}Fe_{1.20}Mn_{1.28}O_4$	800	0.17	0.48	3.10	0.83	8.379	A
$Li_{0.49}Fe_{1.19}Mn_{1.27}O_4$	800	0.20	0.48	3.08	0.90	8.369	A
$Li_{0.54}Fe_{1.45}Mn_{1.02}O_4$	850	0.22	0.59	3.05	0.63	8.366	A
$Li_{0.54}Fe_{1.71}Mn_{0.76}O_4$	850	0.22	0.69	3.06	0.44	8.352	A
$Li_{0.51}Fe_{2.03}Mn_{0.44}O_4$	850	0.21	0.82	3.20	0.32	8.336	A
$Li_{0.54}Fe_{2.23}Mn_{0.24}O_4$	850	0.22	0.90	3.25	0.07	8.329	A
$Li_{0.90}Fe_{0.16}Mn_{1.88}O_4$	850	0.44	0.08	3.52	1.00	8.247	B
$Li_{0.96}Fe_{0.16}Mn_{1.83}O_4$	850	0.48	0.08	3.58	1.00	8.234	B
$Li_{1.00}Fe_{0.16}Mn_{1.77}O_4$	600	0.52	0.08	3.68	1.00	8.195	B
$Li_{0.94}Fe_{0.37}Mn_{1.70}O_4$	600	0.45	0.18	3.48	1.00	8.259	B
$Li_{0.81}Fe_{0.40}Mn_{1.77}O_4$	850	0.37	0.18	3.39	1.00	8.305	B
$Li_{0.99}Fe_{0.37}Mn_{1.65}O_4$	600	0.49	0.18	3.58	0.99	8.246	B
$Li_{0.66}Fe_{0.43}Mn_{1.85}O_4$	850	0.29	0.19	3.27	1.00	8.309	B
$Li_{0.88}Fe_{0.58}Mn_{1.47}O_4$	600	0.43	0.28	3.66	1.00	8.245	B
$Li_{0.59}Fe_{0.67}Mn_{1.68}O_4$	850	0.25	0.28	3.21	1.00	8.351	B
$Li_{0.80}Fe_{0.62}Mn_{1.52}O_4$	600	0.37	0.29	3.52	1.00	8.262	B
$Li_{0.70}Fe_{0.65}Mn_{1.60}O_4$	850	0.31	0.29	3.35	1.00	8.316	B
$Li_{0.94}Fe_{0.59}Mn_{1.42}O_4$	600	0.47	0.29	3.73	1.00	8.244	B
$Li_{0.78}Fe_{0.84}Mn_{1.34}O_4$	850	0.36	0.38	3.51	1.00	8.293	C
$Li_{0.71}Fe_{0.90}Mn_{1.39}O_4$	850	0.31	0.39	3.40	1.00	8.317	C
$Li_{0.80}Fe_{0.88}Mn_{1.27}O_4$	850	0.37	0.41	3.61	1.00	8.276	C
$Li_{0.61}Fe_{0.96}Mn_{1.38}O_4$	850	0.26	0.41	3.27	1.00	8.318	C
$Li_{0.56}Fe_{1.41}Mn_{0.99}O_4$	850	0.24	0.59	3.25	0.81	8.339	C
$Li_{0.68}Fe_{1.31}Mn_{0.92}O_4$	850	0.31	0.59	3.67		8.34	C
$Li_{0.60}Fe_{1.21}Mn_{0.22}O_4$	850	0.24	0.91	3.46	0.34	8.328	C
$Li_{0.58}Fe_{1.20}Mn_{0.21}O_4$	850	0.24	0.91	3.64	0.34	8.327	C

Аналізуючи співвідношення вмісту компонент в шпінелі, температуру синтезу, хімічний склад та валентність марганцю для кожного з діапазонів,

можна зробити наступні висновки, що мають лягти в основу вибору вмісту заліза, методу синтезу його параметрів:

- системи з регіону А з високим вмістом заліза, температурою синтезу 800°С та вакансіями літію показують найнижчі значення валентності марганцю та значну деформацію кристалічної гратки, що випливає зі збільшення параметра а. При цьому, зростання вмісту заліза приводить до зміщення літію в октапідгратку, тобто утворені матеріали є змішаними з точки зору структурної впорядкованості (присутня як пряма, так і обернена шпінель).
- Шпінелі з області В на діаграмі характеризуються найнижчою температурою їх утворення, що підвищує ступінь окислення марганцю і сприяє формуванню структури з практично стехіометричним вмістом літію та прямою граткою. Також спостерігається зменшення ступеня деформованості кристалічної гратки.
- Привабливими з точки зору електрохімічного використання є також зразки області С з низьким вмістом заліза та відносно малими втратами літію. Проте, висока температура синтезу та різкі зміни в локалізації літію при незначній зміні вмісту заліза спонукають до високоточного контролю над вмістом компонентів та над процесами формування цих фаз.

Таким чином, фазовий склад систем Li-Mn-Fe-O та відмінності в параметрах структури при змінах концентраційно-температурних умов синтезу вказують на необхідність використання новітніх методик синтезу (різновиди золь-гель методу, гідротермальний метод), які б за низьких температур дозволяли отримати однофазні шпінельні матеріали з стабілізованою структурою та високими електрохімічними властивостями.

1.4 Вплив типу і складу електроліту на робочі характеристики ГСК

Не менш важливою складовою конденсаторної системи є електроліт, оскільки він бере активну участь в процесах струмоутворення та перенесення

заряду. Оскільки на електродах протікають різні за природою хімічні реакції, то електроліт повинен бути сумісним як з вуглецевим, так і фарадеївським електродом. Основна проблема полягає в тому, що в симетричних конденсаторах більш практичним є використання водних електролітів, в той час як в літієвих акумуляторах (де ємність забезпечує фарадеївський електрод) успішно використовуються неводні органічні електроліти. Задача підбору електроліту зводиться до того, щоб:

1. в ньому містились йони літію, що будуть брати участь в реакції електрохімічного впровадження в структуру батарейного електрода та забезпечувати їх високу рухливість;
2. аніонні комплекси, що утворюються в процесі розкладу електроліту, повинні мати невеликі розміри для забезпечення максимальної ємності поляризованого електрода (бути співмірними чи меншими за розмірами пор вуглецю);
3. він був стабільним при великих струмах та не розкладався при високих напругах роботи електрохімічного конденсатора;
4. був нетоксичним та дешевим.

Суперконденсатори на неводних органічних електролітах мають високу питому енергію, проте ці електроліти пожежо- та вибухонебезпечні, а також токсичні, що практично виключає їх застосування в системах громадського транспорту. В останні роки спостерігається підвищена увага дослідників до пошуку нового типу електроліту. Особливий інтерес з цієї точки зору викликають йонні рідини - розплави солей, які є рідкими при кімнатній температурі, є негорючими, з малим тиском парів і високою гідрофобністю, що практично виключає їх потрапляння в навколишнє середовище. Водночас приклади використання таких сполук в електрохімії, особливо при створенні електрохімічних суперконденсаторів, вельми нечисленні, що пов’язано з їх високою вартістю та складними технологічними вимогами до процесу формування гібридних конденсаторів з таким електролітом.

Поведінка вуглецю з різними за розміром порами у неводних азотовмісних електролітах досліджена в [70]. Автори звертають увагу на відповідність розмірів йонного діаметру електроліту, його провідності та в'язкості типу вуглецю, в парі з яким буде створено конденсатор. Так, для активованого вуглецю в даній статті вміст мезопор становить більше 60%. Показано, що електроліт, що має найвищу провідність та найбільшу в'язкість, забезпечує максимальні питому ємність (рис. 1.10)

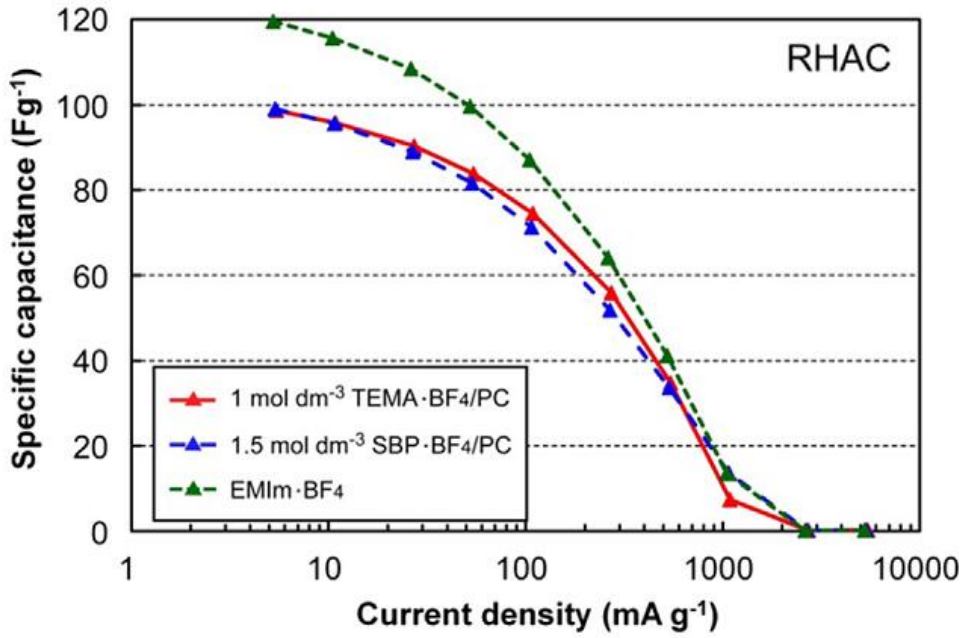


Рис. 1.10. Залежність питомої ємності від густини розрядного струму для активованого вуглецю в різних електролітах [70]

При зростанні розрядного струму до 1000 мА/г відмінностей в значеннях ємності практично немає. Отримані результати автори пояснюють наступним чином. Мікропори і мезопори активованого вуглецю (АВ) грають різні ролі під час процесів заряду розряду. Судячи з пористої структури досліджуваного АВ (фракція мезопор ≈ 66%), транспорт йонів в таку структуру був зумовлений електричним полем, яке було пов'язане зі стабільністю поляризації на відкритій поверхні пор. Помітне збільшення питомої ємності під час заряду означає, що велика рушійна сила, зумовлена сильним електричним полем, необхідна для проникнення йонів в мезо- чи мікропори і формування йонного шару в цих областях. Таким чином,

обмежена адсорбційна сила (ван-дер-Ваальса) і сильна дифузна складова всередині мезопор обмежує сорбцію йонів та формування йонного шару на відкритій поверхні пор. На питому ємність та напругу суттєво впливає величина внутрішнього опору конденсатора. В цій ситуації, навпаки, вивільнення катіонів та аніонів в мезопор за високої напруги (2.5 В) було більш контрольованим адсорбційними силами в порах. Таким чином, зміна в значеннях питомої ємності та зменшення внутрішнього опору під час розряду були не настільки великі.

Використання неводних електролітів в суперконденсаторах також описано в [71]. Йонні рідини (тетрафтороборат N,N- диетил-N-метил-N-(2-метоксиетил) амонію (1), тетрафтороборат N,N- диетил-N-метил-N-(2-н-бутоксиетил) амонію (2) та тетрафтороборат N-метил-N-(2-метоксиетил) піперидинію (3)) використані в ролі електрода симетричного конденсатора з вуглецем в ролі електродів. Показано, що провідність електроліту можна збільшити за рахунок розчинення йонних рідин в органічному розчиннику – ацетонітрилі, що приводить одночасно до зниження в'язкості розчину. Методом циклічної вольтамперометрії встановлено межі напруг, в яких ці електроліти здатні працювати та показано, що найширшим вікном потенціалів володіє електроліт (1), що автори пояснюють специфічною структурою катіона електроліту. Проте, робоча напруга електрохімічного конденсатора на основі неводного електроліту з йонної рідиною буде менше вікна стабільності електроліту внаслідок наявності вуглецевого матеріалу, що має велику кількість електроактивних функціональних груп на поверхні [72.]. Питома ємність в електроліті біс(оксалато)борат тетраметил амонію Me_4NBOB в залежності від типу вуглецю становить 40-43 Ф/г.

Більш широко описано використання водних електролітів. Зокрема, в [73] представлені результати досліджень оксиду заліза в Na_2SO_4, Li_2SO_4 та KCl. Циклічні вольтамперограми (рис. 1.11) вказують на те, що значення ємності максимальне для електроліту Na_2SO_3, тому він більш детально описаний.

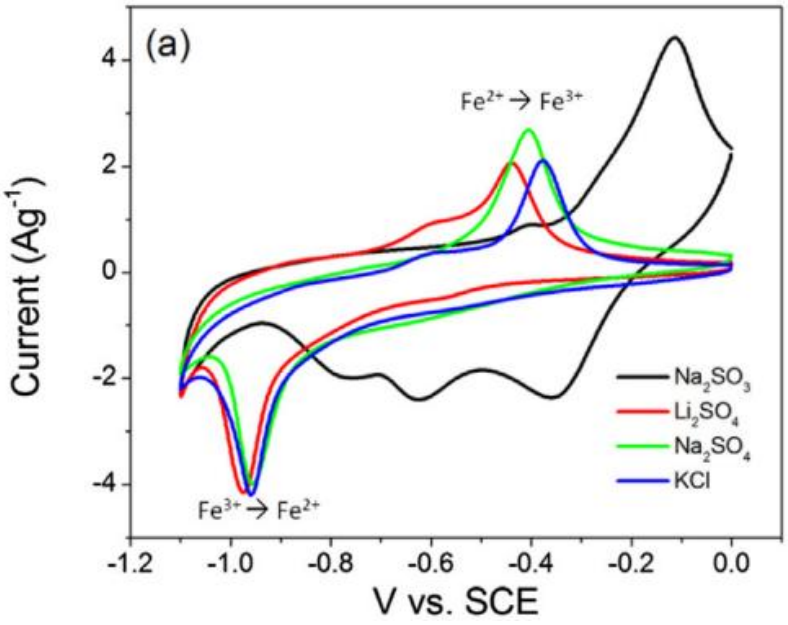


Рис. 1.11. Циклічні вольтамперограми композитів Fe_3O_4/вуглець в різних електролітах (розгортка потенціалу 20 мВ/с)

Крім того, для кожного електроліту різною є залишкова ємність конденсатора при циклюванні (рис. 1.12). Зокрема, для Na_2SO_3 ємність є вищою ніж в Li_2SO_4 при всіх густинах струму.

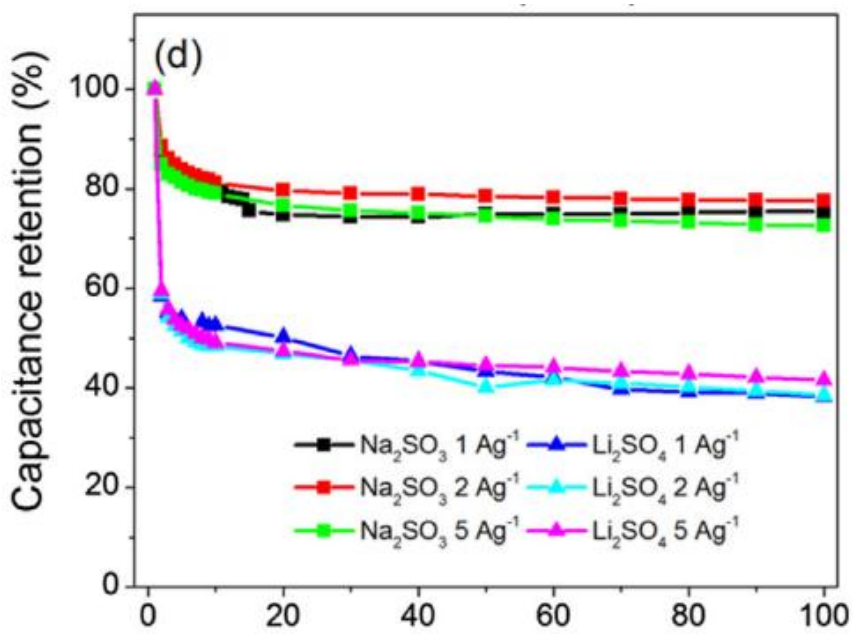


Рис. 1.12. Динаміка збереження початкового значення ємності конденсатором в різних водних електролітах.

Після 150 циклів Na_2SO_3 зберігає величину початкової ємності на 80%, на відміну від Li_2SO_4, де втрата ємності складає 40 % після першого циклу, а

потім до 55% після 100 циклів. З комерційної точки зору такий електроліт у вказаному пристрої невигідний через суттєве зниження показників. Більш стійка поведінка і збереження ємності у випадку SO_3^{2-} можна вважати наслідком реакції адсорбції йонів сульфіту на поверхні FeOx, що унеможливило структурні деформації електрода та розчинення його поверхні внаслідок її подрібнення, як це відбувалось у випадку решти електролітів.

Для встановлення причин такої поведінки ємності проведені імпедансні дослідження конденсаторів в процесі циклювання в потенціодинамічному режимі. Вибрані потенціали, при яких інтенсивною є інтеркаляція йонів в структуру електрода. Електрична схема, що відповідає діаграмам Найквіста, зображена на рис. 1.13

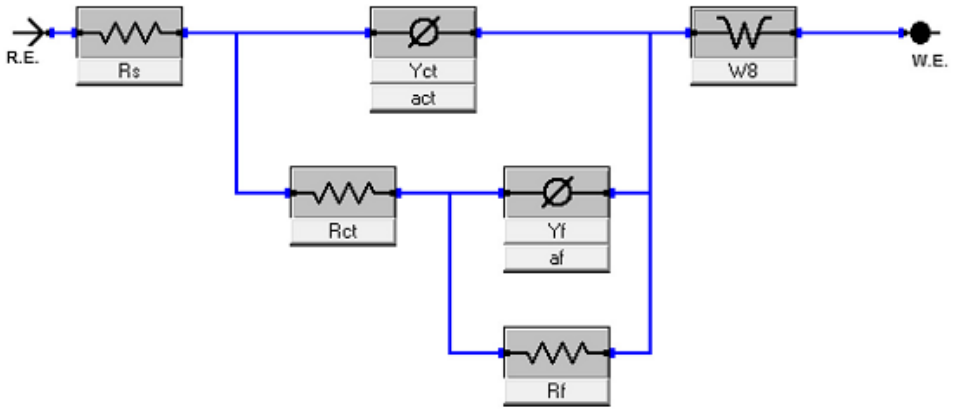


Рис. 1.13. Електрична еквівалентна схема, використана для моделювання імпеданс них годографів конденсатора.

Ця схема містить R_f (опір псевдоємностні) і W (елемент Варбурга), що враховує дифузію до і від електрода, а також через пори матеріалу оксиду заліза. Порівнюючи отримані значення цих елементів для різних електролітів встановлено, що значення опору псевдоємності для всіх електролітів крім Na_2SO_3 є достатньо великими. На думку авторів, це і є причиною таких відмінностей в електрохімічних властивостях, оскільки при великих розгортках потенціалу дифузійні процеси проявляються мало і основний вклад в питомі характеристики вносить псевдоємність, що найкраще реалізується саме у випадку цього електроліту.

Літійвмісні водні електроліти використані в гібридних системах типорозміру 2525, де фарадеївським електродом є шпінель різного складу в [74]. Доцільність використання оксидної шпінелі загального складу $Li_{1+y}Mn_{2-y}O_4$ як матеріалу електрода для гібридних систем конденсаторного типу була проаналізована на основі електрохімічних досліджень в 3М водному розчині солі Li_2SO_4. Гальваностатичні дослідження проведені при розрядному струмі 10 мА та встановлена залежність питомих характеристик від складу електрода. Експериментальні розрядні криві представлені на рис. 1.14

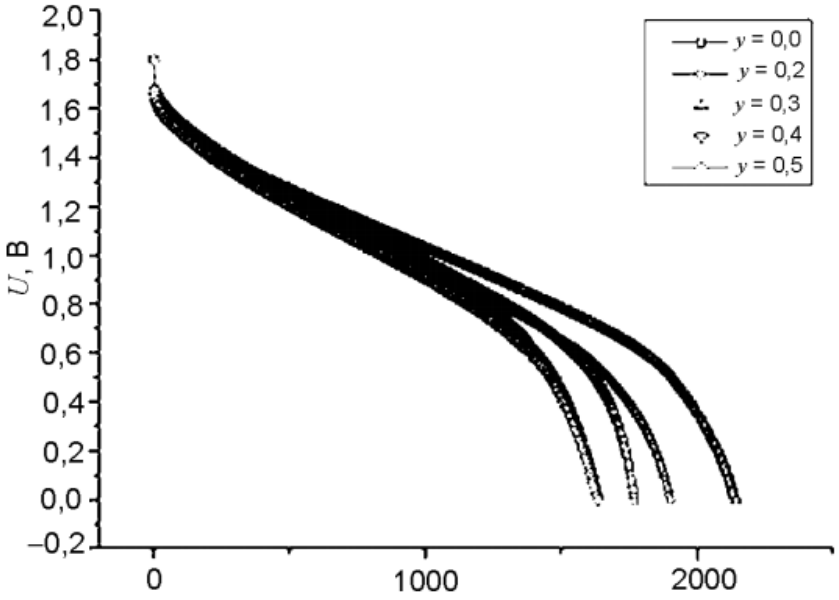


Рис. 1.14. Залежність часу розряду від складу електрода $Li_{1+y}Mn_{2-y}O_4$

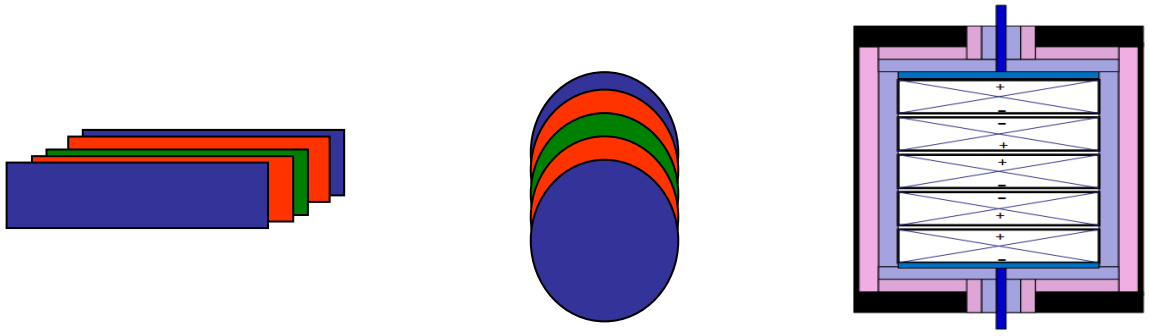
Питома ємність максимальна для зразка $Li_{0,3}Mn_{1,7}O_4$, який володіє максимальним значенням питомої площі поверхні. Хоча незрозуміло, що саме вносить основний вклад у такий результат – вміст літію чи морфологія шпінелі. Враховуючи дані Х-променевого аналізу досліджуваних шпінелей, проведені в цій роботі, саме при такому вмісті літію отриманий максимально стехіометричний вміст компонент шпінельної фази та мінімальна кількість побічної фази, що утворюється в процесі синтезу. Крім того, відмінності в площі поверхні є незначними як і її величина, що не дає підстав розглядати вплив морфології як основний.

Підсумовуючи описані вище приклади застосування електролітів в гібридних системах, в загальному електроліт повинен відповідати наступним вимогам:

- висока напруга декомпозиції (розкладання);
- максимальна провідність;
- прийнятні умови експлуатації (температурний діапазон -40 – +50 ^{0}C, відсутність токсичності, вибухо-і пожежонебезпека);
- мінімальний розмір йонів електроліту для досягнення максимальної глибини їх проникнення в пори вуглецю.

1.5 Електрохімічні параметри роботи промислових ГСК

Розвиток прикладних досліджень в сфері розробки матеріалів для гібридних електрохімічних конденсаторів привів до удосконалення їх конструкційних елементів та способів формування промислових взірців таких систем. Оскільки максимальна напруга одиничного елемента ГСК не перевищує 2 В, для отримання конденсатора з вищими значеннями напруги використовують різні методи їх з'єднання, зокрема намотувальна, ін. (рис. 1.15 а, б) та набірна (рис. 1.15 в).



а) б) в)

Рис. 1.15. Схема реалізації суперконденсаторів для отримання оптимальних характеристик.

Таким чином є можливість отримання промислових зразків для використання в конкретному типі споживача. При цьому виробники

стараються максимально оптимізувати розміри, масу та робочі характеристики кінцевого продукту. Це особливо важливо у випадку несиметричних систем, де важливою є полярність. Тому за необхідності підвищення напруги конденсатора паралельно з'єднюються одиничні елементи (конденсатори) (рис. 1.15 в), а у разі необхідності підвищення потужності такі системи з'єднують додатково послідовно.

Розглянемо детальніше приклади промислового впровадження ідеї гібридного електрохімічного конденсатора. Розроблені компанією Ioxus гібридні конденсатори подібні до літій-йонних батарей, але якщо батареї допускають лише кілька тисяч циклів заряд / розряду, то у конденсаторів Ioxus цей показник перевищує 20 тис. циклів. Густина енергії гібридних конденсаторів перевищує аналогічний показник стандартних симетричних ультраконденсаторів на 85–115%. Гібридні конденсатори Ioxus заряджаються від напруги 1.0-2.3 В. Максимальна потужність цих пристроїв досягає 5 кВт · год / кг, тоді як у потужних батарей цей показник не перевищує 3 кВт · год / кг. Ще одна перевага гібридних конденсаторів Ioxus в тому, що їх діапазон робочих температур становить -25 – 60°C . При -25°C такий гібридний конденсатор втрачає тільки 5% енергії. Гібридні конденсатори Ioxus заряджаються так само швидко, як і розряджаються, що дозволяє задовольнити потребу пристроїв в забезпеченні великим зарядом. Залежно від розміру комірки заряд може досягати 8А. Гібридні конденсатори застосовуються в лампах-спалахах; світлодіодних додатках; переносному ручному інструменті; сонячних зарядних пристроях; автомобільній електроніці.

Цікава з точки зору конструкції та способу нанесення активного матеріалу на електродний струмознімач технологія розроблена вченими Каліфорнійського інституту наносистем (**California NanoSystems Institute**) [75]. Фарадеївський електрод базується на композиті MnO_2 та графену. Застосувавши технологію LightScribe отримана структура, в якій провідник з графену діє як трьохмірний струмознімач, забезпечуючи електронам

«магістралі» для зберігання і доставки заряду, в той час як наноструктурований діоксин марганцю здійснює швидкооборотні фарадеївські реакції з короткими дифузійними шляхами йонів. Ще одна цікава особливість цієї структури є те, що кожна з наночастинок MnO_2 електрично з'єднана з колектором струму таким чином, що всі наночастинки задіяні, і практично відсутній «мертва» маса. Електроди являють собою тонкі (близько 15 мкм) структури, проте вони здатні зберегти більше заряду, ніж товсті (100-200 мкм) комерційні конденсатори, які використовуються в промисловості зараз. За словами дослідників, їх суперконденсатори можуть досягати питомої густини енергії до 42 Вт·год /л, в порівнянні з 7 Вт·год/л у тих моделей, які використовуються зараз. Також новий пристрій забезпечує питому потужність приблизно до 10 кВт / л, що в 100 разів більше, ніж у свинцево-кислотних акумуляторних батарей.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ І

1. В літературному огляді розглянуто принципи побудови гібридних електрохімічних систем, їх переваги в порівнянні з існуючими пристроями генерації та накопичення енергії. Описно приклади застосування вуглецю в ролі поляризованого електрода та окреслено параметри структури та фізико-хімічних властивостей активного матеріалу фарадеївського електрода, що забезпечить в парі з вуглецем створення сумісної електрохімічної системи з високими робочими параметрами. Проаналізовано технологічні аспекти створення промислових зразків гібридних суперконденсаторів та їх основні експлуатаційні характристики.

2. Врахування вимог до структури, електропровідності та фізико-хімічних властивостей матеріалу фарадеївського електрода приводить до вибору сполук з канальною структурою, з стабільною кристалічною граткою, та можливостями створення однофазних матеріалів в умовах низькотемпературного синтезу, дозволяють пористі матеріали з розвинутою поверхнею. До таких сполук варто віднести, в першу чергу, апробовані в літієвих акумуляторах шпінельні структури на основі літійованого оксиду марганцю, модифікованого залізом.

3. Описано особливості роботи сумісних гібридних систем з використанням електролітів різного складу. Зроблено висновок про необхідність підбору електроліту з високою провідністю, рухливістю йонів та невеликими за розміром йонними комплексами, що дозволяє забезпечити максимальну дифузію в структурі неполяризованого електрода та максимальну сорбцію аніонів поверхнею вуглецю.

4. Враховуючи відсутність даних щодо застосування систем Li-Mn-Fe-O в гібридних електрохімічних системах цікавим є вивчення залежності електрохімічних параметрів ГСК від умов синтезу, морфології та структури активованого вуглецю і модифікованої шпінелі у водних розчинах електролітів.

РОЗДІЛ ІІ

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Модифікація пористих вуглецевих матеріалів для забезпечення їх оптимальних адсорбційних властивостей

Необхідність підвищення ефективності роботи пристроїв на основі вуглецїв вимагає застосування методик, що дозволяють забезпечити використання всього сорбційного потенціалу цих матеріалів. По суті, розроблені варіанти модифікації вуглецевих наноматеріалів стосуються двох напрямків – створення моношарових структур з аномально високими значеннями питомої площі поверхні (графени [76,77], вуглецеві нанотрубки та нановолокна [78-81]) та оптимізація їх морфології (збільшення кількості пор, отримання оптимального співвідношення пор за розмірами [82-84]) при збереженні аморфного стану таких речовин. Враховуючи те, що отримуються вуглецеві наноматеріали з сировини рослинного походження, початковим процесом їхньої обробки є карбонізація. Вона полягає у температурній обробці сировини за високого тиску для вигорання її органічної складової. Це приводить до формування первинного вуглецевого каркасу з достатньо високими значеннями площі поверхні. Проте, сформовані вуглецеві матеріали містять на поверхні багато радикалів та неконтрольованих залишків, що можуть бути як сорбовані з атмосфери завдяки високій адсорбційній здатності нанорозмірного вуглецю, так і залишитись на поверхні після карбонізації. Тому додатково застосовують активацію для видалення таких залишків і, найважливіше, для утворення пор на поверхні вуглецю. В залежності від потрібних характеристик пористості структури та властивостей вуглецю, технологія активації передбачає застосування різних способів: температурна активація в газовій атмосфері чи коплячому шарі, лазерна активація, обробка кислотами для видалення найбільш реакційно-здатних актомів з вуглецевого каркасу та ін.

Досліджуваний ПВМ отримувався з фруктових кісточок методом гідротермальної карбонізації вихідної сировини при тиску водяної пари

$(12 \div 15) \cdot 10^5$ Па в діапазоні температур 870 К – 1270 К з кроком 100 К. Механічно подрібнені кісточки поміщалися в автоклав, який заповнювався дистильованою водою та щільно закривався. Після цього автоклав поміщували в муфельну піч типу СНОЛ-40/1300, де при конкретній температурі відбувалося отримання первинного карбонізованого матеріалу. Сформовані таким чином вуглеці піддавалися термічній активації шляхом обгару в автоклаві при температурі 670 К протягом 180 хв.

2.2 Використання методу адсорбційної порометрії для дослідження пористої структури електродних матеріалів

Метод сорбції та капілярної конденсації газів є основою визначення важливих характеристик твердофазних речовин, зокрема, питомої площі поверхні, пористості, об'єму пор та їх розподілу. Результати таких досліджень можуть бути допоміжними при вивиченні впливу умов синтезу на морфологію пористих матриць, керамічних матеріалів, порошкоподібних прекурсорів та ін. Незважаючи на те, що цей метод тільки вдало доповнює інші методики аналізу матеріалів (Х-променеві дифракційні методи, ІЧ-спектроскопію, мікроскопію та ін.), саме він дозволяє чітко проаналізувати стан поверхні зразка та його особливості [85]. Це надзвичайно важливо у випадках, коли всі досліджувані процеси (наприклад, утворення ПЕШ, сорбція йонів, імплантація) реалізуються безпосередньо на поверхні матеріалу. Виходячи з цього, доцільність застосування комплексу таких досліджень в сфері гібридних суперконденсаторів не піддається сумніву.

Оскільки існувала необхідність ідентифікації поверхневого стану матеріалу поляризованого електрода (вуглецю) та нанодисперсного неорганічного матеріалу (фарадеївський електрод) з достатньо різною морфологією, то потрібно було підібрати універсальний метод дослідження та теоретичного опису його результатів. Тому ми використали сорбцію азоту та відповідні йому методи розрахунку питомої площі поверхні та характеристик пористості структури. Площа поверхні може бути обчислена

за допомогою ряду класичних моделей (BET, метод Ленгмюра та ін) при обробці даних адсорбції газу досліджуваним зразком. Дослідження сорбції проводяться при температурі кипіння рідкого азоту в діапазоні тисків від мінімально можливого до тиску насичених парів при даній температурі. Для виключення впливу температури всі дослідження проводились в ізотермічному режимі.

Для даного газу, адсорбованого на певному твердому тілі при фіксованій температурі, рівняння має наступний вигляд:

$$n = f(P)\ T,\ \text{газ, тверде тіло} \qquad (2.1)$$

Реалізуються такі рівняння у вигляді ізотерм адсорбції-десорбції, що є залежностями кількості адсорбованого газу від співвідношеня тисків. В залежності від характеристик матеріалів –сорбентів, розрізняють кілька типів таких діаграм (рис. 2.1)

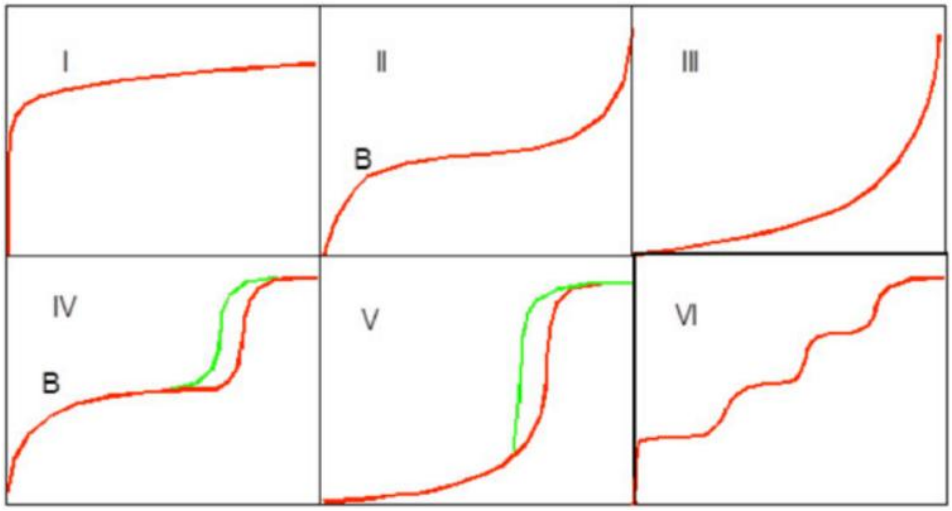


Рис. 2.1. Ізотерми адсорбції-десорбції

Ізотерми I типу притаманні мікропористим матеріалам. Ширина мікропор не перевищує декількох діаметрів молекул, силові поля сусідніх стінок пор перекриваються, і енергія взаємодії твердого тіла з молекулою зростає. Ізотерми даного типу описують адсорбцію на вуглецевих адсорбентах, цеолітах. Ізотерми II типу характерні для непористих твердих тіл або для макропористих адсорбентів. Характерна ознака ізотерми Типу IV - наявність петлі гістерезису, що обумовлено ефектом капілярної конденсації. Форма петлі може бути різною для різних адсорбційних систем, але величина

адсорбції при будь-якому даному відносному тиску для лінії десорбції завжди більша, ніж для лінії адсорбції. Ізотерми даного типу притаманні мезопористим твердим тілам. Ізотерми III типу спостерігаються при адсорбції парів на непористих і макропористий твердих тілах, а ізотерми V типу - при адсорбції парів на мезопористих і мікропористих поверхнях. Ізотерма VI типова для деяких типів цеолітів з дуже однорідними (правильними) порами. На першому місці заповнюються пори одного розміру, наступного - другого, і так далі, що і визначає таку ступінчасту залежність. Аналізуючи ізотерми та їх числові параметри, можна отримати ряд важливих даних щодо пористості матеріалу.

Найбільш зручною формою рівняння BET для його застосування до експериментальних даних є:

$$\frac{1}{W[(p/p_0)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C}(p/p_0), \qquad (2.2)$$

де p – тиск газу, p_0 – тиск його насиченої пари, W – маса газу, адсорбованого при відносному тиску p/p_0, W_m – маса адсорбованої речовини, що утворює моношар, який покриває всю поверхню, C – константа BET, що відноситься до енергії адсорбції в першому адсорбованому шарі і, отже, її значення характеризує взаємодію адсорбент-адсорбат.

Залежність $1/W[(p/p_0)-1]$ від (p/p_0) має вигляд прямої з нахилом $s=(C-1)/W_mC$, що відтинає на осі ординат відрізок $i=1/W_mC$. Розв'язок системи цих двох рівнянь дає W_m і C [86].

$$W_m = \frac{1}{s+i}, \qquad (2.3)$$

$$C = \frac{s}{i+1}. \qquad (2.4)$$

Зацікавленість викликає маса моношару W_m як засіб обчислення питомої площі поверхні. Загальна площа поверхні визначається за допомогою рівняння:

$$S_t = \frac{W_m N_A A_{cs}}{M}, \qquad (2.5)$$

де N_A – число Авогадро, M – молярна маса адсорбату, A_{cs} – площа поперечного перерізу молекули адсорбату [86].

Визначення структурно-адсорбційних характеристик проводилося шляхом аналізу ізотерм сорбції азоту при температурі T = 77 K на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки заздалегідь дегазували у вакуумній камері із залишковим тиском ~1.3 Па при температурі 373 K протягом 2 годин. Питома площа поверхні S_{BET} для досліджуваного зразка обчислювалася за допомогою багатоточкового методу BET при лінійному графіку залежності $1/[W(P_0/P)-1]$ від P_0/P (W – маса газу адсорбованого на поверхні) в діапазоні ізотерми адсорбції для відношення P_0/P в межах від 0.05 до 0.15.

2.3 Використання золь-гель методу синтезу для отримання нанорозмірних систем Li-Mn-Fe-O

Серед розмаїття методик отримання однофазних сполук шпінельного типу виділяють апробовану керамічну технологію [87-89], гідротермальний метод синтезу [90-92], а також рідкофазний золь-гель метод [93-95], кожен з яких має свої особливості. Зокрема, матеріали, що створені керамічним методом, завдяки необхідності спікання при високих температурах формуються у вигляді крупнозернистих полікристалів. Розміри кристалітів у таких порошків становлять сотні нанометрів, що приводить до недостатньо розвинутої морфології та низького значення питомої площі поверхні. Крім того, у випадку сполук з вмістом літію висока температура приводить часто до втрати цих летких компонент. Цікавим є гідротермальний синтез, який проводиться автоклаві. Тут є можливість отримання матеріалів з наперед заданою морфологією, що визначається тиском та температурою синтезу. Проте, у випадку шпінельних сполук зі змінним фазовим складом проблема постає у можливості отримання фазово-чистого складного оксиду, зокрема у

відтворюваності фазового складу при проведенні експерименту в аналогічних умовах. Тому на практиці в сфері отримання функціональних наноструктурованих шпінельних сполук послуговуються саме золь-гель синтезом. Він належить до групи методів, які передбачають формування системи не з готових компактних фазово-однорідних областей (наприклад оксидів, гідроксидів чи карбонатів), а з розчинених у водному середовищі сполук. Це дає можливість отримання більш однорідного з точки зору вмісту компонент матеріалу, при цьому забезпечивши потрібний нам фазовий склад та морфологію. Особливістю цього методу є те, що існує достатня кількість параметрів, які можна змінювати для отримання необхідного набору характеристик кінцевого продукту: тип вхідних компонент синтезу, співвідношення між ними, рівень pH, температура кінцевої обробки. Оскільки нам необхідно отримати нанорозмірний матеріал з великою площею поверхні, доцільно використовувати якомога нижчу температуру відпалу. При цьому, для забезпечення фазової однорідності потрібно змінювати інші параметри синтезу, вплив яких на морфологію буде несуттєвим. Як правило, це є рівень pH. Ряд публікацій вказує на те, що існують суттєві відмінності в фазовому складі та у розмірах синтезованого матеріалу при зміні цього показника в процесі синтезу [96, 97]. Проте, повна свобода у виборі рівня pH обмежується можливістю утворення монофазної щпінельної системи. Доведено [97], що оптимальний є вибір в діапазоні pH від 4 до 8.

Золь-гель синтез нанодисперсних систем Li-Mn-Fe-O відбувався за наступною процедурою. Спочатку отримувались розчини прекурсорів $LiNO_3 \cdot 3H_2O$, $Mn(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ та $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в дистильованій воді при температурі 330К. Розчини змішувались шляхом покрапельного додавання з одночасним перемішуванням в магнітній мішалці. До отриманої суміші додавався аміак для досягнення рівня pH=4 та 8, після чого його поміщали в термостат для висушування і формування золю, а згодом і гелю при температурі 330 К. Вибір температури кінцевого відпалу здійснювався на

основі аналізу фазових діаграм та наявної наукової інформації в діапазоні, що дає можливість створити максимальну розвинуту поверхню зразків з контрольованим фазовим складом (870 та 1070 К). Тривалість відпалу була однакова для всіх складів зразка та становила 5 годин.

2.4. Дериватографічні дослідження процесів терморозкладу нітратів літію, заліза та марганцю

Термічні методи дослідження доцільно використовувати для вивчення зміни маси, а також перебігу хімічних реакцій і структурно-фазових перетворень, що відбуваються при підвищенні температури як однокомпонентних так і багатокомпонентних систем [97-100]. Практично всі термоіндуковані процеси (фазові перетворення, зміна структурних властивостей) завжди супроводжуються поглинанням тепла (ендотермічне перетворення) чи виділенням тепла (екзотермічне перетворення). Тому поряд зі зміною маси, яка відбувається завдяки процесам горіння, випаровування чи конденсації, такі ефекти можуть бути з високою чутливістю вивчені методом диференціально- термічного аналізу (ДТА).

Особливо цінним є співставлення результатів методу ТГ та ДТА. Як правило, вони доповнюють одні одних і дозволяють встановити інтенсивність процесів, що відбуваються в системі в процесі її нагрівання (зокрема, випаровування води, вигорання органічних речовин) та визначити характер структурних чи фазових перетворень на основі теплового ефекту цих процесів. В основному, ці процеси супроводжуються ендотермічними ефектами, які можуть викликатися такими фізичними явищами як плавлення, випаровування та хімічними реакціями дегідратації і дисоціації. До екзотермічних ефектів належать тільки окислювально-відновні процеси та деякі структурно-фазові перетворення.

Тиглі дериватографа заповнювались висушеним при температруі 350К порошком (отриманий гель) на запаяному кінці однієї з термопар. Іншу термопару, яка вимірює температуру печі, поміщають в інертне середовище

для запобігання перебігу хімічних реакцій матеріалу із оточуючим середовищем у вибраному температурному діапазоні. За таких умов рівномірно збільшується температура зразка та інертної речовини до тих пір, поки в досліджуваному зразку не почнуться ефекти з виділенням чи поглинанням тепла. Якщо відбувається якийсь з вищевказаних ефектів, гальванометр фіксує сигнал, який відповідає по напрямку та величині різниці температур відповідному термоефекту.

Термічний аналіз ксерогелів, отриманих із розчинів з різним рівнем pH здійснювався на дериватографі Q-1500D з швидкістю лінійного нагріву 10 К/хв в діапазоні температур 290 – 1170 К. Перед зйомкою зразка знімалась корекційна крива порожнього фарфорового тигля за відповідною температурною програмою. Отримані криві були оцифровані і в подальшому піддавалися обробці та аналізу.

2.5. Дослідження впливу умов синтезу на структуру анодного матеріалу ГСК Х-променевим методом

Х-променевий структурний та фазовий аналіз є шороко застосовною методикою дослідження полікристалічни сполук, що дає можливість проведення неруйнівної діагностики кристалічної будови зразків . Зокрема, є можливість встановлення фазового складу, параметрів кристалічної гратки, катіонний розподілу, а також оцінити ступінь дисперсності досліджуваних матеріалів за допомогою ширини дифракційних піків [101-103].

Особливо цінними такі дослідження є у випадку гетерофазних систем, де вміст конкретної фази визначити іншим методом доволі складно. Якщо в ролі об’єкту дослідження вибрати порошок або (що найчастіше зустрічається в практиці) то в цьому випадку використовується метод Дебая-Шеррера. Суть його лежить в наступному: при взаємодії з хаотично орієнтованими кристалами монохроматичних Х-променів для кожного сорту площин завжди знайдеться певна кількість кристалів, що потрапили у відбиваюче положення. В цьому випадку під кутом θ спостерігатиметься дифракційний максимум

для цього сорту площин. Кутове положення максимуму визначатиметься значенням *d*, що залежить від геометрії кристалічної решітки. Крім кутового положення максимуму важливими є інтегральна інтенсивність дифракційних максимумів (визначається типом та кількістю атомів що формують кристалічну гратку певної групи симетрії та дозволяє визначити характеристики статичних та динамічних зміщень атомів у вузлах кристалічної гратки, проаналізувати анізотропний характер хімічних зв'язків в кристалі і виявити наявність текстури), а також ширина дифракційних максимумів. Останній параметр вартий особливої уваги, оскільки він суттєво залежить від дисперсності матеріалу та розкиду розмірів кристалітів (розміри областей когерентного розсіювання, анізотропії в розподілі мікронапруг в кристалі тощо).

Враховуючи специфіку синтезу залізовмісних складних літійованих оксидів марганцю та особливості їх застосування в гібридних електрохімічних системах, Х-променевий метод використаний нами для визначення трьох ключових структурних параметрів: сталої гратки, розподілу катіонів за підгратками та усередненого розміру ОКР і мікронапруг.

У випадку шпінельної структури, що належить до кубічної сингонії, формула для обчислення параметра гратки має вигляд

$$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\,, \qquad (2.6)$$

де d_{hkl}– міжплощинна відстань сімейства відбиваючих площин (h k l). Величину d_{hkl} знаходимо із формули Вульфа–Брега:

$$\lambda = 2d\sin\theta \qquad (2.7)$$

із поправкою на заломлення $k = 1–5.4\cdot10^{-6}\rho d^2$, де ρ– густина речовини. Поправка k вноситься у міжплощинну відстань за формулою [101]:

$$d_{ist} = d_{vim}\left(+5{,}4\cdot10^{-6}\,d_{vim}^2\,\rho\right), \qquad (2.8)$$

де d вимірюється в ангстремах, а ρ– в грамах на кубічний сантиметр.

Знання інтенсивностей відбиваня певних рефлексів дозволяє інколи помітити різницю у складі чи катіонному розподілі зразка. Так, для структури шпінелі відбивання (220) і (422) відповідають дифракції на тетраедричних катіонах, а відбивання (222) на октаедричних. Відношення інтенсивностей $\frac{I_{220}}{I_{400}}$ дуже чутливе до зміни катіонного розподілу, тоді як відношення $\frac{I_{111}}{I_{400}}$ – до зміни кисневого параметру.

Для встановлення розмірів кристалітів використано твердження про те, що в умовах дифракції Х-променів для певної кількості m кристалографічних площин різниця ходу буде залежати від їх кількості та кута дифракції за законом $\delta_m = 2d_m \cos\theta\Delta\theta$. При цьому ширина експериментальної лінії залежить від інших параметрів зйомки наступним чином:

$$\beta(2\theta) = \frac{K\lambda}{2\langle D\rangle_v \cos\theta} \qquad (2.9)$$

Де $\langle D\rangle_v$ - розмір кристаліту в напрямку, що перпендикулярний до m вибраних площин. Значення парметра К для випадку сферично симетричних частинок близьке до 1. кристалітів, і в загальному випадку близька до одиниці. Метод Шерера у вигляді описаному вище реально застосовний тільки для визначення інтегрально усередненого по об’єму розміру кристалітів в діапазоні 20-70 нм за умови відсутності мікронапруг між ними та нехтування розподілом кристалів з формою.

Х-променеві дослідження проводились на рентгенівському дифрактометрі ДРОН–3.0 у випромінюванні $Cu_{k\alpha}$ при анодній напрузі 35кВ і анодному струмі 10мА. Реєстрація інтенсивності дифракційних максимумів здійснювалась шляхом неперервного запису характеристики лічильника імпульсів у відповідний файл персонального комп’ютера.

Обробка Х-променевих дифрактограм здійснювалася за допомогою комп’ютерної програми FullProf, що була розроблена для аналізу даних нейтронної та Х-променевої дифракцій при сталому чи змінному кроці кутів

2θ [106]. Принцип роботи даної програми базується на методі Рітвелда, згідно якого рентгенівська дифракційна картина може бути записана в чисельному вигляді для дискретних значень кутів розсівання.

2.6 Метод скануючої електронної мікроскопії

Морфологія поверхні зразків досліджувалася за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6700F (JEOL, Японія) в ІГМР ім. Н.П.Семененка НАН України. Попередньо на поверхню зразків, для стікання з них електричного заряду, наносилося платинове напилення з товщиною плівки 100 Å. Зйомка виконувалася при прискорюючій напрузі 15 KV, струмі зонда 0.75 • 10^{-10} А і діаметрі зонда 1 мкм. Даний метод використаний для наочного спостереження поверхні матеріалів та встановлення кореляції розмірів утворених частинок з розмірами ОКР, отриманих Х-променевим методом.

2.7 Технологія формування трьохелектродних комірок та мекетів ГСК з електродами на основі досліджуваних матеріалів

Намагання отримати електрохімічну систему з максимальними питомими характеристиками завжди пов’язані з безпосереднім тестуванням таких систем в робочих умовах. Це дає можливість розрахувати питому ємність, енергію та потужність таких енергосистем, а також оцінити їх циклостійкість. Проте, у випадку гібридних суперконденсаторів, де енергетичні характеристики забезпечені різними за природою та інтенсивністю струмоутворюючими процесами, проведення електрохімічних досліджень готових макетів конденсторів недостатньо для об’єктивної оцінки ефективності роботи таких сумісних систем. Це, в першу чаргу, пов’язано з складністю розділення вкладу в ємність фарадеївського та поляризованого електрода, що значно звужує можливості вдосконалення конкретного електродного матеріалу. Крім того, ряд електрохімічних експериментів, які застосовні до одного з електродів, можуть виявитись руйнівними для іншого.

Також важливим фактором є те, що електродні реакції відбуваються з різною швидкістю (процеси поляризації вуглецевого електрода в рази швидші ніж дифузія літію в структуру електрода батарейного типу), а також упускається можливість оцінити потенціал кожного електрода в конкретному електроліті. Для вирішення цих проблем нами застосовувались дві різні методики електрохімічних експенриментів з виокристанням трьохелектродної та двохелектродної систем. Розглянемо детальніше кожну з них.

Трьохелектродна комірка.

Ця схема базується на комірці з трьома електродами, які просторово розділені [106] (рис. 2.2). В якості робочого електроду (*1*) використовували активований вуглецевий матеріал (основа поляризованого електрода) та системи Li-Mn-Fe-O різного складу та поверхневого стану (робоча речовина фарадеївського електрода). Допоміжним (*3*) служив платиновий електрод, а електродом порівняння (*2*) – хлор-срібний електрод (Ag/AgCl), який був сполучений з робочою камерою через агар-агаровий місток (*5*). В якості електроліту використовувалися літійвмісні водні електроліти Li_2SO_4, $LiNO_3$ і Li_2CO_3. Використання такої конструкції дозволило оцінити питомі робочі параметри окремо взятого електрода з його робочою речовиною, а також встановити діапазон потенціалів таких електродів у різних електролітах та його залежність від типу та складу електродної композиції. Крім того, співставлення отриманих значень ємності різних за природою реакцій електродів дає можливість оптимізувати їх масові співвідношення.

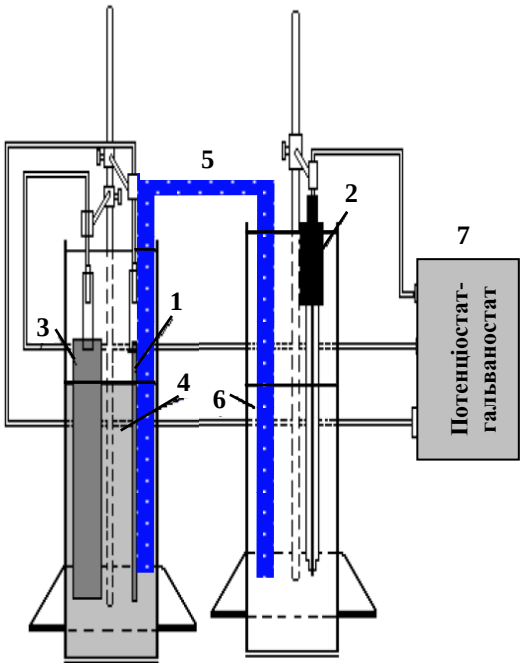


Рис. 2.2. Схема трьохелектродної комірки для електрохімічних досліджень.

Двохелектродна система – гібридний суперконденсатор.

Для дослідження електрохімічних параметрів роботи сумісної гібридної електрохімічної системи з електродами на основі активованого вуглецю та поліфазних систем Li-Mn-Fe-O використано наближений до промислового застосування макет типорозміру 2325. Це дозволило провести електрохімічні експерименти з таблеточними електродами, що знаходились в безпосередній близькості один до одного та були розділені сепараторним папером. Схема побудови макета гібридного суперконденсатора представлена на рис. 2.3.

В ролі електроліту використано водні розчини літієвих солей Li_2SO4, $LiNO_3$ та Li_2CO_3. Катодом служила суміш пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ) та сажі як струмопровідного агента. Анод формувався шляхом змішування шпінелевмісних систем загального складу $LiMn_{2-x}Fe_xO_4$ та струмопровідної добавки (ацетиленова сажа) у масовому співвідношенні 75:25 відповідно у відповідному електроліті. Обидва електроди були сформовані у вигляді таблетки зі стінками з нікелевої сітки та спресовані при тиску 50 МПа.

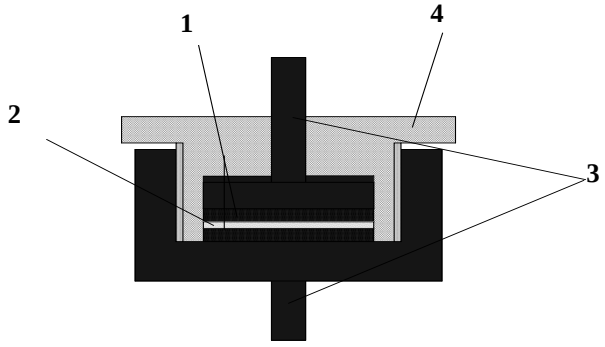


Рис. 2.3. Схема комірки для електрохімічного дослідження ГСК: 1 – електроди; 2 – сепаратор; 3 – струмовідводи; 4 – ізоляційна кришка.

Між електродами поміщували сепараторний папір та просочували його та обидва електроди електролітом. Після цього комірки герметизувались та досліджувались хронопотенціометричним методом, а також методами циклічної вольтамперометрії та імпедансної спектроскопії.

2.8 Електрохімічні тестування електродних матеріалів та лабораторних зразків ГСК

2.8.1. Дослідження заряд-розрядних характеристик

Оцінка питомої ємності, енергії та величини внутрішнього опору комірок проводилась на основі результатів гальваностатичного заряд / розряду макетів гібридних суперконденсаторів та трьохелектродних комірок з робочим електродом на основі синтезованих матеріалів. Для цього до дослідуваниої системи прикладався сталий за величиною постійний струм та періодично вимірювалась зміна напруги. Цей метод дає можливість проаналізувати зміну питомої ємності в залежності від величини заряд / розрядного струму, встановити робочу напругу комірки та дослідити її циклостійкість в процесі тривалої роботи, що наближено до промислового використання таких джерел енергозабезпечення.

2.8.2 Імпедансна спектроскопія

Методика вимірювання малоамплітудного відгуку електрохімічної системи на зовнішнє змінне електричне поле різної частоти (метод імпедансної спектроскопії) в сучасній науці використовується для дослідження як матеріалів [107-110], так і власне електрохімічних систем на їх основі [110-112]. В основі цього методу лежить вимірювання опору системи в залежності від прикладеної зовнішньої нарпуги різної частоти. Крім того, розкладання цього опору на активну та реактивну компоненти дає можливість оцінити частотні залежності ємнісного та індуктивного опорів, що важливо для електрохімічних систем.

Імпедансні годографи $Z'' = f(Z')$, де Z', Z'' – дійсна та уявна частина комплексного опору порошкових систем отримані з використанням імпедансного спектрометра Autolab PGSTAT 12/FRA- 2 в частотному діапазоні 0.01-100000 Гц. Порошок засипали в спеціально сконструйовану комірку з мідними блокуючими електродами та струмовиводами. Маса кожного з зразків, що використані для вимірювань становила 2 г. Потім

електроди стискались до однакового тиску, який створювався з допомогою гвинта, а значення тиску розраховувалось зі співвідношення маси, виміряної вагою до площі електродів (рис. 2.4). Додатково штангенциркулем вимірювалась товщина шару порошку. З урахуванням геометричних параметрів зразків розраховано частотні залежності питомих значення опорів $\rho' = \frac{Z'A}{d}$ і $\rho'' = \frac{Z''A}{d}$, а A і d – площа поверхні електрода і товщина зразка відповідно.

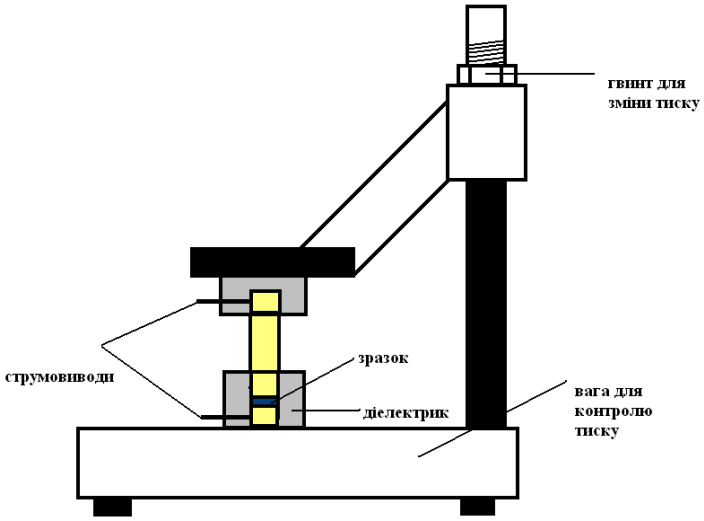


Рис. 2.4. Схема установки для вимірювання імпедансу синтезованих порошків.

Комплексна питома провідність визначалася із співвідношень $\sigma^* = \frac{1}{\rho^*} = \sigma' + j\sigma''$, де $\sigma' = \frac{\rho'}{M}$, і $\sigma'' = \frac{\rho''}{M}$. Отримані залежності провідності від частоти використовувались для розрахунку провідності на постійному струмі та параметрів стрибкової провідності шпінельної фази.

Конденсаторні системи з анодом на основі синтезованих шпінелевмісних систем досліджувались також імпедансним методом до та в процесі розряду для встановлення закономірностей змін провідних властивостей цих систем. Точність наближення отриманих імпедансних спектрів електричною еквівалентною схемою визначалась середньоквадратичним відхиленням виміряного значення опору від змодельованого значення елемента схеми (не більше 5%).

2.8.3 Метод ЦВА

Метод циклічної вольтамперометрії є зручним та швидким методом електрохімічної діагностики електрохімічних систем, що дозволяє оцінити їх циклостійкість, потенціали окисно-відновних реакцій, зарядну та розрядну ємність та кулонівську ефективність. Метод базується на вимірюванні струму, що протікає в системі при зміні потенціалу з певним кроком (лінійна розгортка потенціалу). Враховуючи, що величина струму визначається внутрішнім опором системи при певній різниці потенціалів між електродами, збільшення струму свідчить про активізацію окисно-відновних реакцій на електродах, що характеризуються низькою енергією активації за цих потенціалів. Зокрема, наявність піка в конденсаторах чи літій-йонних джерелах струму вказує на перебіг інтеркаляційних процесів на поверхні чи в об'ємі електродів. Важливою ознакою оборотності процесу інтеркаляції-деінтеркаляції є симетричність кривих на стадії заряду та розряду.

Зважаючи на те, що фарадеївський опір нелінійно залежить від потенціалу, для оборотного фарадеївського процесу отримують вольтамперограми, подібні до наведеної на рис. 2.5. Враховуючи рівняння для ємності, що виражається через швидкість сканування та струм, з такої симетричної вольтамперограми можна, по гістерезису прямого-зворотнього ходу кривої, розрахувати величину ємності подвійного шару.

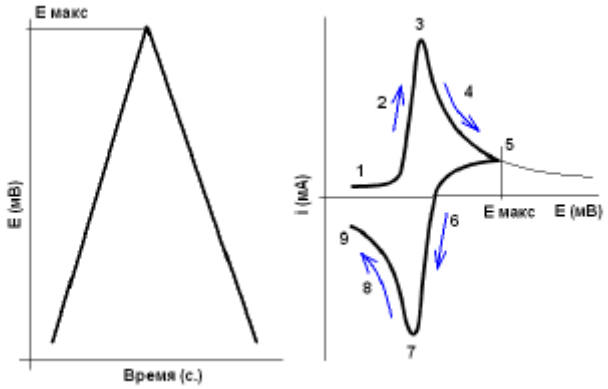


Рис.2.5. Часова залежність напруги і циклічна вольтамперограма ідеально оборотного електрохімічного процесу.[110]

Також, в деяких випадках, коли дифузійними обмеженнями можна знехтувати, така вольтамперна крива для фарадеївського процесу може бути співставлена із стаціонарною кривою. Однак, в більшості випадків таке співставлення виявляється некоректним і така крива може бути використана тільки для попередньої оцінки швидкості електрохімічного процесу, або для відстеження стану електрода шляхом порівняння його циклічних вольтамперограм до і після використання.

Потенціодинамічні криві зняті на приладі TIONIT, що має опції зміни швидкості сканування потенціалу, вікна напруги та можливість в автоматичному режимі відображати величину накопиченого заряду. Для трьохелектродних комірок верхня межа напруги визначалася попередніми пілотними дослідженнями кожного електродного матеріалу шляхом спостереження за коміркою до початку появи «бульбашок» електроліту на платиновому електроді. Для конденсаторних систем криві ЦВА зняті в діапазоні напруг 0 - 1.8В з різними швидкостями сканування.

2.8.4 Розрахунок коефіцієнта дифузії літію методом GITT

Використання неполяризованого фарадеївського електрода в гібридних суперконденсаторах дозволяє застосувати ще одну інформативну методику – гальваностатичне переривчасте титрування [114-117]. Цей метод дозволяє отримати інформацію про дифузійні процеси по відношенню до таких електродів в умовах короткотривалих імпульсів струму. Суть методу полягає у вимірюванні зміни релаксованого в умовах нескінченного часу спостереження потенціалу після короткочасного накладання розрядного чи зарядного струму.

В умовах напівнескінченної дифузії така зміна потенціалу пов’язана з інерційністю процесу інтеркаляції літію та особливостями залежності концентрація – потенціал. Зокрема, в тих межах напруги, де відбувається інтенсивне впровадження літію, зміна потенціалу з часом є незначна, разом з цим незначною є відмінність в петенціалі до накладання імпульсу та після

його релаксації (рис. 2.6) [118]. На рисунку зображено титрування з короткочасним зарядом системи. Протягогом часу t подавався зарядний струм величиною I, після чого він вимикався і відбувалось спадання потенціалу до величини E_1 внаслідок релаксації системи. Величина ΔE_s залежить від опору нескомпенсованого заряду та електрофізичних властивостей поверхневих утворень на електродах.

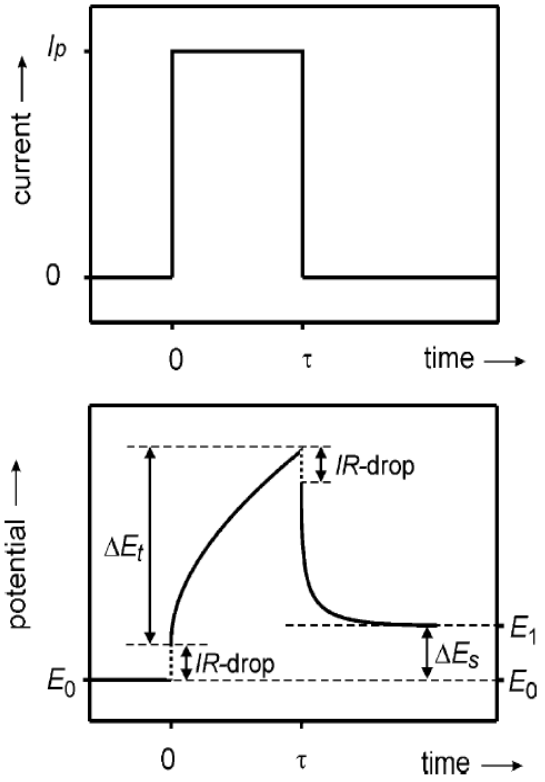


Рис. 2.6. Демонстрація гальваностатичного титрування для зарядного процесу

Таким чином, враховуючи друге рівняння Фіка для дифузії в твердих тілах з врахуванням граничних умов , а також з врахуванням співвідношень геометрії електродів та їх складу, рівняння для визначення коефіцієнта дифузії в межах одиничного титрування значно спроститься.

Для малих струмів і коротких часових відрізків коефіцієнт дифузії можна розрахувати з наступного рівняння [119].

$$D_{Li} = \frac{4}{\pi}\left(\frac{m_B V_M}{M_B A}\right)^2\left(\frac{\Delta E_S}{\tau(dE_\tau / d\sqrt{\tau}}\right)^2 \qquad (\tau \langle\langle L^2 / D_{Li^+}), \qquad (2.10)$$

де V_M - молярний об'єм сполуки, M_B і m_B молекулярна вага і маса матеріалу фарадеївського електрода, A – його площа.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ ІІ

1. Описано особливості застосування методик карбонізації та активації вуглецю, а також процедура синтезу складних оксидів на основі літію, марганцю та заліза.

2. Описано особливості використання методів структурного аналізу (Х-променева дифрактометрія), а також методик дослідження морфології, поверхневого стану зерен для синтезованих сполук. Також описано, як з допомогою частотних залежностей провідності можна розрахувати електрофізичні характеристики отриманих поліморфних матеріалів (зокрема, електропровідність).

3. Значна увага приділена опису технології формування трьохелектродних комірок для дослідження інтеркаляційних властивостей шпінелевмісних лінійованих оксидів марганцю, а також гібридних суперконденсаторів з анодом на їх основі. Описано особливості розрахунків питомих експлуатаційних характеристик цих систем на основі електрохімічних методик гальваностатичного розряду, циклічної вольтамперометрії.

РОЗДІЛ ІІІ

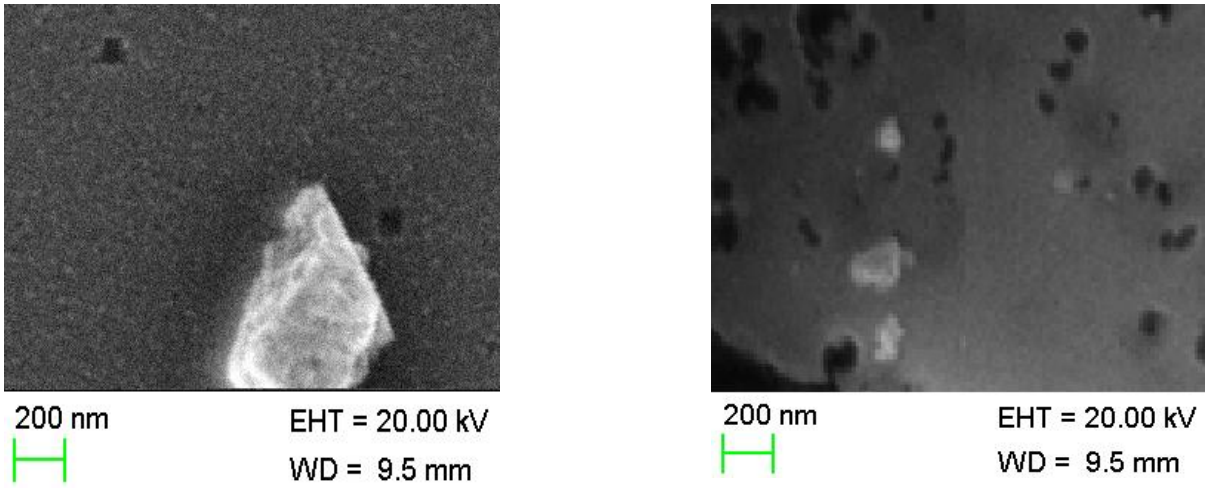
ОТРИМАННЯ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОДІВ ГСК ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

3.1 Вплив температури карбонізації на морфологію та електрохімічні властивості активованого вуглецю

Отримання високопористого вуглецевого матеріалу з відповідними характеристиками одним з основних етапів для формування гібридної електрохімічної системи з високими енергетичними параметрами. Технологія отримання вуглецiв з рослинної сировини передбачає їх карбонізацію при різних температурах [120-122]. Це дає можливість видалити органічну складову таких систем та використати пористу структуру даної сировини для отримання нанопористого вуглецю з великою питомою розвинутою поверхнею. Проте, наукові публікації вказують на те, що така хіміко-термічна обробка не дозволяє повністю розкрити внутрішні пори вуглецевого матеріалу. Отримані таким способом вуглеці при використанні в ролі електродних матеріалів суперконденсаторів (СК) мають недостатню величину питомої поверхні , що в кінцевому результаті призводить до невисоких значень їх питомої ємності. На практиці для збільшення пористості та питомої поверхні використовують термохімічну активацію [123-124] карбонізованого вуглецевого матеріалу. Це дозволяє істотно збільшити об’єм пор і питому поверхню матеріалу за рахунок випалювання вуглецю і виділення летких продуктів в окислювальній атмосфері.

Вплив термічної активації на морфологію нанопористого вуглецевого матеріалу проявляється у появі додаткових пор на поверхні вуглецю внаслідок відкривання внутрішніх пор в процесі обгару , зокрема, для нашого випадку, в кисневій атмосфері. На рис. 3.1 представлені мікрофотографії вуглецю до (а) та після (б) активації. Причиною утворення такої структури поверхні вуглецевого матеріалу може бути те, що в процесі отримання вуглецю із матеріалу рослинного походження вигоряють органічні речовини,

а решткі піднімаються по каналах (порах) із зерен на поверхню під дією тиску пари. Отже, таким чином термічна активація дозволяє очистити поверхню вуглецю від органічних та адсорбованих решток, що призводить до утворення нових пор та збільшення пористості.



а) б)

Рис. 3.1. СЕМ – зображення вуглецевого матеріалу до (а) та після (б) активації.

Це, в свою чергу приводить до підвищення значень питомої поверхні вуглецю. На рис. 3.2 представлено порівняння розрахованих багатоточковим методом BET значень площі питомої поверхні вуглецевого матеріалу при різних температурах активації.

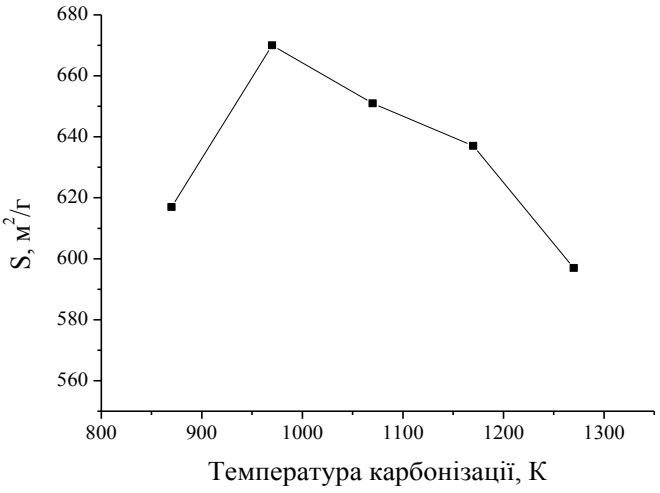


Рис. 3.2. Залежність питомої площі поверхні від температури карбонізації вуглецю.

Отримані результати можна пояснити на основі даних про пористу структуру вуглецевого матеріалу. Відомо, що пори різних розмірів та їх співвідношення суттєво впливають на сорбційну здатність матеріалу. Зокрема, вважається, що оптимальним з точки зору величини ємності є вуглець, що містить як мікропори, так і мезопори. Одні з них виконують роль робочих, а інші- транспортних пор. На рис.3.3 представлено співвідношення площі мезопор до площі мікропор для кожної температури карбонізації.

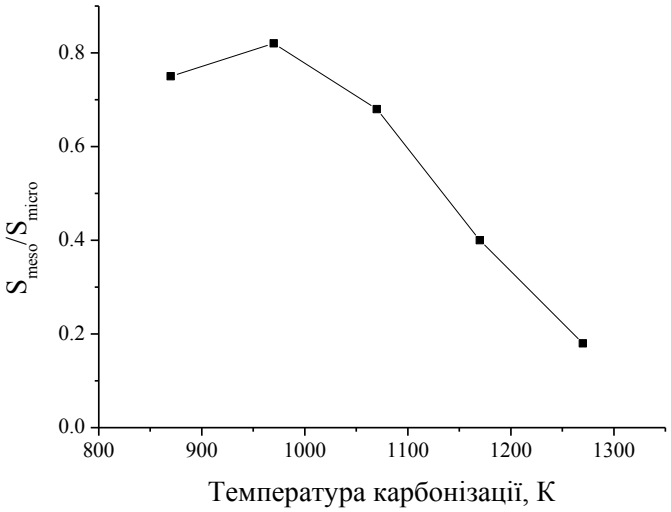


Рис. 3.3. Залежність S_{meso}/S_{micro} для активованого вуглецю від температури карбонізації.

Кореляція велични питмої поверхні з відношенням пор з різними розмірами дає підставу робити висновок про те, що максимальна поверхня притаманна тим матеріалам, де є достатня кількість мезопор (саме для вуглецю, карбонізованого при 970 К характерний максимум на кривій). Для встановлення впливу активації та змін морфології поверхні вуглецїв на їх електрохімічні властивості як електродів СК проведені гальваностатичні та потенціодинамічні дослідження.

Розрядні криві, зняті при величині струму 10 мА, представлені на рис. 3.4. [143]. При температурах карбонізації вище 970 К сформовані на основі отриманого вуглецю суперконденсатори демонструють лінійну залежність робочої напруги від часу. При цьому, найбільший час розряду

характерний для зразків, карбонізованих при температурах 970 К та 1170 К. Навіть при струмі розряду 100 мА ця тенденція зберігається (рис. 3.5).

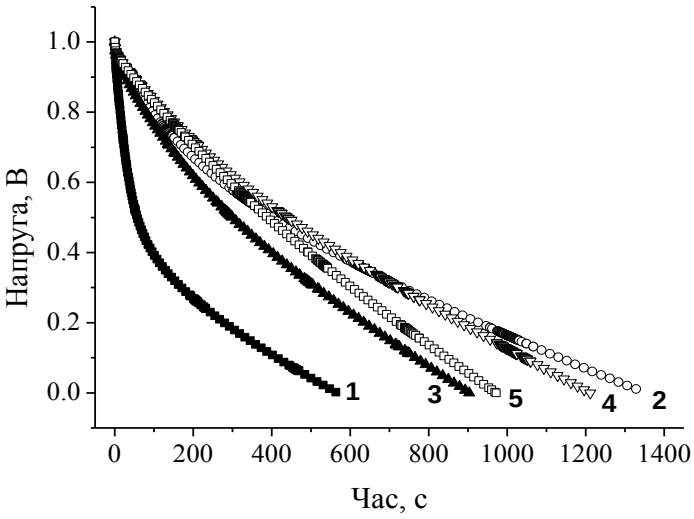


Рис. 3.4. Розрядні криві СК з електродами на основі активованого вуглецю, карбонізованого при температурах 870 К (1), 970 К (2), 1070 К (3), 1170 К (4) та 1270 К (5). Струм розряду 10 мА.

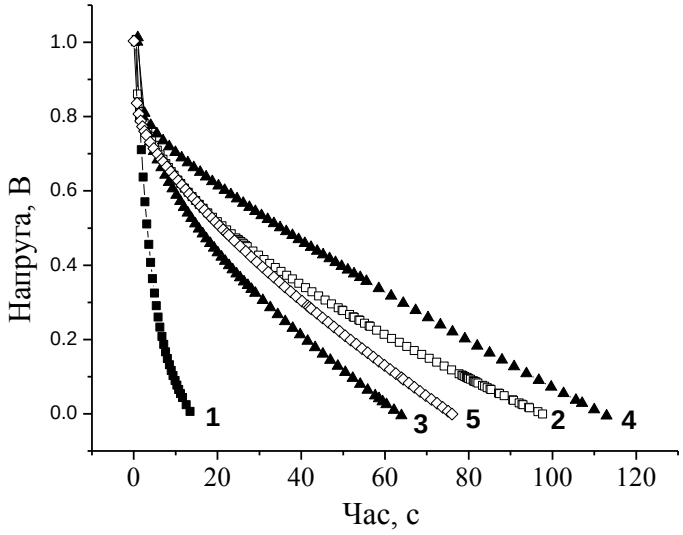


Рис. 3.5. Розрядні криві СК з електродами на основі активованого вуглецю, карбонізованого при температурах 870 К (1), 970 К (2), 1070 К (3), 1170 К (4) та 1270 К (5). Струм розряду 100 мА.

Враховуючи, що ємність в таких системах забезпечується утворенням ПЕШ на межі розділу електрод – електроліт, такі результати свідчать про максимальний контакт вуглецю та електроліту, що зумовлено утворенням

більш пористої поверхні внаслідок його карбонізації та наступної термічної активації.

Залежність питомої ємності від температури карбонізації та струму розряду представлена в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Залежність питомої ємності від температури карбонізації для різних струмів розряду.

	870 К	**970 К**	**1070 К**	**1170 К**	**1270 К**
10 мА	62	184	99	133	108
20 мА	41	142	98	133	107
30 мА	33	139	95	131	106
40 мА	27	138	94	135	106
50 мА	24	135	93	132	105
60 мА	22	131	92	131	104
70 мА	21	127	89	130	103
80 мА	19	127	88	131	103
90 мА	18	123	88	129	101
100 мА	17	121	85	119	98

Попри практично однаковий час розряду СК на основі карбонізованих при 970 К та 1170 К вуглецiв, є суттєва відмінність у значеннях питомої ємності, що зумовлено різною робочою напругою. Вона визначається величиною «стрибка» потенціалу на початковому етапі розряду, що в свою чергу залежить від величини внутрішнього опору джерела. На рисунку 3.6 представлено залежність розрахованого опору від струму розряду для кожного з вуглецiв.

Оскільки масові співвідношення вуглецю та струмопровідної добавки, технологія формування та маса електродів для всіх вуглецiв були однакові, такі відмінності в значеннях внутрішнього опору зумовлені впливом температури карбонізації на співвідношення пор, що впливає на провідність вуглецю. Можна припустити, що збільшення кількості мезопор знижує енергію сорбції йонів електроліту. Найменші значення величини внутрішнього опору зафіксовані для вуглецю, карбонізованого при 970 К, що приводить до максимальних значень питомої ємності.

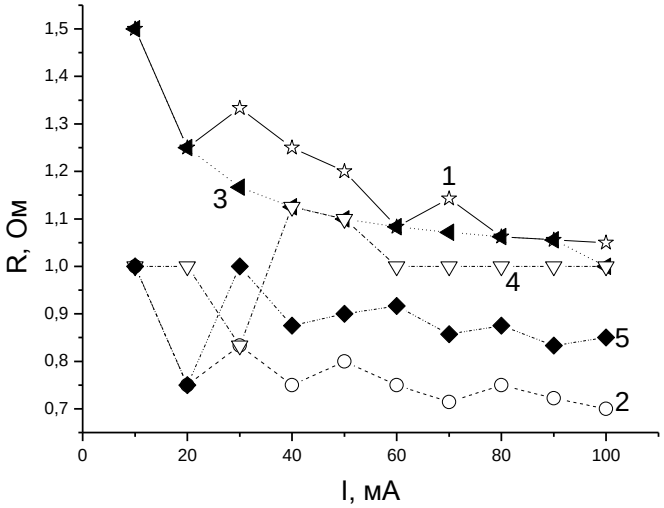


Рис. 3.6. Залежність внутрішнього опору СК від струму розряду на основі вуглецю, карбонізованого при температурах 870 К (1), 970 К (2), 1070 К (3), 1170 К (4) та 1270 К (5).

Результати, отримані в режимах гальваностатичного розряду, добре корелюють з результатами розрахунку питомої ємності, що здійснена потенціодинамічним методом.

На рисунку 3.7 представлені циклічні вольтамперограми СК на основі активованих вуглецевих матеріалів. Швидкість сканування 1 мВ/с.

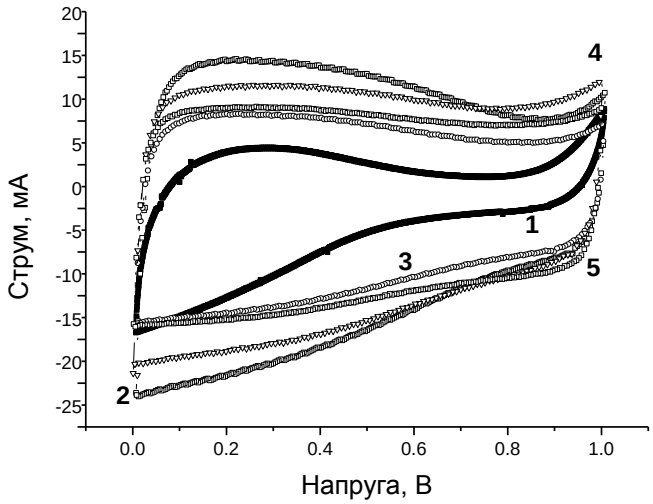


Рис. 3.7. Циклічні вольтамперограми СК на основі активованих вуглецiв, карбонізованих при температурах 870 К (1), 970 К (2), 1070 К (3), 1170 К (4) та 1270 К (5).

Характерними особливостями кривих ЦВА є максимальні значення струму на границях досліджуваних потенціалів для СК на основі вуглеців, карбонізованих при 970 К та 1170 К (криві 2 та 4 на рис.3.7). Оскільки при потенціалах порядку 1В основний вклад в ємність вносять OH^- - групи , а при низьких потенціалах йони K^+ застосовані прийоми активації сприяють утворенню великої кількості пор різних розмірів, що і приводить до збільшення ємності.

Питома ємність, розрахована на основі потенціодинамічного методу та порівняння з аналогічними значеннями, отриманими в результаті гальваностатичного розряду представлені на рис. 3.8. Як видно з рисунка, для всіх температур карбонізації значення питомої ємності корелюють між собою. Це ще раз підтверджує достовірність отриманих результатів та коректність вибраних електрохімічних методик.

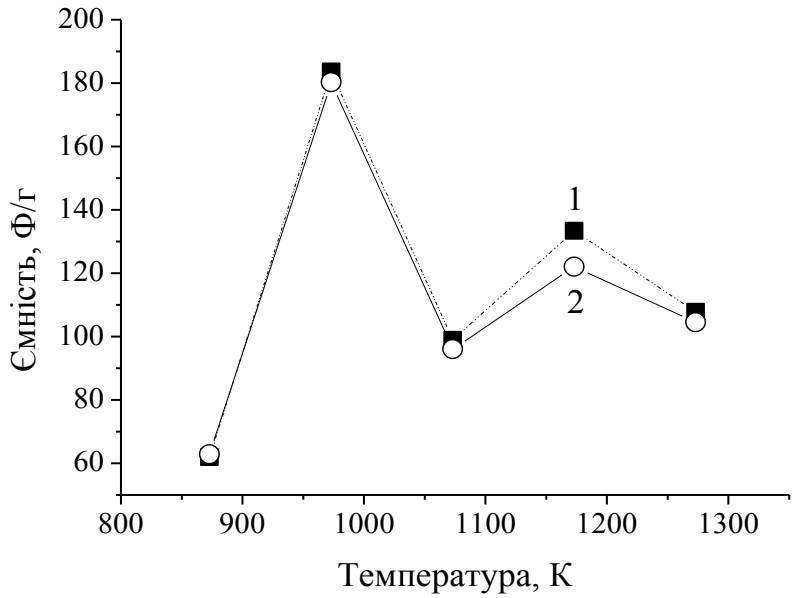


Рис. 3.8. Порівняння значень питомої ємності СК, отриманих гальваностатичним (1) та потенціодинамічним (2) методами для різних температур карбонізації.

З викладених вище тверджень можна зробити висновок, що додаткова термічна активація карбонізованого вуглецевого матеріалу дозволяє збільшити його пористість та оптимізувати морфологію для випадку

використання таких матеріалів як електродів суперконденсаторів. Розраховані значення питомої ємності є максимальними для СК на основі вуглецю карбонізованого при температурі 970 К, що пов'язано з максимальною кількістю пор та найнижчим внутрішнім опором. На основі порівняння питомої ємності СК отриманих незалежними методами гальваностатичного циклювання та циклічної вольтамперометрії, показано що макети СК на основі активованих вуглецїв здатні реалізувати максимальну питому ємність на рівні 180 Ф/г.

Також проведено гальваностатичне циклювання конденсаторів у літійвмісних водних електролітах, зокрема сульфаті літію, натраті літію та карбонаті літію. Результати розрахунку питмої ємності представлені на рис. 3.9.

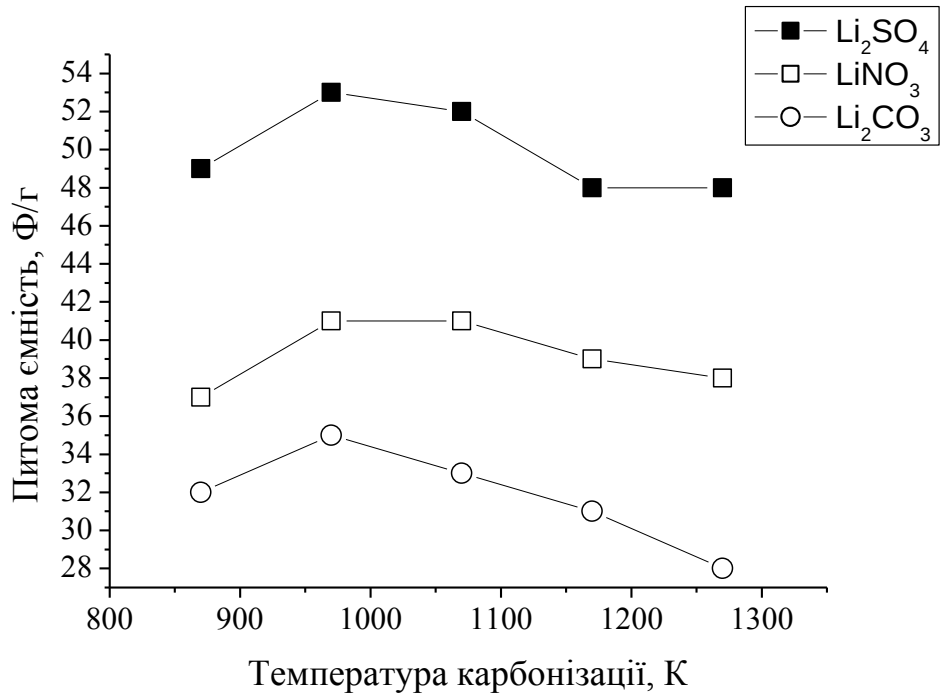


Рис. 3.9. Питома ємність конденсаторів на основі активованого вуглецю в різних літійвмісних електролітах.

Менші значення ємності відносно гідроксиду калію зумовлені особливостями електролітів, зокрема рухливістю йонів та розмірами сольватованих йонних комплексів. Максимальне значення ємності зафіксоване для сульфату літію і вуглецю, карбонізованого при 970 К.

3.2 Термогравіметричні дослідження процесів утворення досліджуваних шпінелевмісних систем при спіканні

Проведення термічних досліджень перед спікання ксерогелів нітратів заліза, марагнцю та літію проводились з метою встановлення температурних діапазонів втрати маси та протікання при цьому ендо- та екзотермічних реакцій.

На рис.3.10 представлено криві ТГ та ДТА для системи з рівнем pH=4. Перша втрата маси спостерігається в околі температур 450-470 К і пов'язана з втратою води та газових продуктів, що адсорбовані на поверхні ксерогелю в процесі висушування.

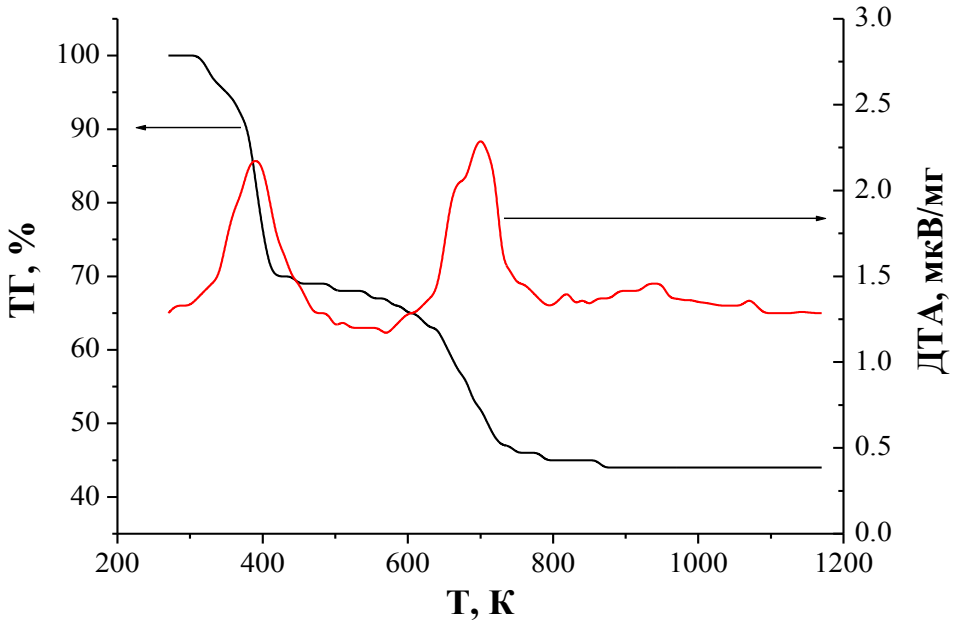


Рис.3.10. Криві ТГ та ДТА для зразка очікуваного складу $LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ з рівнем pH=4.

Важливо, що при нижчому рівні pH втрата маси становить близько 30%, тоді як в системах з pH=8 втрачається тільки 19-21% маси. Очевидно, це пов'язано з високим вмістом аміаку, який вигорає при вищій температурі і меншим вмістом води в цих системах. Інтенсивність ендотермічного піка практично одинакова для обох рівнів pH середовища, за винятком того факту, що вершина піка для pH=8 зміщена в сторону нижчих температур. Це

може говорити про те, що основна теплота виділяється при нижчій температурі і це може бути зв'язано з наявністю слабо зв'язаних молекул води. Наступна втрата маси відбувається в діапазоні температур 600-720 К (pH=4) та 650-740 К (pH=8). В першому випадку процес відбувається повільніше і втрата маси при цьому становить 23-25 %. При збільшенні рівня pH процес проходить більш інтенсивно, про що свідчить зафіксований ендотермічний пік (рис. 3.11). Втрата маси при цьому становить біля 40%. Врахування цього факту дає можливість стверджувати, що ці процеси пов'язані з втратою азотовмісних продуктів, що містила система внаслідок додавання аміаку. На користь цього припущення свідчить і дані ТГ щодо втрати маси: у випадку з вищим pH втрата маси більша майже в 2 рази за рахунок вищого ступеня насичення аміаком цієї системи. При подальшому нагріванні втрата маси поза межами похибки експерименту не зафіксована, проте на кривих ДТА присутні мало інтенсивні піки, які, найбільш ймовірно, відповідають за фазові перетворення в цих системах.

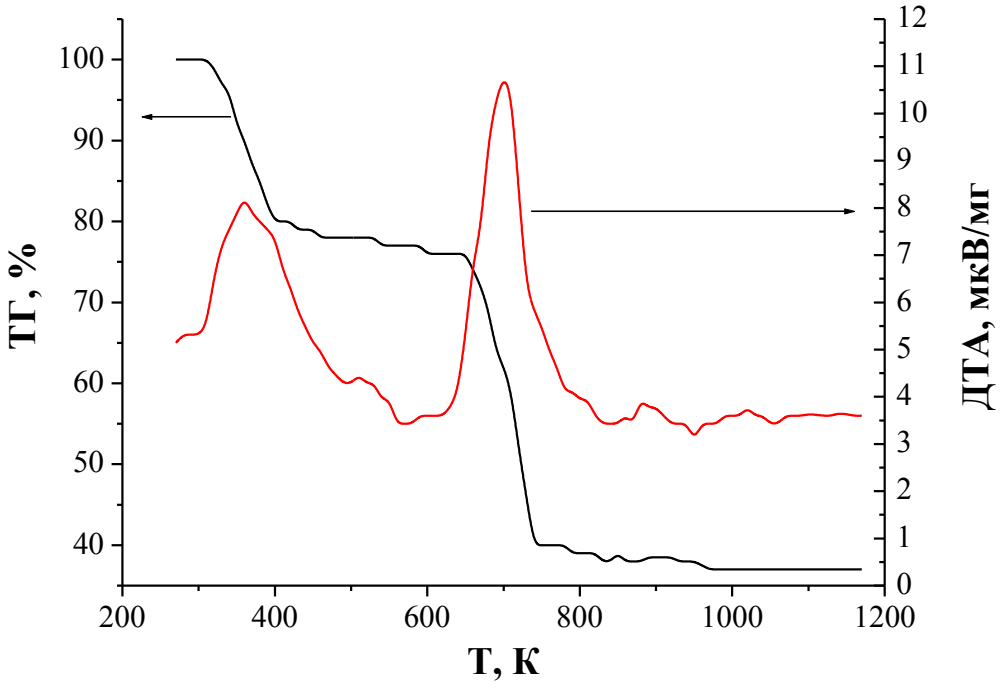


Рис.3.11. Криві ТГ та ДТА для зразка очікуваного складу $LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ з рівнем pH=8.

Зокрема, описані в першому розділі літературні дані щодо синтезу подібних систем вказує на можливість утворення оксидних фаз різних конфігурацій, що мають цілком певні температурні межі структурної стабільності. Для встановлення фазових змін в процесі синтезу досліджуваних матеріалів проведено їх Х-променевий структурний аналіз.

3.3 Структура, фазовий склад та морфологія золь-гель синтезованих систем Li-Mn-Fe-O

3.3.1 Вплив рівня pH та температури відпалу на дисперсність отриманих полікристалічних систем

Вплив умов синтезу, складу матеріалу фарадеївського електрода та температурного режиму синтезу на розміри частинок досліджувався, зокрема, методом скануючої електронної мікроскопії. Його результати є максимально наглядними, простими у трактуванні та дають можливість візуально оцінити відмінності в формі та розмірах частинок. Проте, варто зауважити, що необхідне використання додаткових методів для об'єктивної оцінки поверхневого стану порошків, зокрема, Х-променевого аналізу та порометрії.

Для отримання повної картини впливу рівня pH та температури обробки матеріалів на завершальній стадії синтезу зроблені СЕМ-зображення матеріалів, що формувались в кислотному та лужному середовищі при температурах 670, 870 та 1070 К відповідно.

Вплив температурного фактору при формуванні електродних матеріалів золь-гель методом в його класичному варіанті нівелюється процесом автогоріння, який відбувається самовільно при нагріванні гелю. В такому випадку визначити навіть приблизно температуру фронту автогоріння є складно. Очевидно, що вона може сягати від кількох сотень до тисячі градусів Кельвіна. В цьому випадку втрачається можливість суттєво впливати на дисперсність отриманих порошків, оскільки навіть суттєва зміна інших параметрів синтезу (рівень pH, молярність розчинів прекурсорів),

суттєво не впливає на температуру початку автогоріння. Тому ми використали різновид золь-гель методу, в якому відсутня хелатуюча компонента (лимонна кислота, гліцин), що дало можливість нам самостійно вибирати час та температуру відпалу гелю.

На рис.3.12 представлені СЕМ-зображення шпінелевмісних порошкових систем, відпалених при температурі 670 К. Навіть за такої низької температури присутні агломерати частинок, розміри яких складають кілька мікрометрів. Утворені неагломеровані частинки мають розміри порядку 20-30 нм (рис.3.12 б).

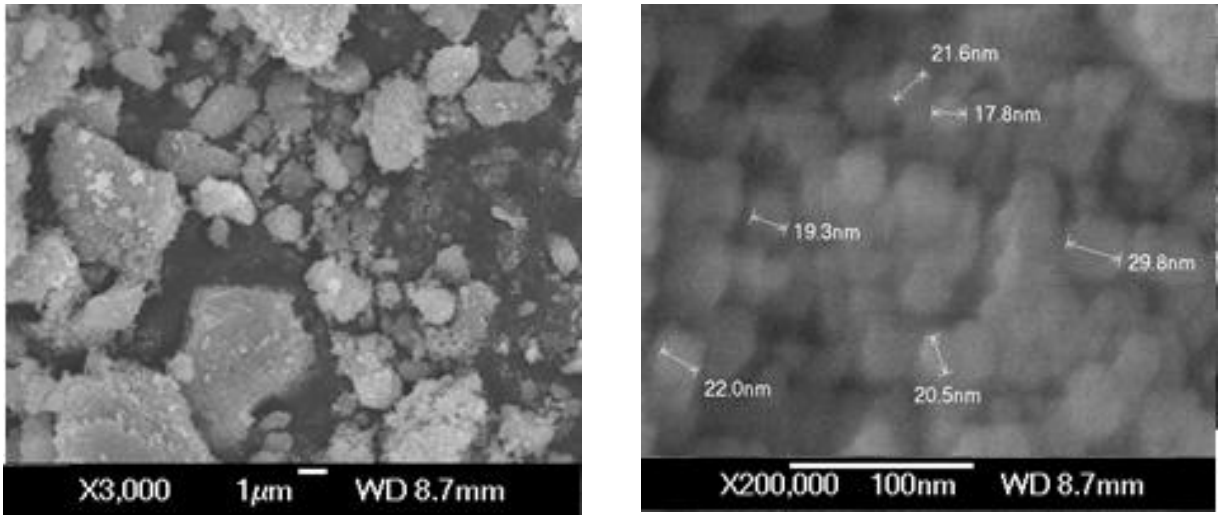


Рис.3.12. СЕМ – зображення синтезованих порошків, відпалених при 670К.

Отримані матеріали завдяки такій дисперсності є перспективними сорбентами літію, проте, зазначена температура відпалу є недостатньою для формування сполуки з високим вмістом здатної до інтеркаляції шпінельної фази. Це відображається на результатах електрохімічного тестування отриманих матеріалів в ролі фарадеївського електрода гібридного суперконденсатора.

Відпалені при температурі 870 К залізовмісні літій-марганцеві оксиди мають частинки дещо більших розмірів, поряд з тим вони сильніше агломеровані (рис.3.13 а). Пояснюється такий ефект інтенсифікацією дифузійного руху атомів при підвищенні температури та індуковане ним укрупнення частинок.

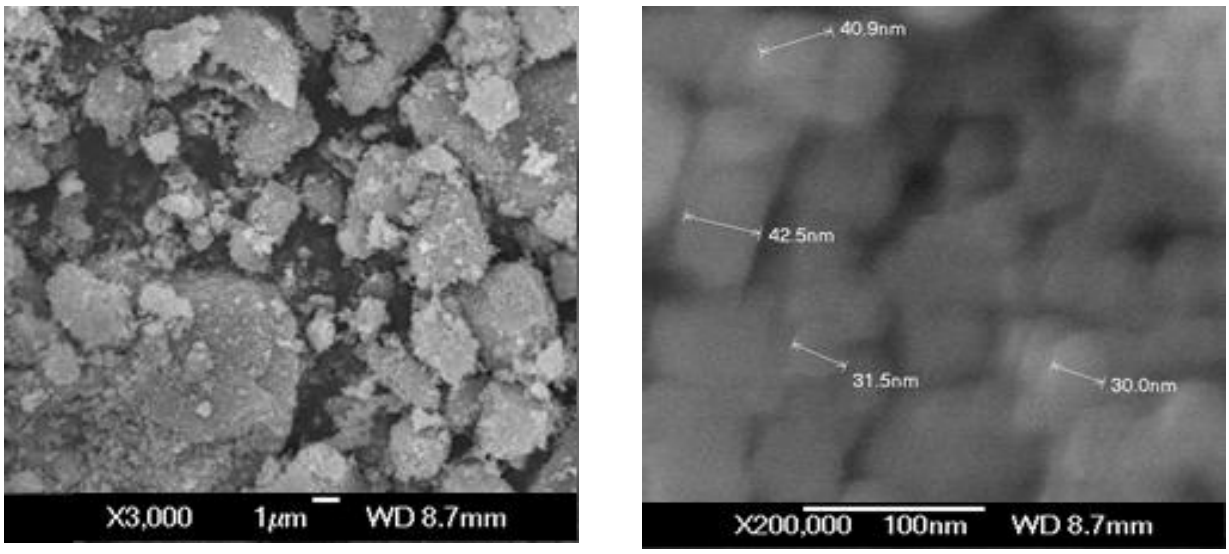


Рис.3.13. Поверхня зразків, відпалених при температурі 870К.

Подальший відпал порошків (за температури 1070 К) приводить до утворення частинок з розмірами більше 60 нм в поєднанні з великими агломератами, розміри яки складають порядку 10 мкм (рис.3.14).

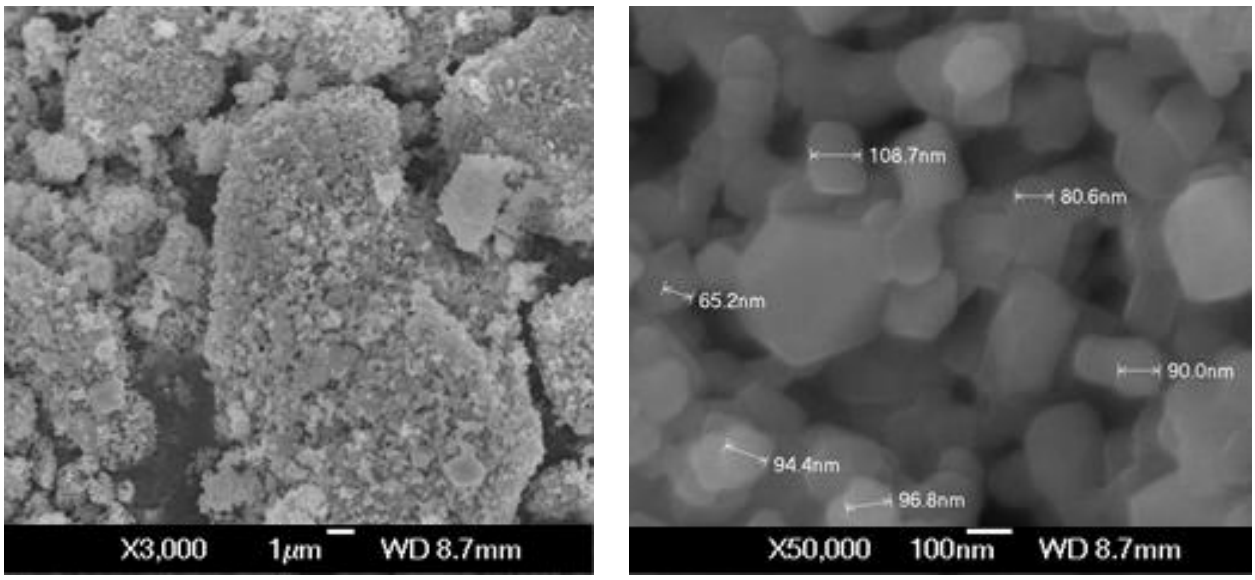


Рис.3.14. Поверхня зразків, відпалених при температурі 1070К.

В літературі [125-126] часто зустрічається використання матеріалів такої морфології в ролі активних матеріалів електродних підсистем, проте вони працюють тільки в умовах середніх робочих струмів, що знижує їх продуктивність та суттєво звужує сферу їх використання. Вплив рівня pH на морфологію отриманих полікристалічних систем також досліджено СЕМ – методом. На рис. 3.15 представлені фотографії поверхні зразка з

температурою відпалу 870 К та pH=8. При невеликому збільшенні чітко прослідковується перша характерна відмінність цих порошків від синтезованих при нижчому значенні pH – більш пористі агломерати (рис.3.15 а). Крім того, розміри частинок також є дещо вищими, що дає підставу говорити про монотонний ріст кристалів протягом додавання аміаку в процесі синтезу. Утворення пор в агломератах можна пояснити тим що. Збільшення рівня pH досягалось введенням розчину аміаку до колоїдного розчину нітратів, а при відпалі гелю рештки даних сполук вилітали в атмосферу. Оскільки в зразках з pH=8 масова частка азотовмісних радикалів була достатньо вищою, це приводило до більш інтенсивного їх вигорання та розрихлення при цьому поверхні частинок.

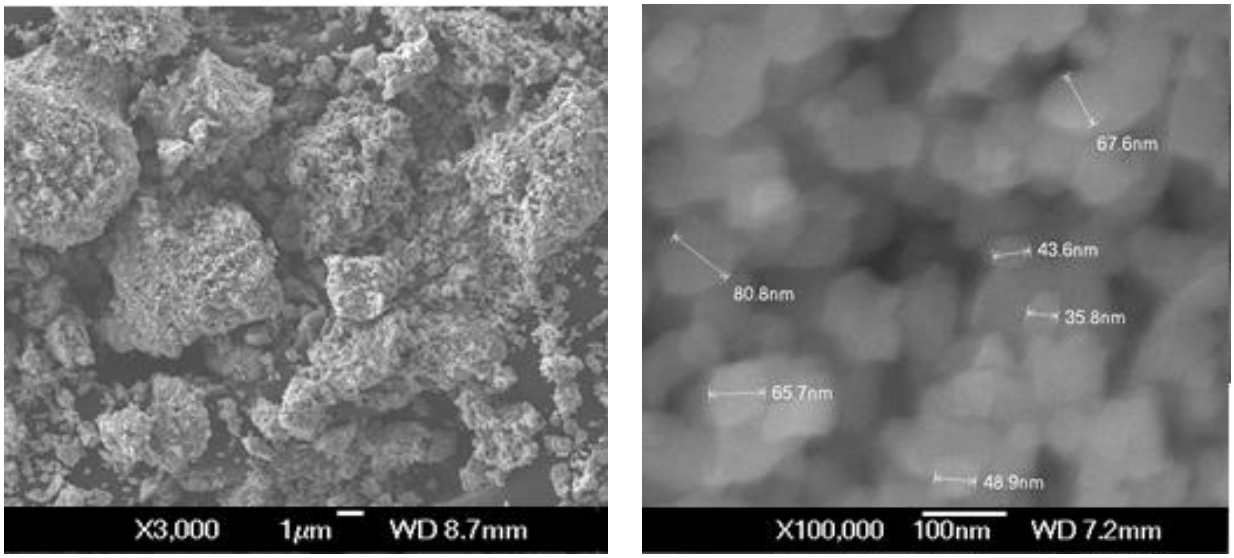


Рис. 3.15. Поверхня зразків, відпалених при температурі 870К, синтезованих з pH=8.

На поверхні зразків, відпалених при 1070 К, достатньо сильно зростають розміри неагломерованих частинок, а розміри агломератів зменшуються (рис.3.16 б). Такий експериментальний факт ще раз підтверджує нашу гіпотезу про утворення більш пористих матеріалів на початку відпалу. У випадку низьких значень pH наявність міцних агломератів приводить до їх зростання при подальшому відпалі, а наявність розрихленої поверхні при вищих pH та менш стабільних агломератів приводить до їх розтріскування та часткового руйнування.

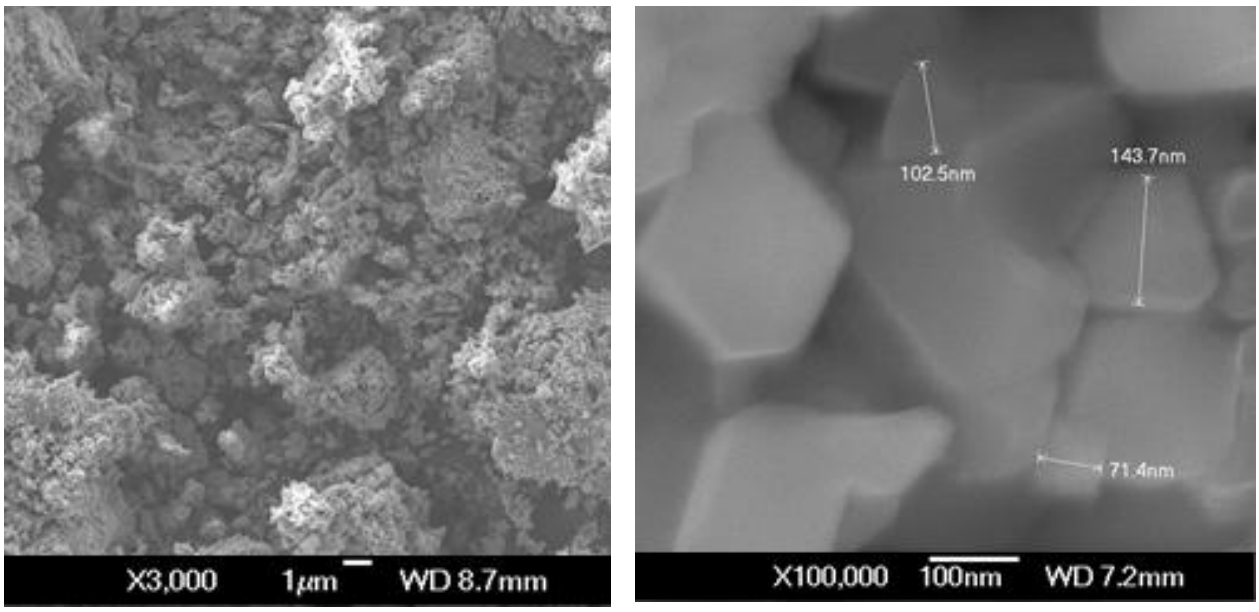


Рис. 3.16. Поверхня зразків, відпалених при температурі 1070К, синтезованих з pH=8.

3.3.2 Фазовий склад, параметри кристалічної гратки та розподіл катіонів модифікованої шпінелі

Використання Х-променевого методу дослідження порошкових скаладних літійвмісних залізо-маганцевих оксидів є основним методом дослідження структури, результати якого дали можливість встановити фазовий склад, розрахувати параметри кристалічної структури та встановити вміст кожної з фаз. При цьому використання прикладного пакету FullProff передбачає можливість чіткої ідентифікації положення атомів в кристалографічних позиціях шпінельної фази, що дозволяє встановити катіонний розподіл та його зміну при варіюванні умов синтезу та вмісту катіонів в системі.

Системи з найнижчою температурою відпалу (670 К) формують кристалічну фазу шпінелі та гематиту в зародковому стані, частина порошку є аморфною (рис. 3.17). Широкі дифракційні піки вказують на високу дисперсність отриманих матеріалів.

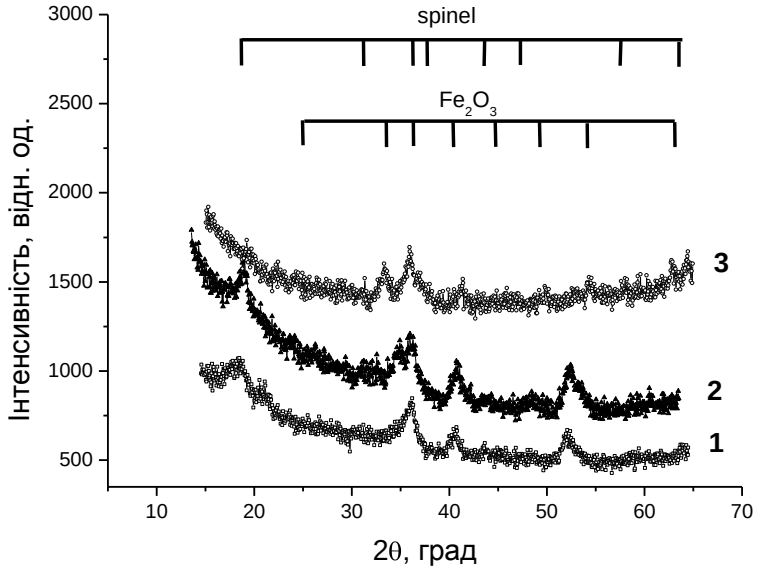


Рис. 3.17. Експериментальні Х-променеві дифрактограми зразків, відпалених при 670К для різного вмісту заліза x=1(1) ; x=0.5(2) ; x= 0.2(3).

На рис.3.18 представлені експериментальні дифрактограми зразків з найнижчим вмістом заліза, синтезованих при 870 К з pH=4. Результати розшифрування вказують на наявність однієї кубічної фази шпінелі (ICSD #88139) з просторовою групою F d -3 m [141], змішаною валентністю марганцю та наявністю прямої гратки з катіонами літію в тетрапозиціях та переважаючою локалізацією катіонів марганцю та заліза в октапідгратці [127]. Кисень при цьому займає 32e – позиції та формує каркас гратки з наявними в ній окта- і тетрапозиціями. Візуальне зображення розміщення атомів в кристалічній гратці представлено на рис.3.19. В цій структурі чітко помітні структурні порожнини та їх ланцюги, що за даними [128] служать каналами для впровадження чи екстракції літію. У такому ланцюгу беруть участь як 8a (тетра) так і 16d (октапозиції), тому для формування інтеркаляційної матриці з великою ємністю необідно добитися такого розподілу катіонів, при якому канали літієвої провідності не будуть заблоковані.

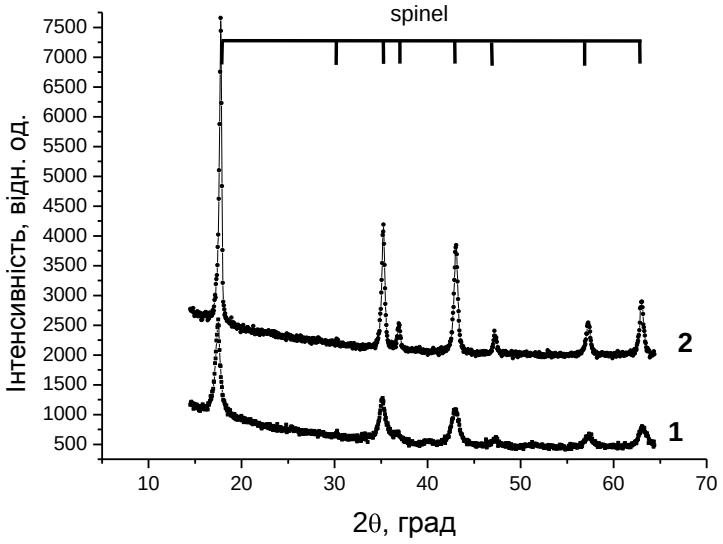


Рис.3.18. Експериментальні дифрактограми систем $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ (pH=4) (1 – 870 К, 2 – 1070К).

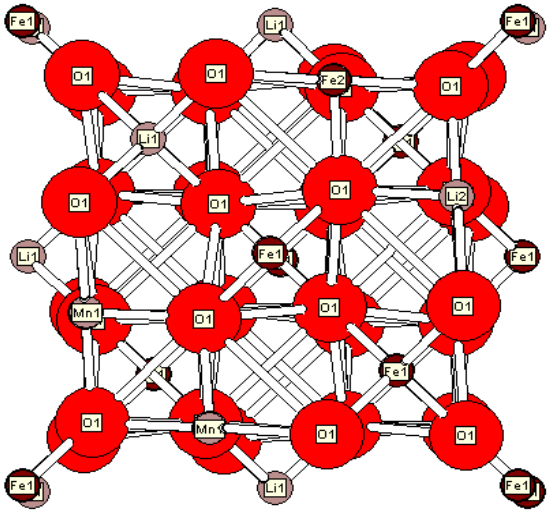


Рис.3.19. Візуалізація кристалічної гратки шпінелі з допомогою програми FindIt.

Виходячи з літературних даних [129], розміщення синтезно введеного заліза виключно в октапозиціях спостерігається тільки при його малому вмісті в шпінелі, а катіони марганцю однозначно займають тільки позиції октаедричної підгратки. Збільшення дози заміщення вище 0.6 атома на формульну одиницю приводить до деформації тетрапідгратки за рахунок появи там атомів заліза з значно більшим відносно літію та марганцю йонним радіусом.

Збільшення дози заміщення залізом в 4 рази при незмінному рівні pH приводить до утворення двофазної системи – літій-марганцева залізовмісна шпінель та оксид заліза Fe_2O_3 (просторова група R-3cH, ICSD #56372) з ромбоедричною граткою та киснем в 18e – позиціях і залізом у 12c – позиціях [130] (експериментальні дифракторгами зображені на рис. 3.20).

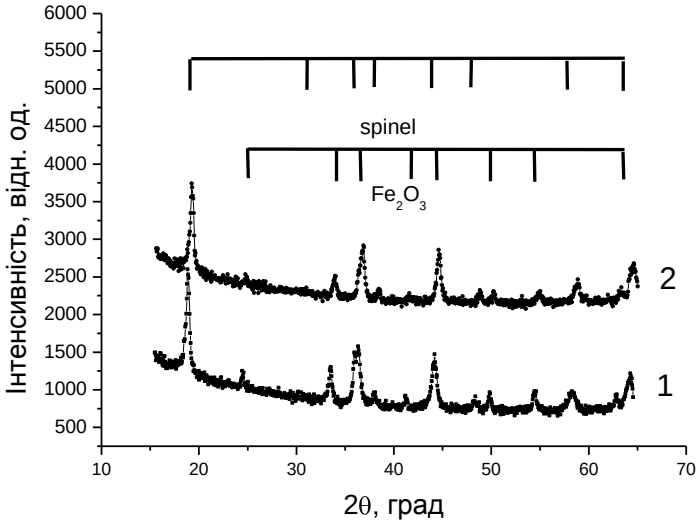


Рис. 3.20. Дифрактограми зразків $LiMn_{1.8}Fe_{0.2}O_4$ (1 – 870 К, 2 – 1070К).

Основні параметри цієї фази, які були взяті за основу при розшифруванні експериментальних дифрактограм з [130], представлені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2.

Параметри структури фази оксиду заліза, що взяті за основу при розшифруванні експериментальних дифрактограм

Назва сполуки	α – оксид заліза					
Назва мінералу	гематит					
Хімічна формула	Fe_2O_3					
Z	6					
Стала гратки, A	a		b		c	
	5.038		5.038		13.740	
Координати атомів	Fe (16e)		x	y	z	
			0	0	0.355	
	O (12c)		x	y	z	
			0.306	0	0.25	
Кути	α		β		γ	
	90		90		120	

Візуально (рис. 3.21) дана сполука не містить порожнин такого розміру, як це притаманно шпінельній гратці, проте, згідно з [128-129] спроби використання таких матеріалів в ролі інтеркаляційного «господаря» були. Основною проблемою є їхня низька провідність та нестабільність фазового складу.

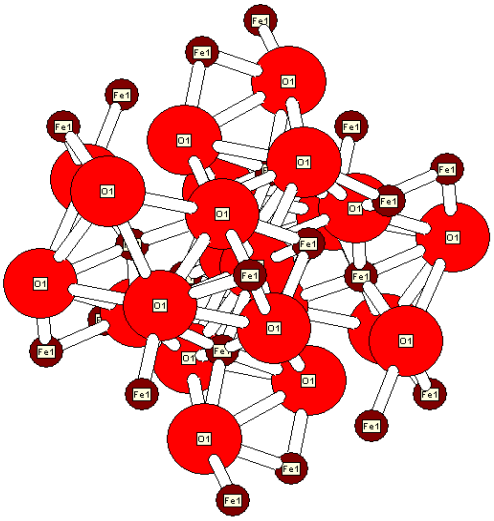


Рис. 3.21. Візуалізація кристалічної гратки гематиту з допомогою програми FindIt (зображення елементарної гратки).

Подібна ситуація спостерігається і для заміщення x=0.5 (рис.3.22) та x=1.0 (рис.3.23), проте вміст фази гематиту є різний, як, власне і параметри кристалічної структури.

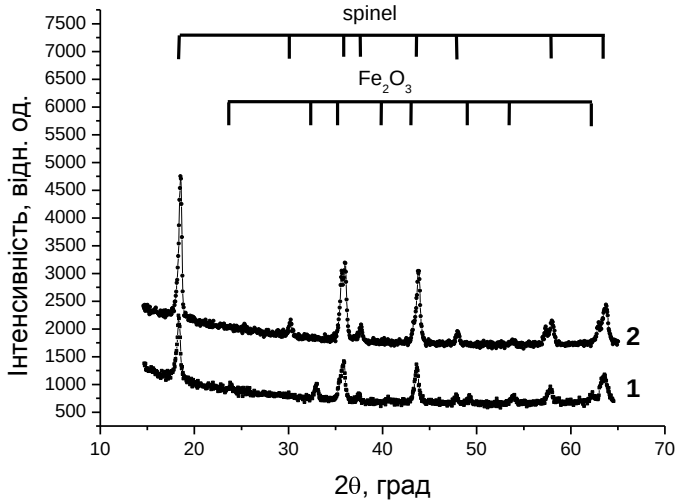


Рис.3.22. Дифрактограми систем очікуваного складу $LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ при різних температурах відпалу (1 – 870 К, 2 – 1070 К).

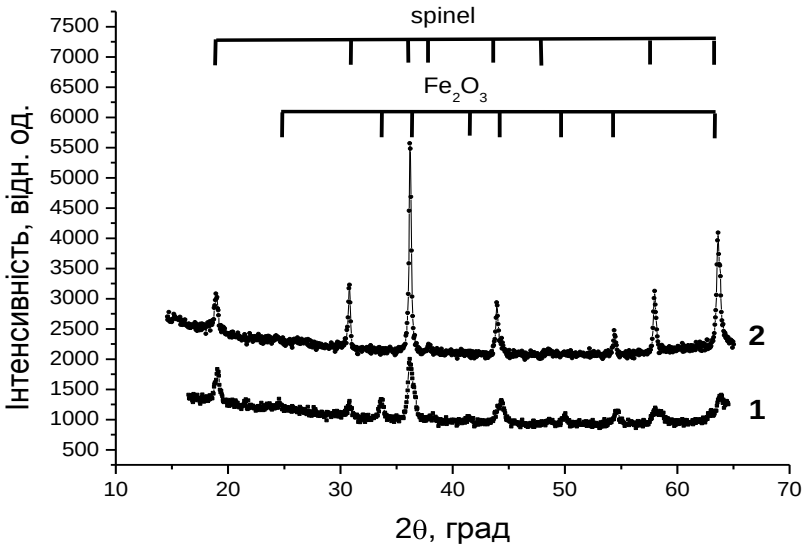


Рис.3.23. Дифрактограми систем очікуваного складу $LiMnFeO_4$ (1 – 870 К, 2 – 1070К).

Утворення побічної оксидної фази узгоджується з фазовою діаграмою, представленою в першому розділі, де вказується на взаємозалежність ймовірності появи додаткових крім шпінельної фаз та вмісту заліза і температури синтезу. Для всіх ступенів заміщення поява гематиту була неможливою у випадку високої температури відпалу (1070 К). Основні параметри кристалічної структури та фазового складу синтезованих зразків представлені в таб. 3.3.

Вміст гематиту зростає зі збільшенням кількості заліза в шихті і максимальний для системи з ступенем заміщення x=1 атом на формульну одиницю [139]. Відпал зразків при 1070 К приводить до руйнування цієї фази і наступних перетворень в системі:

- для більшості зразків підвищення температури кінцевої обробки приводить до зниження вмісту літію, особливо в тетрапозиціях;
- очевидно, залізо, що вивільнилось при руйнуванні гематиту, переходить в гратку шпінелі, оскільки наявність додаткових залізовмісних фаз не виявлена;
- підвищення температури відпалу приводить до збільшення вмісту заліза переважно в тетрапозиціях;

- при будь-якій конфігурації літію та заліза марганець знаходиться виключно в октаедричних позиціях.

Таблиця 3.3.

Фазовий склад та параметри структури досліджуваних зразків

Очікуваний склад (за шихтою)	Т, К	Фазовий склад (на основі результатів розшифрування)	Співвідношення катіонів в фазі шпінелі (А-тетра, В-октапозиції) Катіон А/Катіон В
$LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$	870	$Li_{0,96}Fe_{0,05}Mn_{1,94}O_4$ (100%)	Li: 0.92/0.04 Mn: 0/1.94 Fe: 0.03/0.02
$LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$	1070	$Li_{0,92}Fe_{0,05}Mn_{1,94}O_4$ (100%)	Li: 0.88/0.04 Mn: 0/1.94 Fe: 0.03/0.02
$LiMn_{1.8}Fe_{0.2}O_4$	870	$Li_{0,99}Fe_{0,17}Mn_{1,81}O_4$ (91%) Fe_2O_3 (9%)	Li: 0.88/0.11 Mn: 0/1.81 Fe: 0.11/0.06
$LiMn_{1.8}Fe_{0.2}O_4$	1070	$Li_{0,98}Fe_{0,19}Mn_{1,81}O_4$ (100%)	Li: 0.83/0.15 Mn: 0/1.81 Fe: 0.16/0.03
$LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$	870	$Li_{0,99}Fe_{0,45}Mn_{1,51}O_4$ (89%) Fe_2O_3 (11%)	Li: 0.88/0.11 Mn: 0/1.51 Fe: 0.09/0.36
$LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$	1070	$Li_{0,97}Fe_{0,49}Mn_{1,51}O_4$ (100%)	Li: 0.62/0.35 Mn: 0/1.51 Fe: 0.37/0.12
$LiMnFeO_4$	870	$Li_{0,98}Fe_{0,92}Mn_{1,01}O_4$ (84%) Fe_2O_3 (16%)	Li: 0.65/0.33 Mn: 0/1.01 Fe: 0.29/0.63
$LiMnFeO_4$	1070	$Li_{0,99}Fe_{1.0}Mn_{1,01}O_4$ (100%)	Li: 0.45/0.54 Mn: 0/1.01 Fe: 0.54/0.46

Стала гратки для кожної з синтезованих систем в залежності від температури відпалу представлена на рис.3.24.

Стала гратки зростає зі збільшенням вмісту заліза для двох температур відпалу, проте завжди є більшою для температури 1070 К. Причиною такого зростання є збагачення залізом фази шпінелі за рахунок руйнування

гематиту, причому найбільш істотно таке зростання помітне для заміщення x=0.5, що, очевидно, пов'язано з перелокалізацією заліза з окта- в тетрапідгратку та її деформацією.

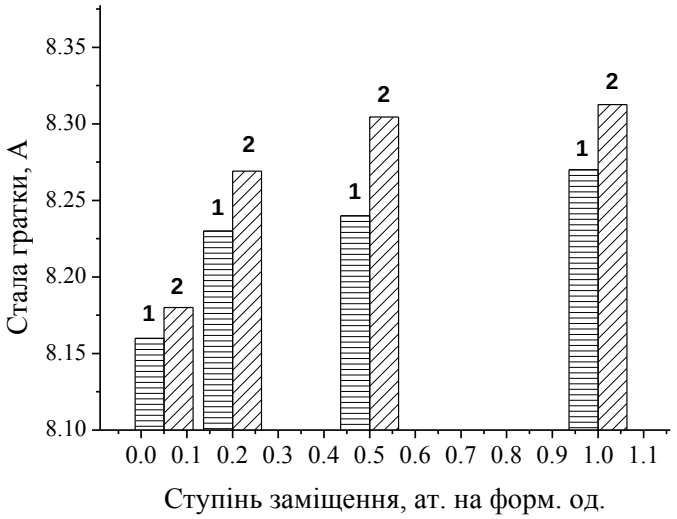


Рис. 3.24. Залежність сталої гратки від ступеня заміщення залізом для різних температур відпалу (1 – 870 К, 2 – 1070К).

Для отримання зразків різної морфології нами було додатково синтезовано системи зі ступенями заміщення x=0.05 та x=0.5 при pH=8. Експериментальні дифрактограми представлені на рис.3.25 та 3.26.

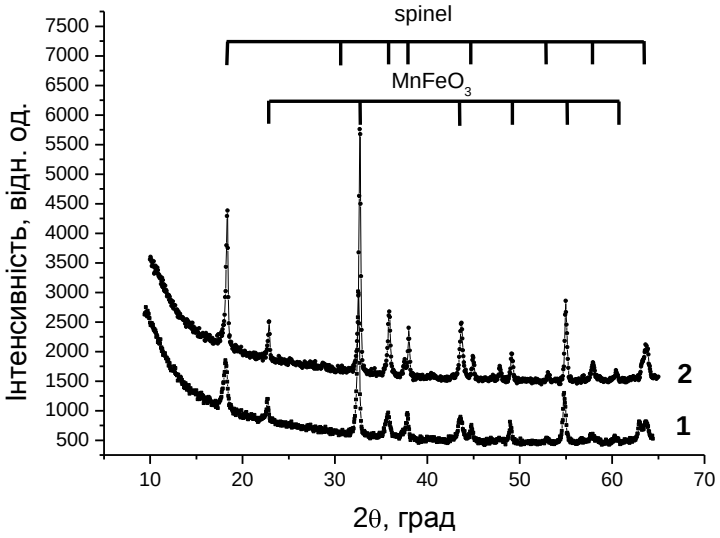


Рис.3.25. Дифракційна картина від систем шихтового складу $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ (1 – 870 К, 2 – 1070 К).

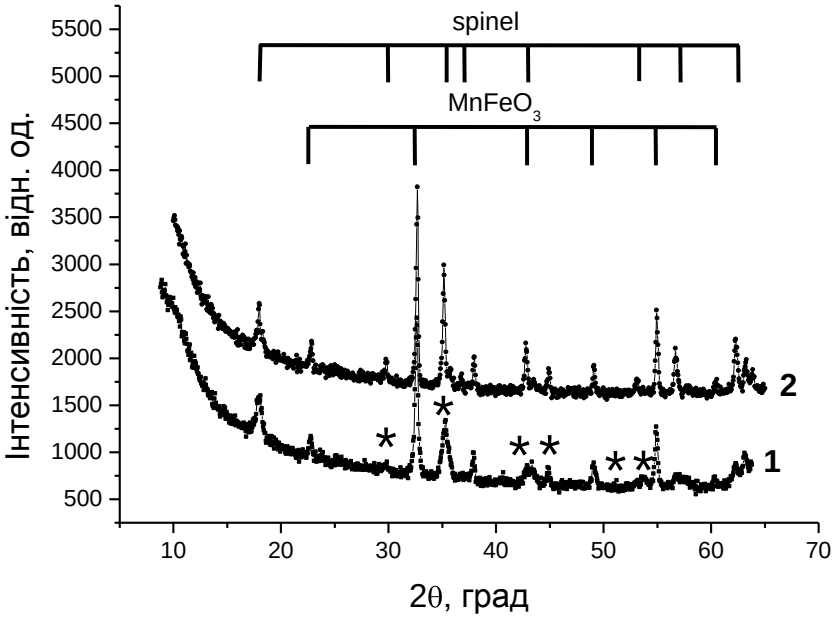


Рис.3.26. Експериментальні дифрактограми шихтового складу $LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ (1 – 870 К, 2 – 1070 К).

Результати розшифрування системи з нижчим ступенем заміщення свідчать про фомування шпінельної фази та додатково залізо-марганцевого оксиду з ромбоедричною структурою (ICSD #30237, просторова група I a -3) з катіонами заліза та марганцю у 8b та 24d позиціях та киснем у 48e – позиціях. Це щільноупакована кубічна структура (рис.3.27) з відсутніми структурними порожнинами та достатньо високим значенням сталої гратки (8.14 Å) [133].

Така структура детально описана в [134] і вона не являється перспективною з точки зору електрохімічного застосування через ряд причин, серед яких специфічна гратка та висока щільність її упакування.

Вміст цієї фази, а також інші параметри розшифрування систем з pH=8 представлені в таблиці 3.4. Цікаво зауважити, що при зростанні вмісту заліза за високої температури обробки утворюється фаза гематиту (рис. 3.25)(позначені зірочками) з вмістом на рівні 4%.

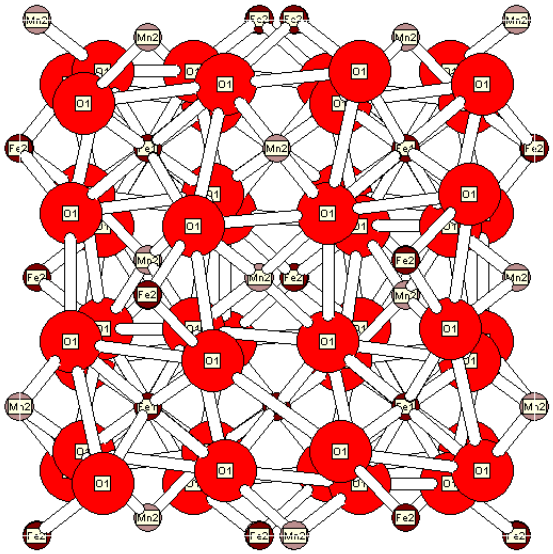


Рис.3.27. Візуалізація гратки сполуки $MnFeO_3$ з допомогою програми FindIt.

В порівнянні зі зразками, що синтезовані при нижчих значеннях pH, досліджувані системи характеризуються нижчим вмістом шпінельної фази та більш значними відхиленнями в стехіометрії по відношенню до катіонів заліза та марганцю.

Таблиця 3.4.

Фазовий склад та параметри структури досліджуваних зразків (pH=8).

Очікуваний склад (за шихтою)	T, K	Фазовий склад (на основі результатів розшифрування)	Співвідношення катіонів в фазі шпінелі (A-тетра, B-октапозиції) Катіон A/Катіон B
$LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$	870	$Li_{0,99}Fe_{0,04}Mn_{1,93}O_4$ (86%) $MnFeO_3$ (14%)	Li: 0.99/0 Mn: 0/1.93 Fe: 0/0.04
$LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$	1070	$Li_{0,98}Fe_{0,03}Mn_{1,92}O_4$ (84%) $MnFeO_3$ (16%)	Li: 0.98/0 Mn: 0/1.92 Fe: 0/0.03
$LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$	870	$Li_{0,97}Fe_{0,44}Mn_{1,42}O_4$ (81%) $MnFeO_3$ (19%)	Li: 0.97/0 Mn: 0/1.42 Fe: 0.03/0.41
$LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$	1070	$Li_{0,98}Fe_{0,19}Mn_{1,81}O_4$ (78%) $MnFeO_3$ (18%) Fe_2O_3 (4)	Li: 0.97/0 Mn: 0/1.34 Fe: 0/0.40

Це, зокрема, пов’язано з утворенням додаткових фаз та побудовою їх гратки за рахунок катіонів шпінельної фази. Формування такої дефектної шпінелі також супроводжується зменшенням її сталої гратки (рис.3.28).

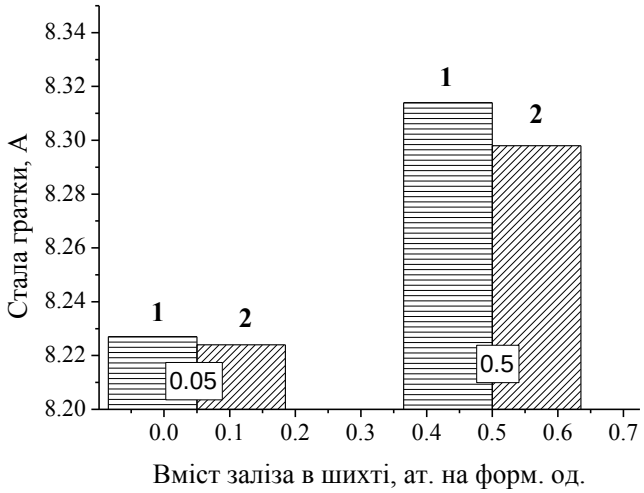


Рис.3.28. Зміна сталої гратки для зразків з різним ступенем заміщення залізом при відпалі за різних температур (1 – 870 К, 2 – 1070 К).

Зменшення сталої гратки при збільшенні температури відпалу вказує на те, що при додатковому відпалі при 1070 К ступінь дефектності шпінелі зростає за рахунок зменшення вмісту марганцю та заліза, що приводить до деформації в основному октапідгратки та зменшення кисневого параметру. На відміну від зразків попередньої серії, де відпал приводив до руйнування гематиту та зростання сталої гратки шпінелі, при pH=8 відбувається збільшення вмісту додаткових фаз.

3.3.3 Структурно-адсорбційні характристики синтезованих шпінелевмісних систем в залежності від умов синтезу

Суттєва різниця температур відпалу синтезованих систем та неоднорідність їх фазового складу і морфології ускладнюють інтерпретацію та узагальнення отриманих результатів. Тому додатково застосований метод адсорбції азоту при температурі його кипіння, дало можливість визначити важливі параметри пористості структури та її числові параметри. Ізотерма адсорбції-десорбції азоту для систем, синтезованих при 670 К, зображена на

рис.3.29. Згідно з загальноприйнятою класифікацією, її можна віднести до IV типу, що є характерним для твердих пористих тіл.

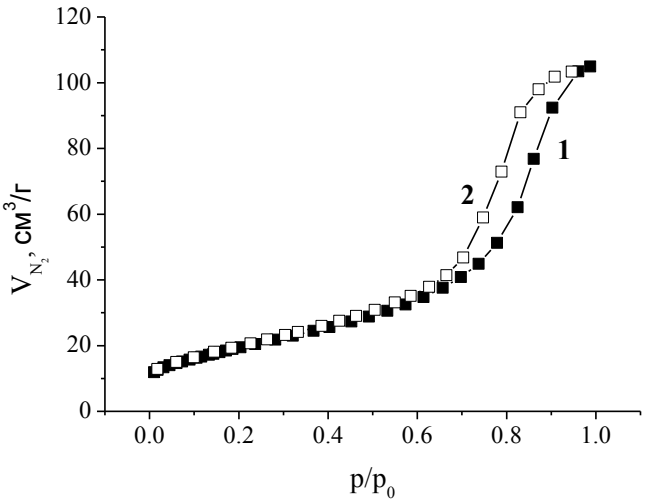


Рис.3.29. Ізотерми адсорбції (1)-десорбції (2) азоту для системи Li-Mn-Fe-O, синтезованої при 670К.

Для отриманої кривої спостерігається петля гістерезису, початок якої розміщений при відносному тиску P/P_0 =0.6. Це вказує на слабоагрегатовану систему, в якій більшість наявних пор належать окремим частинкам малого розміру. Це узгоджується з даними, отриманими скануючою електронною мікроскопією.

Розподіл пор за розмірами представлений на рис. 3.30

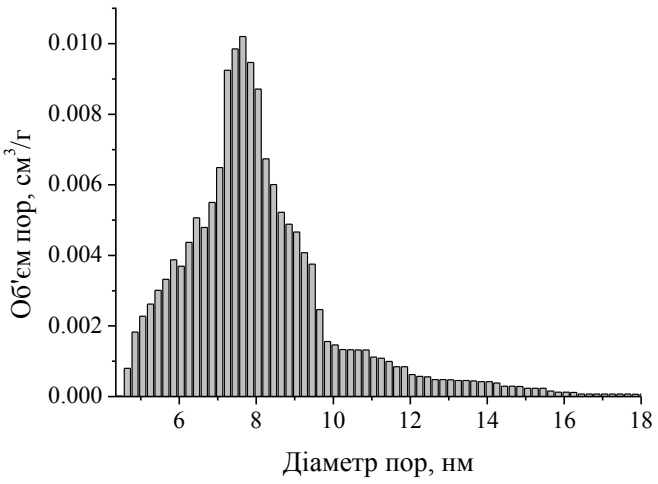


Рис.3.30. Функція розподілу пор за розмірами для системи з температурою відпалу 670 К.

Таким чином основний вклад вносять мезопори з діаметром 8 нм. Враховуючи розміри частинок порошку, відпаленого при температурі 670 К, вклад в розподіл пор можуть вносити не тільки пори в зернах, а, ймовірно, пори, утворені між поодинокими частинками, слабо об'єднаними в агломерати. Стосовно цього факту немає чітко встановлених експериментальних результатів, що би давали можливість розділити вплив пор в зернах та пор в агломератах.

Ізотерми адсорбції-десорбції для систем, синтезованих при 870 К, представлені на рис.3.31.

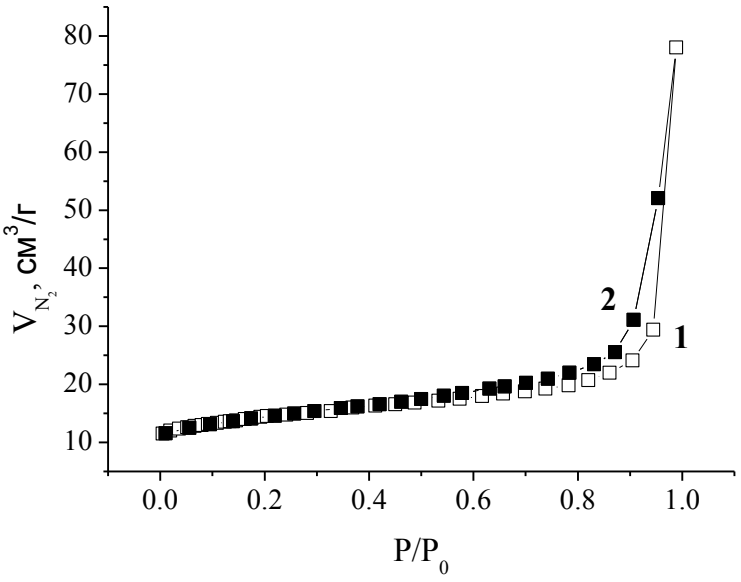


Рис.3.31. Ізотерма адсорбції-десорбції для системи з температурою відпалу 870К (1 – адсорбція, 2 – десорбція).

Таку ізотерму, як і попередню, можна віднести до того ж типу, проте значно менеш виражений гістерезис, що характеризує меншу пористість. В загальному, збільшення температури відпалу приводить до зменшення площі поверхні синтезованих систем (гістограма на рис.3.32). Виходячи з результатів СЕМ-досліджень, така поведінка може бути спричинена, зокрема, зменшенням кількості міжчастинкових утворень, що за розмірами та сорбційними властивостями є аналогічними до пор певного розміру (в нашому випадку розміри становлять порядку 10 нм).

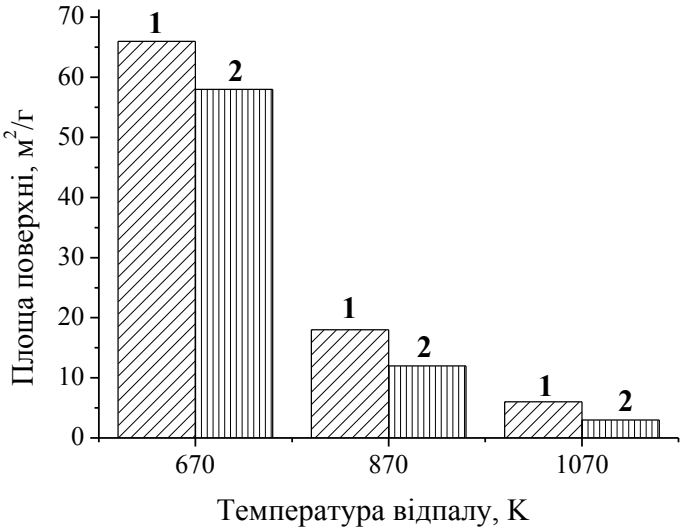


Рис.3.32. Залежність питомої площі поверхні зразків від температри відпалу та рівня pH реакційного середовища (1 – pH-4, 2 – pH-8).

Крім того, збільшення рівня pH приводить до деякого зменшення площі поверхні, що пов'язано з меншою агломерованістю цих порошків.

3.4 Залежність провідних властивостей гетерофазних систем Li-Mn-Fe-O від ступеня заміщення залізом та умов синтезу

Застосування досліджуваних систем в ролі електродів для гібридних суперконденсаторів, що працюють в умовах великих потужностей, зумовлено наявністю у них високих значень електронної провідності. Як відомо, електрохімічне поглинання літію фарадеївським електродом відбувається за інтеркаляційним механізмом. Він передбачає реакцію впровадження йона в зерно, що заряджене негативно електроном зовнішнього поля. Оскільки процес інтеркаляції є об'ємним (в іншому випадку ми отримали б сорбцію йонів на поверхні та стрімке падіння потенціалу), то оптимальним випадком є локалізація цього електрона в глибині зерна, що можливо тільки у випадку достатньо провідної структурної матриці. І хоча отримати сполуку, яка би задовольняла дві вимоги одночасно – мала б структурні канали та була б повністю провідною, поки не вдалося, є спроби зменшення відсоткового вмісту струмопровідної добавки за рахунок

підвищення провідності зерен фарадеївського електрода. При цьому серед напівпровідникових матеріалів досягнуто істотних успіхів саме завдяки їх легуванню та введенню домішок. Найзручніше аналізувати електричні властивості шпінелевмісних композитів з використанням методу імпедансної спектроскопії, що дає широку розгортку по частотах прикладеного поля.

На рис.3.33 представлені залежності дійсної частини провідності від частоти для зразка з найменшим вмістом заліза. Ці залежності демонструють ріст провідності в діапазоні високи частот та практично незмінне його значення в області 0.01 гЦ-10Гц. Така залежність є характерною для сполук шпінельного типу (напівпровідник) і вказує на прояви перколяційного механізму провідності, що реалізується за участі структурно еквівалентних катіонів з різним зарядовим станом [146]. Енергія активації такого тунелювання електрона є низькою навіть за кімнатної температури і інтенсивність “стрибків” залежить від структурних особливостей таких матеріалів, зокрема від розподілу катіонів в кристалічній гратці.

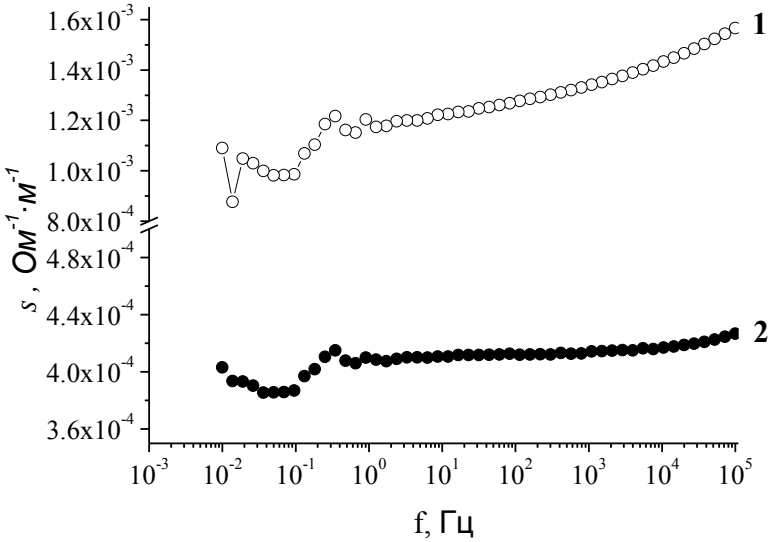
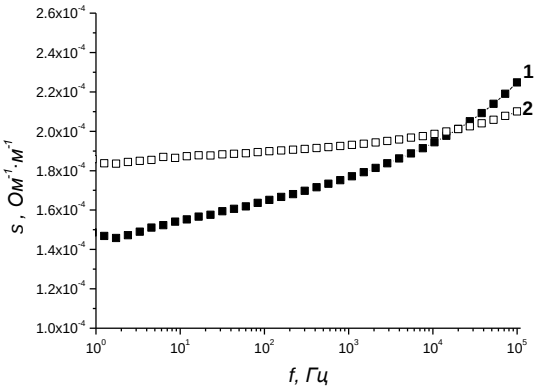


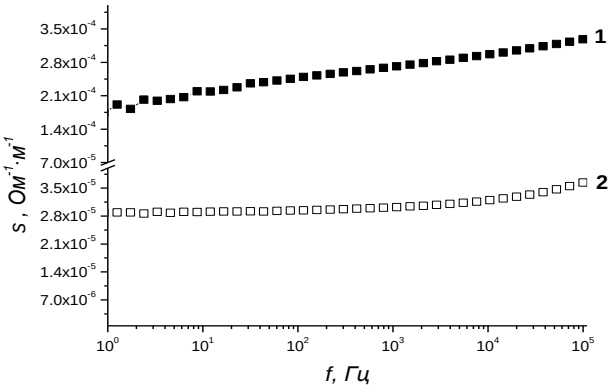
Рис. 3.33. Залежність дійсної частини провідності від частоти для системи шихтового складу $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ (1 – 870К, 2 – 1070К).

При цьому частота, на якій розпочинається різке зростання провідності, залежить від умов перколяції, що містять в собі як структурно-залежні параметри (розміри гратки, наявність дефектів і т.д.), так і енергетичні

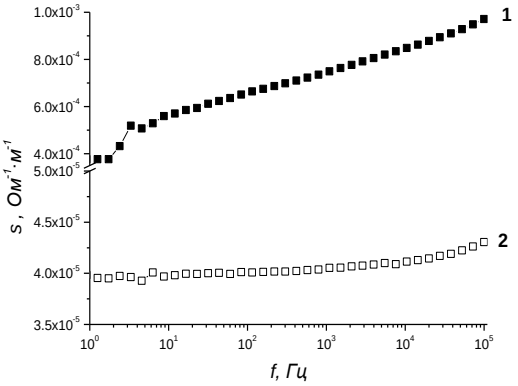
характеристики катіонів, що обмінюються електронами. Для всіх інших зразків спостерігається подібна частотна залежність провідності (рис.3.34).



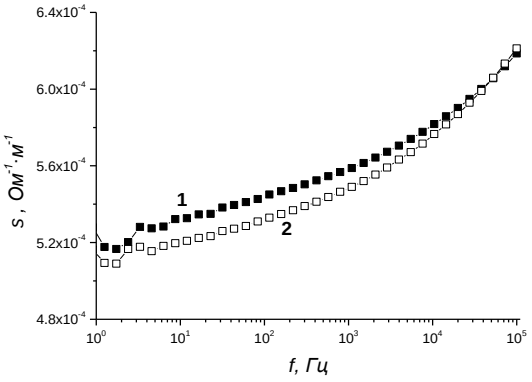
а)



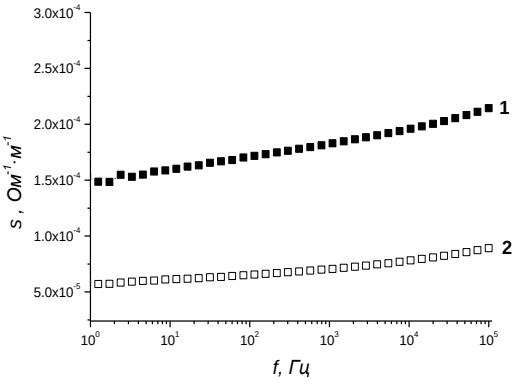
б)



в)



г)



д)

Рис.3.34. Частотні залежності провідності для систем складу $LiMn_{2-x}Fe_xO$ (x=0.05;0.2;0.5;1) з різими температурами відпалу (1 – 870К, 2 – 1070К):
а) x=0.2 ; pH = 4
б) x=0.5 ; pH = 4
в) x=1 ; pH = 4
г) x=0.05 ; pH = 8
д) x=0.5 ; pH = 8

Характерною відмінністю поведінки провідності при зміні частоти для різних температур відпалу є те, що для нижчих температур провідність зростає навіть при нижчих частотах і має вищі значення ніж при відпалі за температури 1070 К. Пояснення такої поведінки буде дано пізніше.

Важливою електричною характеристикою матеріалів є їх провідність на постійному струмі. Для отримання її значень ми використали формулу частотної залежності провідності [135]

$$\sigma = \sigma_0 + A\omega^s \qquad (3.1)$$

та провели апроксимацію отриманих експериментальних даних цим рівнянням (рис.3.35).

Значення σ_0 та інших змінних апроксимації подано в таб. 3.5.

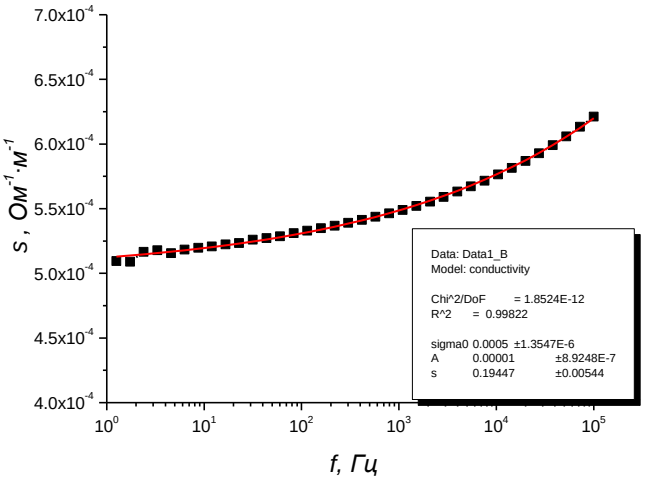


Рис.3.35. Приклад апроксимації залежності σ(ω) рівнінням 3.1.

Таблиця 3.5.

Значення коефіцієнтів апроксимації експериментальних частотних залежностей провідності рівнянням 3.1.

Склад за шихтою	T,K	σ_0	A	s
$LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ (pH=4)	870	0.00103	0.00014	0.11255
$LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ (pH=4)	1070	0.00041	9.3903E-7	0.24965
$LiMn_{1.8}Fe_{0.2}O_4$ (pH=4)	870	0.00012	0.00002	0.13002
$LiMn_{1.8}Fe_{0.2}O_4$ (pH=4)	1070	0.00018	2.9275E-6	0.19308
$LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ (pH=4)	870	0.00013	0.0007	0.01575
$LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ (pH=4)	1070	0.00003	1.0318E-7	0.37234
$LiMnFeO_4$ (pH=4)	870	0.0004	0.00169	0.02169
$LiMnFeO_4$ (pH=4)	1070	0.00004	1.0414E-7	0.29875
$LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ (pH=8)	870	0.0005	0.00002	0.14305
$LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ (pH=8)	1070	0.0005	0.00001	0.19447
$LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ (pH=8)	870	0.0001	0.00005	0.11174
$LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ (pH=8)	1070	0.00005	7.3508E-6	0.14275

Залежність провідності на постійному струмі від складу зразків для pH=4 представлена на рис.3.36. Для всіх систем крім x=0.2 спостерігається

зменшення провідності при додатковому відпалі при вищій температурі. Це пов’язано з тим що підвищення температури обробки приводить до збільшення розмірів гратки, що збільшує відстані між катіонами та зменшує ступінь перекривання їх оболонок. Крім того, руйнування фази гематиту приводить до розупорядкування шпінельної гратки та суттєве збільшення кількості катіонів заліза в тетраедричних позиціях з наступним витісненням літію в октапідгратку. Як відомо, оптимальна структура для максимальної провідності включає саме тетралокалізований літій та статистично розподілені катіони змінної валентності в октаедричних позиціях [136]. Крім того, збільшення кількості заліза в фазі шпінелі приводить до підвищення середнього ступеня окислення марганцю в октапозиціях, що зменшує кількість різновалентних пар катіонів, які беруть участь в «стрибковому» механізмі провідності.

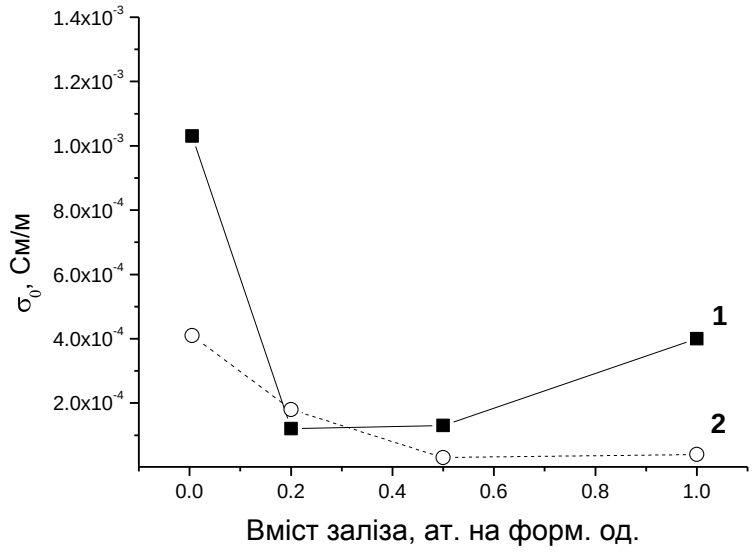


Рис.3.36. Залежність провідності на сталому струмі від вмісту заліза при різних температурах відпалу (1 – 870 К, 2 – 1070 К).

Для зразка з найменшим вмістом заліза така суттєва зміна провідності до і після відпалу пов’язана, найімовірніше, з розширенням гратки, оскільки змін в розподілі катіонів практично немає. Для x=0.2 подібні значення провідності зумовлені зменшенням вмісту літію в тетрапозиціях (зменшення від 0.88 до 0.83) та зменшенням кількості заліза в октапідгратці (від 0.06 до

0.03) з одночасним збільшенням вмісту заліза в тетрапозиціях (від 0.11 до 0.16), які компенсували вклад високоомної фази гематиту при нижчій температурі. Для систем, синтезованих при pH=8 практично одинакові значення цієї складової провідності (рис. 3.34г) пояснюються відсутністю змін в старуктурі шпінелі при додатковому відпалі, а також незначним зменшенням вмісту залізо-марганцевого оксиду (зразок з x=0.05). В той час для більшого вмісту заліза (рис. 3.34д) зменшення провідності зумовлене, в основному, утворенням побічної фази гематиту та зменшенням вмісту шпінелі в зразках при додатковому відпалі.

Залежність параметра апроксимації s від вмісту заліза представлена на рис. 3.37.

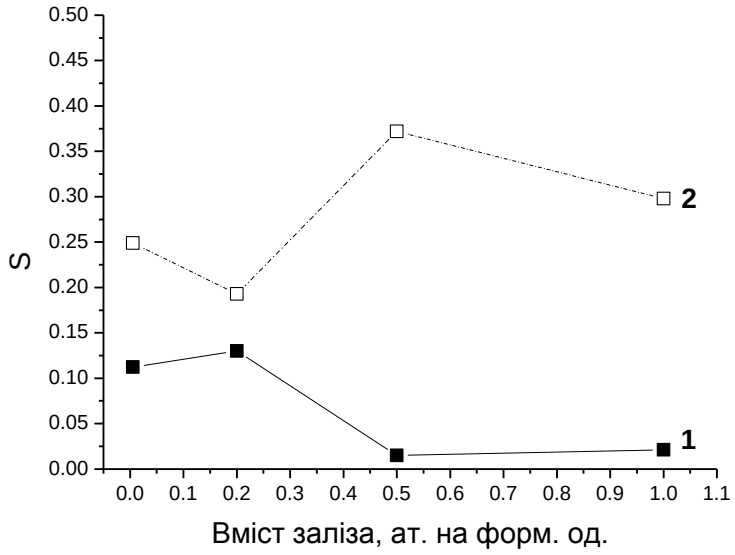


Рис. 3.37. Залежність параметра s, отриманого апроксимацією частотної залежності провідності від вмісту заліза для різних температур відпалу(1 – 870К, 2 – 1070К).

Оскільки цей параметр показує, як швидко зростає провідність зі збільшенням енергії електричного поля, отримані його значення говорять про наступне:

- Для низьких температур відпалу (для них характерне значення s до 0.14) вклад перколяційного механізму провідності є сталим для всіх частот, що говорить про те, що в «стрибковому» механізмі беруть

участь пари катіонів з низькою енергією активації електронних обмінів. Такі низькоенергетичні переходи характерні для перколяції електронів між катіонами заліза в октапозиціях, що задовільно корелює з отриманим нами катіонним розподілом.

- Зростання параметра при додатковому відпалі зразків може свідчити про активізацію міжпідграткового обміну електронів з суттєво вищою енергією активації, зокрема між 8a - 8a, а також 8a - 16d – позиціями шпінельної фази.
- Найбільше зростання параметра при додатковому відпалі зафіксоване для вищих ступенів заміщення залізом, для яких характерна перелокалізація заліза в тетрапідгратку.

Таким чином, отримані шпінелевмісні системи в залежності від вмісту катіонних компонент та умов синтезу суттєво відрізняються по величині електропровідності. Найкращі електричні параметри показують матеріали з високим вмістом шпінельної фази та розподілом катіонів, що є характерним для прямої гратки: літій у 8a – позиціях, залізо та марганець у різновалентних станах займають 16d – порожнини.

3.5 Оптимізація умов та режимів отримання електродів для створення сумісних гібридних електрохімічних систем

Формування високоємнісного та потужного гібридного суперконденсатора з електродами на основі досліджуваних сполук вимагає детального аналізу не тільки їх структурних, морфологічних та електрофізичних властивостей, а можливості їх адекватної роботи в конкретному електрохімічному пристрої. В першу чергу, це стосується збалансування ємностей активованого вуглецю та фарадеївського електрода на основі шпінелевмісних складних оксидів. Оскільки процеси інтеркаляції-діентркаляції, що відбуваються за участі електрода батарейного типу, стосуються всього об’єму зерен активного матеріалу, то запас вакантних позицій структури там достатньо великий. Тому найкраще співвідношення

мас електродів конденсаторного типу та батарейного типу є таким, при якому забезпечується така ж або більша ємність конденсаторного електрода. Проте, сформовані за певних умов синтезу фазовий склад, параметри кристалічної структури та морфологія шпінелевмісних оксидів приводять до різних значень їх ємності. Це вимагає додаткового врахування при формуванні електрохімічних систем. Також важливою є роль електроліту. Використання літійвмісних електролітів є найбільш доцільним, проте водні електроліти потребують чіткого контролю за діапазоном робочих напруг конденсатора. Як відомо, потенціал електрода батарейного типу (конкретний випадок шпінелі) може суттєво змінюватись за рахунок заміщення в катіонній підгратці. Згідно даних, представлених в [137], додавання заліза за певних умов підвищує потенціал цієї сполуки. Тому, підбираючи пару робочих матеріалів для електродів з метою побудови потужного, високоємнісного та продуктивного конденсатора, крім врахування фізико-хімічних, структурних та морфологічних особливостей їх активних матеріалів, було проведено наступне тестування їх сумісності:

- Шляхом гальваностатичних експериментів визначені значення ємності окремо взятого електрода з використанням трьохелектродної комірки та співставлені їх значення для встановлення оптимального масового співвідношення активних компонент електродів.
- Встановлені допустимі значення меж діапазону робочих напруг для кожного з матеріалів фарадеївського електрода в поєднанні з активованим вуглецем та проаналізована їх робота в різних літійвмісних електролітах.
- Розрахувані питомі енергетичні параметри роботи сформованих на основі досліджуваних матеріалів гібридних електрохімічних систем, визначені пари електродних підсистем з найвищою питомою ємністю, потужністю та енергією.

- Протестовані вибрані конденсаторні системи в реальних робочих умовах з величиною струму порядку 10-20С та вибрані матеріали фарадеївського електрода, що дозволяють реалізувати високі значення ємності та їх збереження протягом тривалого циклювання.
- На основі методу імпедансної спектроскопії встановлені причини деградації ємності для кожного з електролітів та розраховані кінетичні параметри інтеркаляції літію в шпінелевмісні сполуки фарадеївського електрода.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ ІІІ

1. Показано, що додаткова термічна активація карбонізованого вуглецевого матеріалу дозволяє збільшити його пористість та оптимізувати морфологію для випадку використання таких матеріалів як електродів гібридних суперконденсаторів. Розраховані значення питомої ємності є максимальними для СК на основі вуглецю карбонізованого при температурі 970 К, що пов’язано з оптимальним співвідношення мезо- та мікропор, а також найнижчим внутрішнім опором, і становлять180 Ф/г.

2. Виявлено що незалежно від ступеня заміщення залізом та умов синтезу всі системи Li-Mn-Fe-O містять фазу шпінелі, причому зразки, сформовані при pH=4 при відпалі за температури 1070 К є виключно однофазними при низьких дозах заміщення залізом. Підвищення рівня pH приводить до створення матеріалів з побічною фазою – залізо-марганцевим оксидом, яка не руйнується при дадатковому відпалі.

3. Встановлено що морфологія шпінелевмісних матеріалів визначається температурою відпалу та рівнем pH реакційного середовища. При температурі відпалу 870 К формуються частинки розмірами близько 40 нм, які утворюють агломерати мікронних розмірів. Підвищення температури відпалу сприяє збільшенню розмірів частинок та їх агломератів для pH=4, в той час як для pH=8 формування більш пористої поверхні приводить до утворення дрібних агломератів завдяки їх розтріскуванню при відпалі.

4. Вперше встановлено структурні та фазові особливості шпінелевмісних систем Li-Mn-Fe-O, при яких отримані системи мають максимальну провідність. Показано, що вміст заліза в октапідгратці визначає інтенсивність перколяційного механізму електропровідності, в той час як його зміщення в тетрапозиції приводить до розширення гратки та зменшення провідності при цьому.

РОЗДІЛ IV

ПИТОМІ ЄМНІСНІ І ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГІБРИДНИХ СИСТЕМ ПОРИСТИЙ ВУГЛЕЦЬ/ШПІНЕЛЬ

4.1 Інтеркаляційна здатність залізовмісних складних оксидів марганцю у водних розчинах літійвмісних солей

Для визначення питомих характеристик досліджуваних матеріалів та можливості їх використання в гібридних суперконденсаторах були проведені електрохімічні дослідження за трьохелектродною схемою, робочий електрод яких був сформований на їх основі. Для всіх систем розрядні криві були отримані у водних розчинах солей Li_2SO_4 , $LiNO_3$, Li_2CO_3 при струмі 2 мА. Гальваностатичні розрядні криві для шпінелевмісних систем, синтезованих за температури 670 К у Li_2SO_4 представлені на рис.4.1

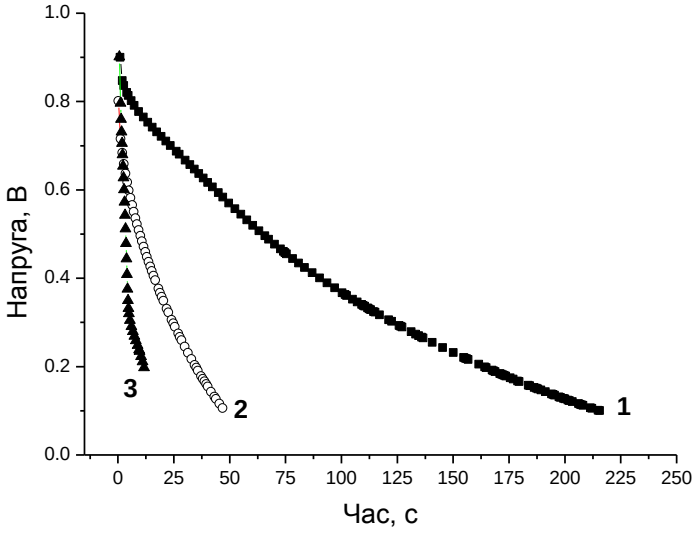


Рис.4.1. Розрядні криві трьохелектродної комірки з робочим електродом на основі систем Li-Mn-Fe-O, синтезованих при 670К (pH=4) з різним ступенем заміщення (1 – x=0.2 ; 2 – x=0.5; 3 – x=1).

Збільшення вмісту заліза приводить до суттєвого зниження часу розряду, а відповідно і ємності. Причиною цього є недосконалість зародків

шпінельної фази та часткова аморфність отриманих сполук. На циклічних вольтамперограмах (рис.4.2) не зафіксовано чіткого піку струму, що свідчить про малу інтенсивність складової струмотворчого процесу, яка відповідальна за інтеркаляції літію, тобто сформована структура, не піддається інтеркаляції літію.

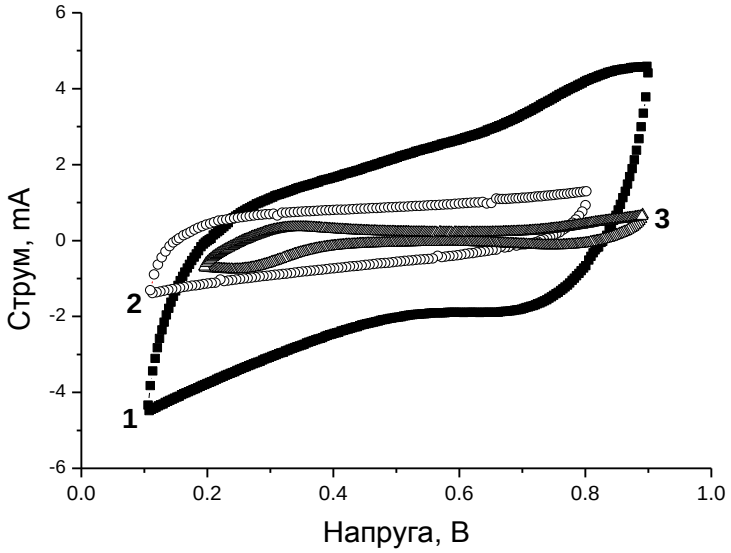


Рис.4.2. Потенціодинамічні криві трьохелектродних комірок на основі зразків, синтезованих при 670К (pH=4, швидкість сканування 2мВ/с), з різним ступенем заміщення (1 – x=0.2 ; 2 – x=0.5; 3 – x=1).

Отримані значення ємності забезпечуються, очевидно, осіданням літію на поверхні, міжзеренних границях та поверхневих дефектах кристалізованої фази шпінелі. Тому в подальшому дані зйомки систем відпалених при температурі 670 К не приводяться. Як видно з рис 4.3, досліджувані матеріали із низькими ступенями заміщення залізом (x=0.05) мають довший час розряду ніж матеріали з ступенем заміщення x=0.2. Це свідчить про те, що інтеркаляційна здатність сполуки $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ є вищою, навіть при температурі відпалу 870К. Шпінель $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ (температура відпалу 870 К) показує нижчі значення ємності у зв'язку з більш розвинутою поверхнею та низькими значеннями сталої гратки. Це ускладнює дифузію літію в зерна шпінелі і призводить до його осідання на поверхні частинок. Детальніше ці процеси описані в наступних питаннях розділу. При

підвищенні температури спікання стала гратки зростає і підвищується інтенсивність міграції «гостьових» йонів літію в структурних порожнинах

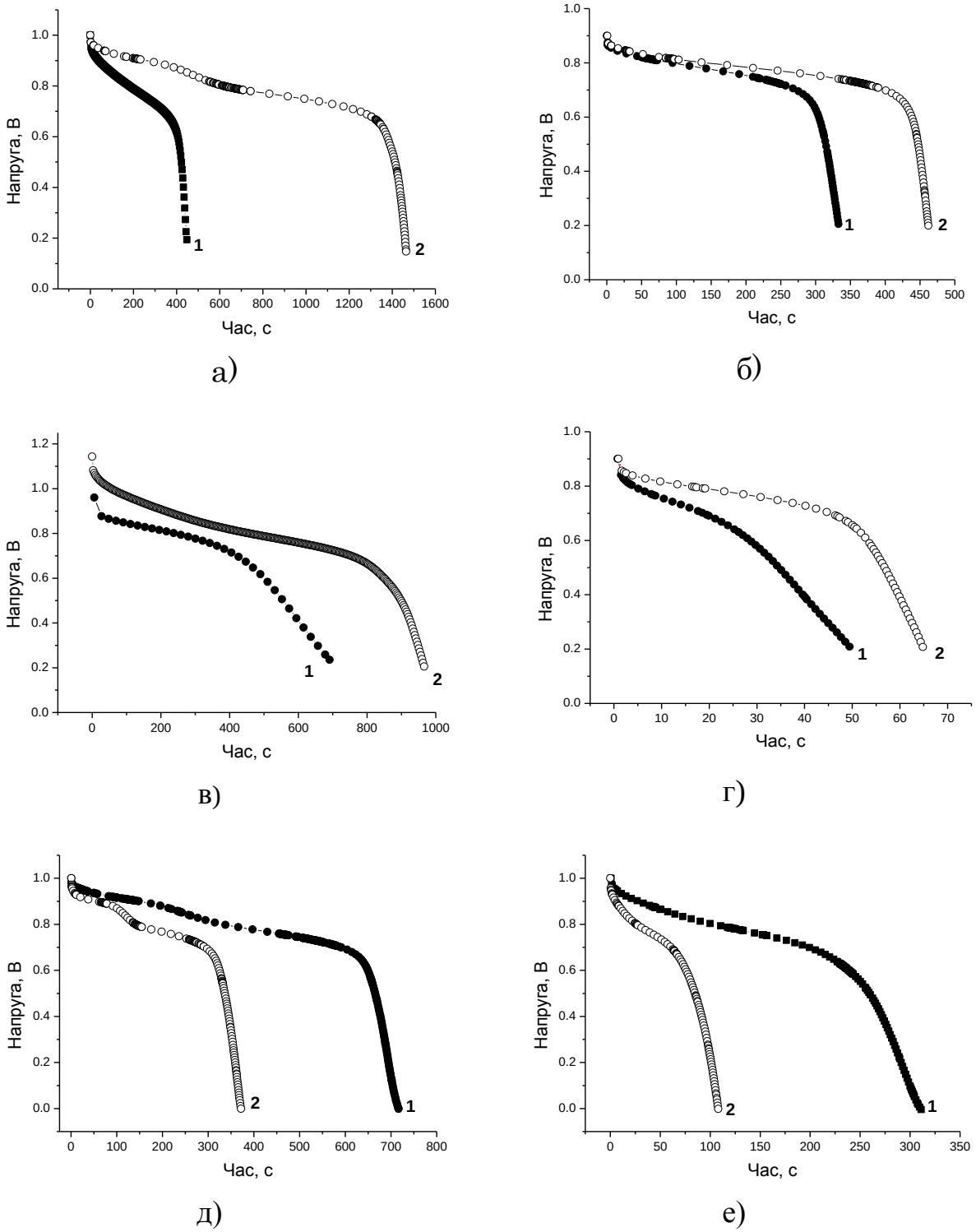


Рис.4.3. Розрядні криві для зразка $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ (а) , $LiMn_{1.8}Fe_{0.2}O_4$ (б), $LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ (в), $LiMnFeO_4$ (г) для pH=4, та $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ (д) і $LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ (е) для pH=8 з різними температурами відпалу 870К (1) та 1070К(2).

шпінелі. Зразок $LiMn_{1.8}Fe_{0.2}O_4$, відпалений при 870 К містить додатково фазу гематиту, відповідно вміст шпінельної фази, яка відповідає за інтеркаляцію літію, зменшується. Для матеріалу $LiMn_{1.8}Fe_{0.2}O_4$, відпаленого при температурі 1070 К питома ємність зростає, проте вона є суттєво нижчою, ніж для $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$, отриманого при даній температурі [140]. Це пов'язано з більш розвпорядкованою структурою при цьому вмісті заліза та деформацією кристалічної гратки, про що свідчить зростання її параметра. При вищому вмісті заліза спостерігаються менші значення часу розряду, що пояснюється структурними особливостями шпінельної фази, в якій присутні тетралокалізовані катіони заліза. В загальному для pH=4 існує тенденція до зростання ємності для кожного зразка при вищій температурі відпалу, що пояснюється вищим вмістом шпінельної фази та більшим значення сталої гратки. Для систем з більшим значенням pH=8 навпаки збільшення температури відпалу приводить до зменшення ємності, оскільки, згідно структурних досліджень, зменшуються розміри гратки шпінелі, а інші побічні фази не є інтеркаляційним «господарем» для йонів літію. Отримані дані підтверджені результатами потенціодинамічного циклювання досліджуваних комірок в межах діапазону робочих напруг (рис.4.4). Зразки з максимальним часом розряду показують найбільші значення пікового струму, в той час коли системи з відносно низьким вмістом шпінельної фази демонструють більш пологі вольтамперні залежності. Цікавим є розділення піка струму на циклічних вольтамперограмах для зразків, синтезованих при pH=8. Можна припустити, що це пов'язано з фазовою неоднорідністю цих систем та, ймовірно, окисно-відновними реакціями в приповерхневих шарах залізо-марганцевого оксиду. При цьому зниження вмісту шпінельної фази при вищій температурі відпалу, а також збільшення вмісту заліза сприяє згладжуванню цього розділення. У випадку спікання частинок, утворення аглометрів приводить до зменшення відкритих для електрохімічного впровадження літію фазово неоднорідних областей, тому відмінності у

процесах обміну зарядом нівелюються зменшенням контактної площі поверхні електрод-електроліт.

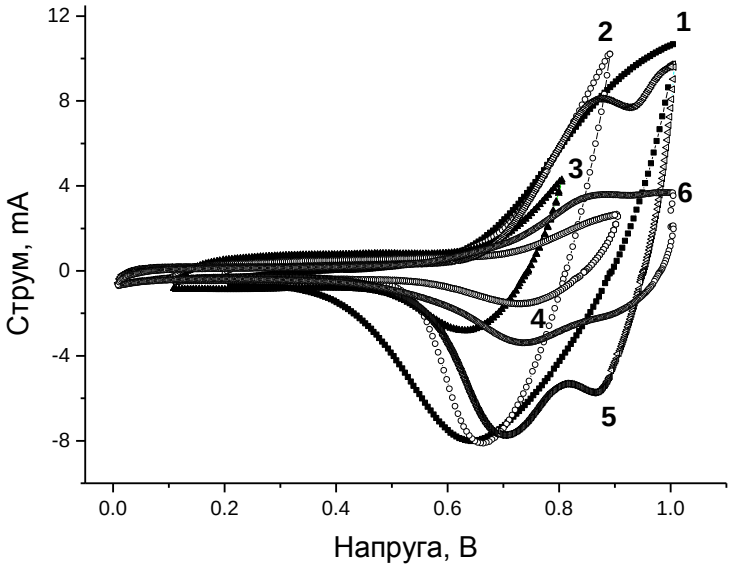


Рис.4.4. Потенціодинамічні криві комірок з анодом на основі шпінелевмісних систем, відпалених при 870К з різним ступенем заміщення [pH4: x=0.05 (1) , x=0.2 (2), x=0.5(3), x=1 (4), pH8: x=0.05 (5), x=0.5 (6)].

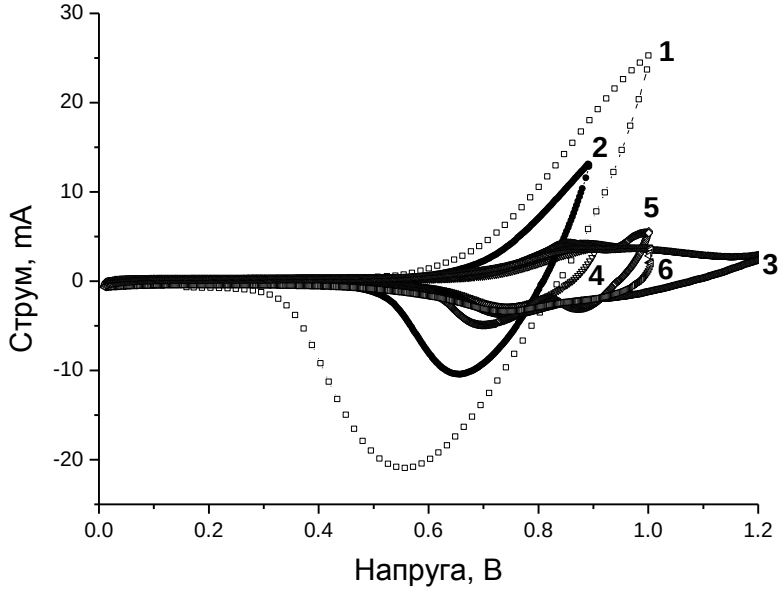


Рис. 4.5. Криві ЦВА комірок з анодом на основі зразків, синтезованих при 1070К з різним ступенем заміщення
[pH4: x=0.05 (1) , x=0.2 (2), x=0.5(3), x=1 (4), pH8: x=0.05 (5), x=0.5 (6)].

На всіх кривих можна виділити пологе плато в діапазоні напруг 0.7-0.9В, яка була взята для розрахунку питомої потужності та енергії. Для всіх систем отриманих при pH=4 незалежно від електроліту зростання температури відпалу приводить до підвищення питомої ємності та енергії (табл.4.1). При цьому залежність від вмісту заліза є наступною – збільшення його кількості приводить спочатку до зниження ємності (x=0.2), а потім до деякого зростання питомих характеристик (x=0.5). Найменші значення експлуатаційних параметрів характерні для найвищого ступеня заміщення залізом. Причинами такої поведінки ємності є – структурно-морфологічні особливості анодного матеріалу (вміст шпінельної фази та вміст заліза в тетрапозиціях, а також розупорядкування структури при цьому) та величиною їх електропровідності.

Таблиця 4.1.

Питомі параметри розряду трьохелектродної комірки у водних електролітах.

Анод (концентрація заліза/температура)	pH	Li_2SO_4			$LiNO_3$			Li_2CO_3		
		C, А•год/кг	W, Вт•год/кг	P, Вт/кг	C, А•год/кг	W, Вт•год/кг	P , Вт/кг	C, А•год/кг	W, Вт•год/кг	P, Вт/кг
0,05/870	4	17	13	107	20	16	103	9	6	87
0,05/1070		55	47	113	15	10	89	10	5	83
0,2/870		12	8	93	14	11	107	9	6	87
0,2/1070		17	14	107	17	13	100	8	5	84
05/870		22	25	153	13	10	104	3	2	67
0,5/1070		36	32	120	6	5	93	5	3	80
1/870		2	1	93	4	2	80	2	1	67
1/1070		2	2	107	2	1	93	1	1	67

Залежність розрахованих питомих характеристик для зразків з pH=8 преставлена для різних електролітів у формі гістограм (рис. 4.6). Найнижча розрядна ємність зафіксована для електроліту Li_2CO_3. Зростання температури відпалу приводить до зниження ємності в 2-3 рази в залежності від електроліту, причому для різного вмісту заліза зміна ємності та енергії відбувається за різними механізмами. Але абсолютні значення ємності та енергії максимальні для зразків з низьким вмістом заліза, що зумовлено

більш прийнятним для інтеркаляції літію фазовим складом та параметрами шпінельної фази.

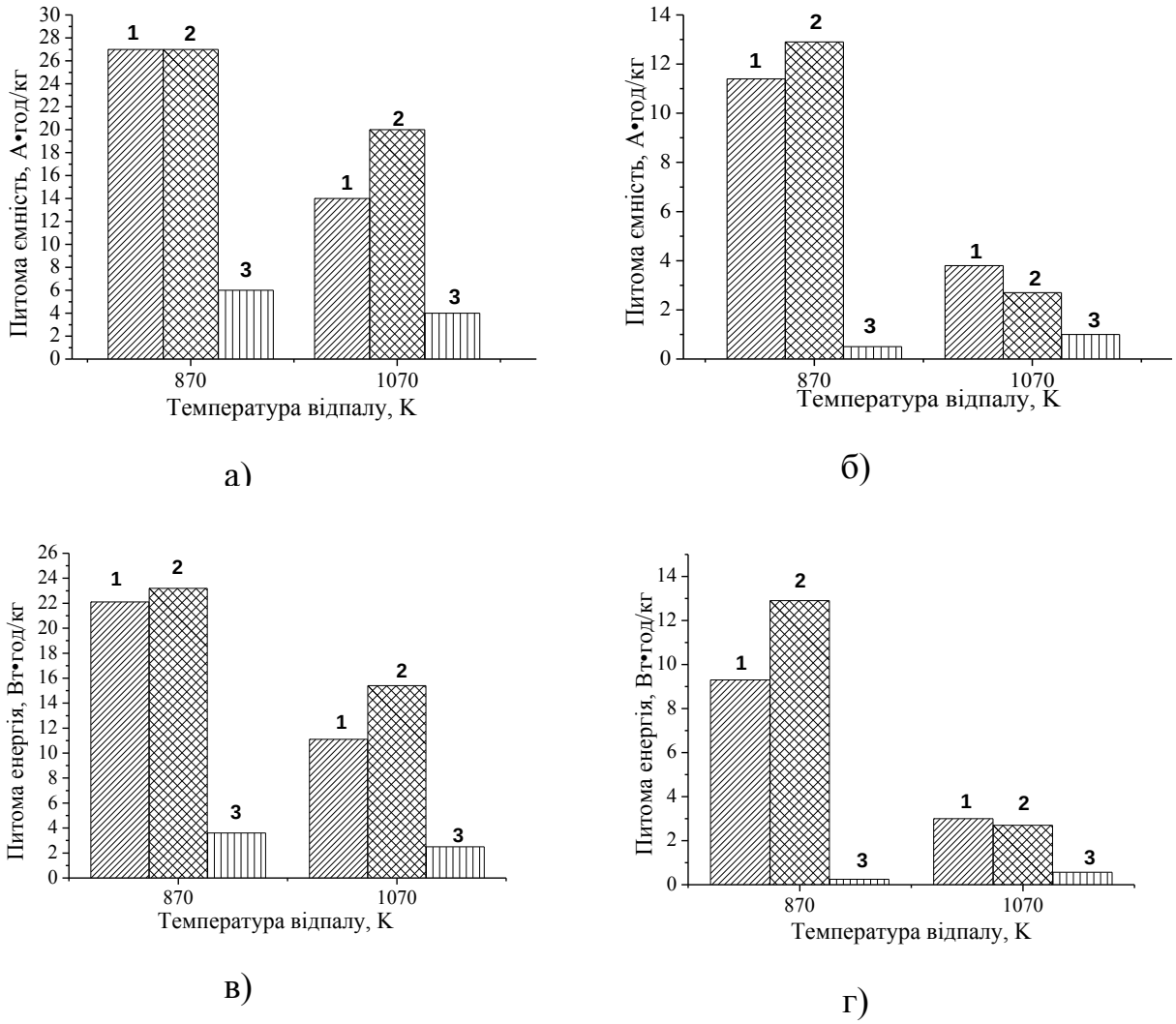


Рис.4.6. Гістограми залежності питомої ємності (а,б) та енергії (в,г) для зразків з різним вмістом заліза при різній температурі відпалу, в різних водних електролітах (1 – Li_2SO_4, 2 – $LiNO_3$, 3 – Li_2CO_3) при pH=8 [x= 0.05 (а,в) x=0.5 (б,г)].

Причиною досягення значень питомої ємності та енергії в розчині карбонату літію є те, що ця літійвмісна сіль слабо розчинна у воді, тому отримати ту ж молярність розчину, що й для інших електролітів, не видається можливим. Розгленемо вплив використаного електроліту на розрядні характеристики комірок на прикладі системи, що з найвищою питомою ємністю – тобто для зразків з найнижчим ступенем заміщення

залізом, які синтезовані при pH=4. Гальваностатичні криві зображені на рис.4.7

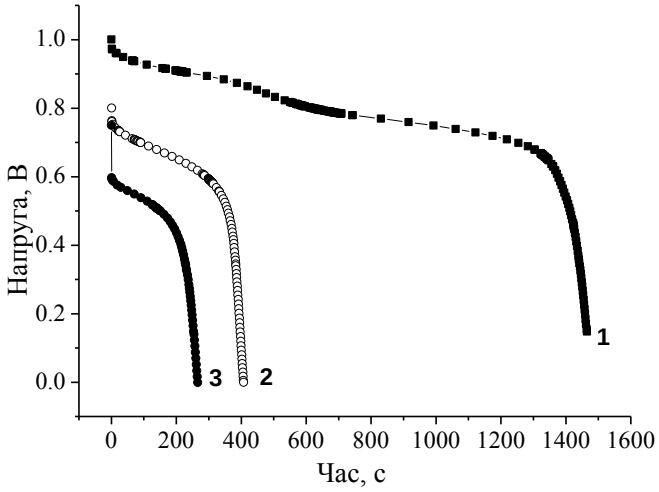


Рис.4.7. Порівняння часу розряду для комірки з робочим електродом $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ в різних електролітах 1 – Li_2SO_4, 2 – $LiNO_3$, 3 – Li_2CO_3.

Крім значно меншого часу розряду електроліти на основі нітрату та карбонату літію забезпечують суттєво нижчу напругу відносно електрода порівняння, що знижує питому енергію таких систем.

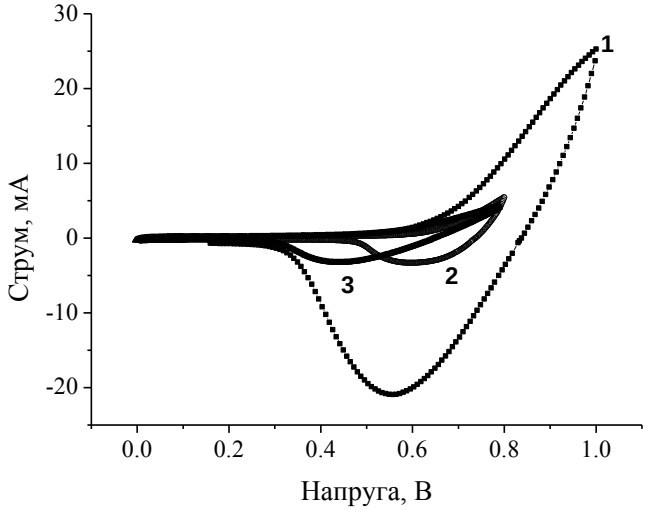


Рис.4.8. Циклічні вольтамперограми, зняті для зразка $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ в різних електролітах 1 – Li_2SO_4, 2 – $LiNO_3$, 3 – Li_2CO_3.

Зафіксовано збільшення внутрішнього опору в цих електролітах, який розраховувався відношенням «стрибка» потенціалу на початку розряду до величини розрядного струму. Циклічні вольтамперограми при розгортці потенціалу зі швидкістю 2 мВ/с представлені на рис.4.8. Зменшення площі між катодною та анодною кривими підтверджує встановлене на основі гальваностатичних експериментів зниження ємності, що підтверджується також малоінтенсивним інтеркаляційним піком для електролітів на основі карбонату та нітрату літію.

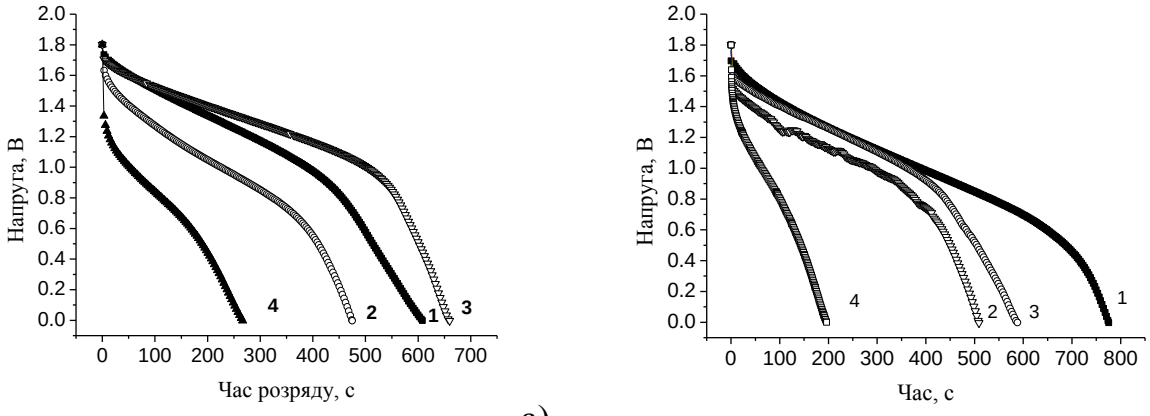
4.2 Електрохімічне тестування гібридних суперконденсаторів гальваностатичним методом та методом ЦВА

Наведена вище апробація синтезованих шпінелевмісних складних оксидів дала можливість проаналізувати вплив умов їх формування, структури, морфологічних особливостей на інтеркаляційну здатність в конкретному електроліті. Проте, важливою є оцінка ємності, енергії та циклостійкості використаних в ролі анода систем Li-Mn-Fe-O в парі з вуглецевим електродом. Для формування катодної композиції використано нанопористий вуглець з оптимізованою морфологією, який показав найкращі питомі характеристики, що було описано в попередньому розділі. Для збереження логіки в поясненні результатів електрохімічних досліджень та для лаконічності представлення отриманих даних для кожного використаного електроліту розрахунок питомих параметрів буде представлено окремо.

Тестування в електроліті на основі літійвмісної солі Li_2SO_4

Розряді криві для зразків з різним вмістом заліза, відпалених при 870 та 1070 К представлені на рис.4.9

Загальною тенденцією є зменшення часу розряду при збільшенні вмісту заліза, крім системи шихтового складу $LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ [138], яка демонструє зростання відносно зразка з ступенем заміщення заліза x=0.2.



а) б)

Рис.4.9. Гальваностатичні криві розряду систем з різною температурою 870К (а) та 1070К (б)синтезу в електроліті Li_2SO_4 [x=0.05 (1) ; x=0.2 (2) ; x=0.5 (3) ; x=1 (4)].

Вплив температури відпалу істотний для зразка з найменшим вмістом заліза, оскільки ємність при відпалі за температури 1070 К зростає приблизно на 20% (табл.4.2).

Таблиця 4. 2.

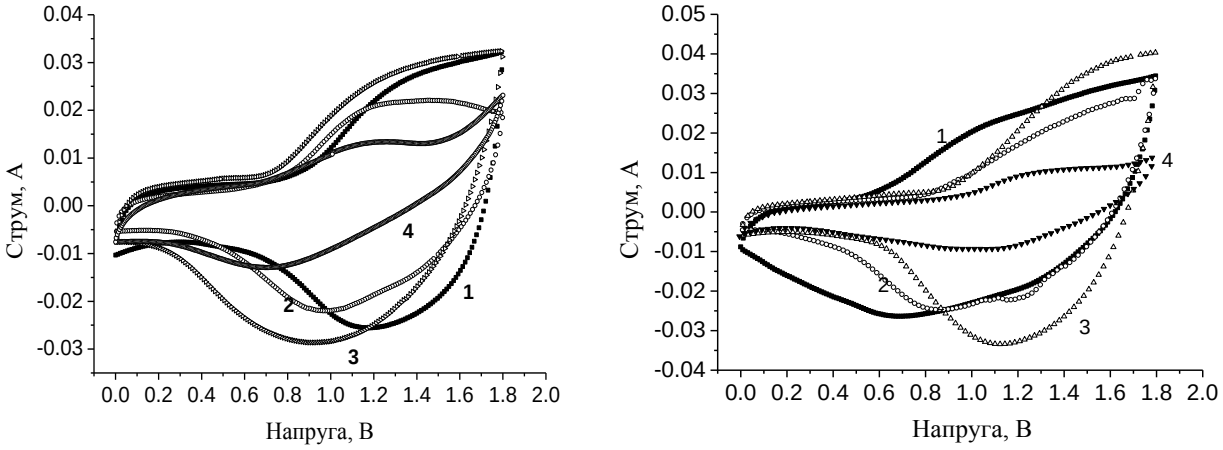
Питомі характеристики ГСК на основі досліджуваних шпінелевмісних систем з різним вмістом заліза у водному розчині електроліту Li_2SO_4.

Анод	S05		S20		S50		S100		S05		S50	
pH	4								8			
Температура відпалу	**870**	**1070**	**870**	**1070**	**870**	**1070**	**870**	**1070**	**870**	**1070**	**870**	**1070**
Питома ємність, мА•год/г	12	15	9	10	11	11	5	4	8	7	8	4
Питома енергія Вт•год/кг	12	14	9	11	13	15	4	3	10	3	11	4
Питома потужність Вт/кг	87	67	70	70	77	83	53	60	83	27	93	80

Дещо вищі значення питомої ємності для конденсаторів на основі відпалених при вищій температурі шпінелевмісних оксидів (pH=4) пояснюються більшою структурною впорядкованістю матеріалу анода та

вищим вмістом шпінельної фази, що виступає інтеркаляційною матрицею для йонів літію [147-149].

Потенціодинамічні криві конденсаторів з анодом, матеріал якого синтезований при різних температурах з pH=4, зображені на рис. 4.10. Всі криві, що відносяться до анодного матеріалу з високими значеннями питомої ємності, характеризуються піком струму в напрямку розряду конденсатора.



а) б)

Рис.4.10. Криві ЦВА, отримані в результаті зйомки конденсаторів з анодом на основі залізовмісних оксидів, синтезованих при 870К (а) та 1070К (б). (ступінь заміщення 1 – x=0.05 ; 2 – x=0.2 ; 3 – x=0.5 ; 4 – x=1).

Крім того, збільшення вмісту заліза в гратці шпінелі приводить до його локалізації в тетрапозиціях, куди інтеркалюється літій на початковому етапі [142]. Враховуючи, що швидкість сканування достатньо велика, наявність заліза в октапозиціях може частково блокувати процеси впровадження літію, що в умовах швидкої зміни потенціалу приводить до «запізнілого» піку при нижчій напрузі. Нижча напруга при малих ступенях заміщення для конденсаторів на основі систем (рис. 4.11), синтезованих при 1070 К пов’язана з насиченням фази шпінелі залізом і змінами в зарядовому балансі октапідгратки внаслідок зниження валентності марагнцю. Чим більше заліза знаходиться в цих позиціях, тим більш розвпорядкованим з

точки зору валентності стає марганець, що і приводить до зміни потенціалу синтезованих матеріалів.

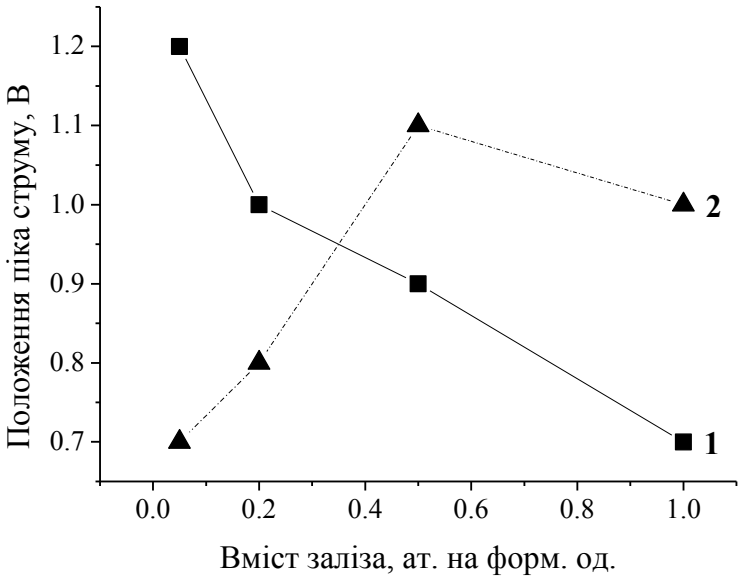


Рис.4.11. Положення піка струму при інтеркаляції в структуру фарадеївського електрода для різного вмісту заліза та температури синтезу (1 – 870К, 2 – 1073К) матеріалу систем Li-Mn-Fe-O.

Для конденсаторних систем, де в ролі анодного матеріалу використано системи, синтезовані з pH=8, зафіксовано зниження ємності при підвищенні температури до 1070 К незалежно від вмісту заліза (рис.4.12). Така зміна ємності добре корелює з вмістом шпінельної фази, який є вищий для температури відпалу 870 К. Для зразка з вищим ступенем заміщення залізом спостерігається розщеплення розрядного піка, подібне до зйомок в трьохелектродній комірці, яке при підвищенні температури відпалу є більш помітним. Це можна пояснити збільшенням вмісту дефектної фази залізо-марганцевого оксиду з низькою енергією активації процесів сорбції літію, що підтверджується наявністю зарядних піків практично в тому ж діапазоні напруг. В цьому випадку можна припустити, що літій осідає на поверхневих структурних дефектах утворених фаз як шпінелі, так і оксиду $MnFeO_3$.

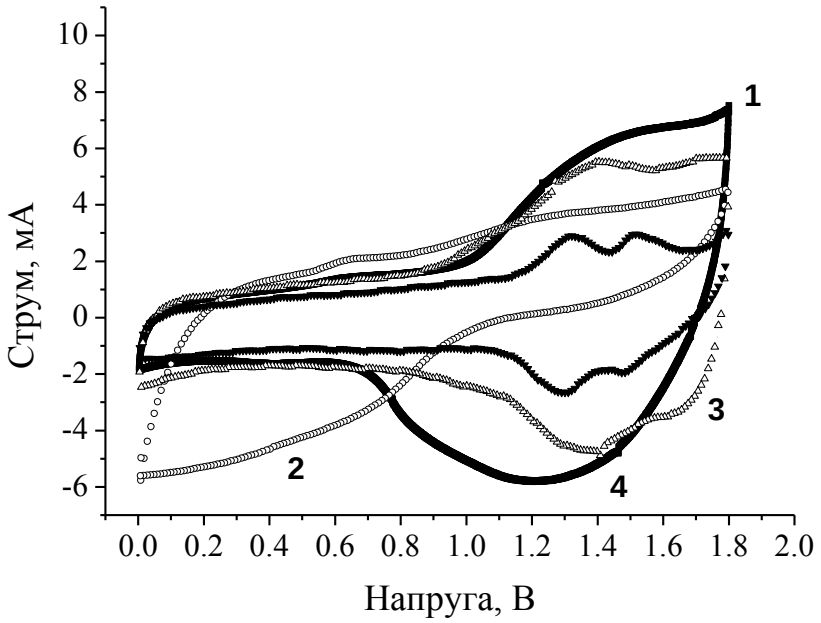


Рис.4.12. Потенціодинамічні криві, зняті для конденсаторів з анодом на основі зразків, синтезованих при pH=8. Ступінь заміщення x=0.05(1,2) x=0.5 (3,4). При температура 870 (1,3) та 1070 (2,4) К.

Отримані суттєво менші значення ємності говорять про те, що ці процеси є мало інтенсивними та не вносять суттєвого вкладу у питомі характеристики конденсаторів на основі досліджуваних систем.

Тестування в електроліті на основі водного розчину нітрату літію

Розрядні криві для всіх конденсаторів з анодом на основі зразків, синтезованих при 870 К представлені на рис.4.13.

Максимальний час розряду зафіксовано для системи з найменшим вмістом заліза, проте профіль напруги має нехарактрний для даних умов зйомки вигляд. Те ж саме можна сказати і про зразок очікуваного хімічного складу $LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$, який в ролі фарадеївського електрода забезпечує робочу напругу на рівні 0.3 В [147]. Такі результати повторювались кілька разів, тому можна говорити про достовірність отриманих даних.

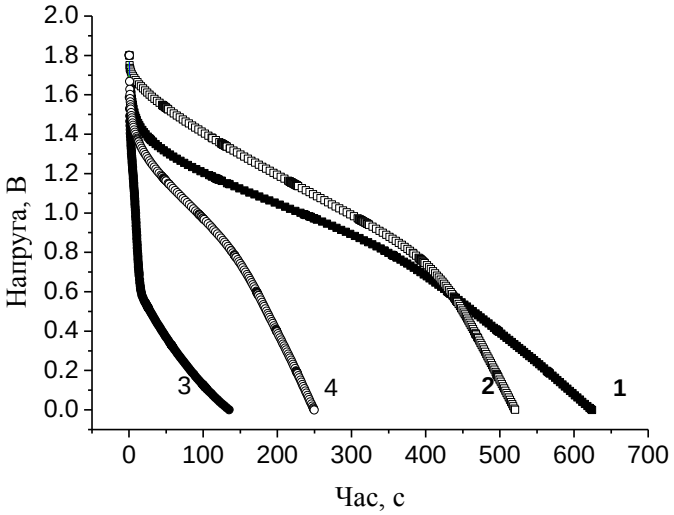


Рис. 4.13. Розрядні криві конденсаторів з анодом на основі зразків, відпалених при 870К при x=0.05 (1) ; x=0.2(2) ; x=0.5(3) ; x=1 (4).

Причинами цього може бути неповна змочуваність зразків такої морфології та складу в даному електроліті і неповна гомогенізація з сажею в процесі формування електродів.

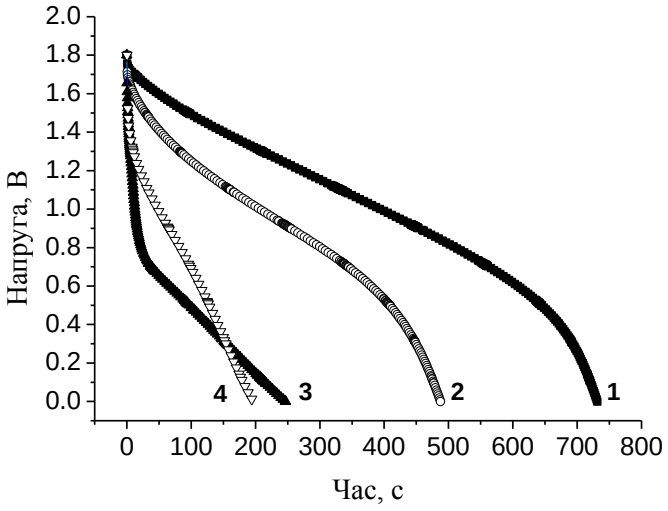
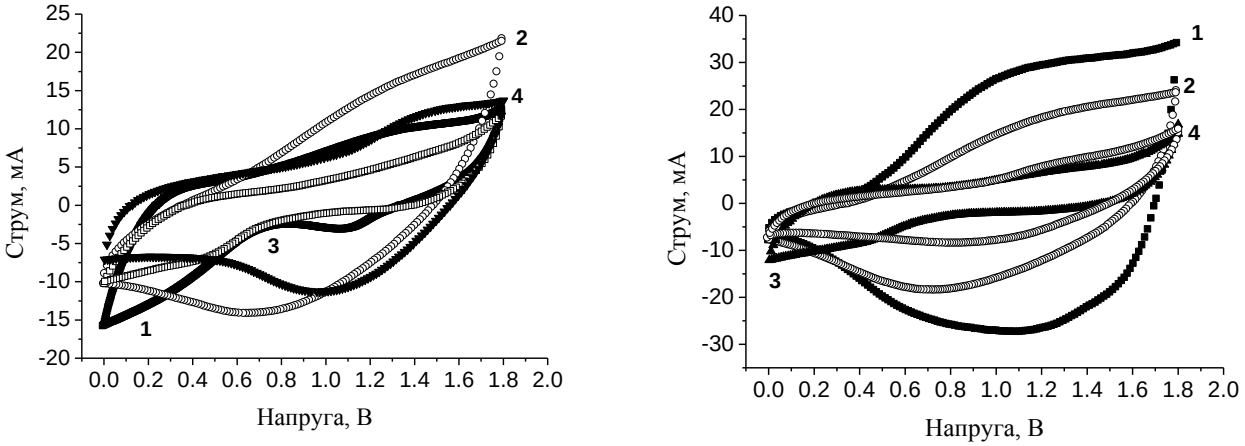


Рис.4.14. Гальваностатичні криві гібридних систем з анодом на основі шпінелевмісних оксидів, синтезованих при 1070К при x=0.05 (1) ; x=0.2(2); x=0.5(3) ; x=1 (4).

При підвищенні температури відпалу показники часу розряду для різного вмісту заліза не відрізняються від тих які, зафіксовані у випадку сульфату літію (рис.4.14).

При цьому зміна часу розряду для зразка зі ступенем заміщення x=0.2 практично відсутня. Циклічні вольтамперограми доповнюють ці результати та свідчать про кореляцію отриманих даних (рис. 4.15).



а) б)

Рис.4.15. Циклічні вольтамперограми комірок з фарадеївським електродом на основі відпалених при 870К (а) та 1070К (б) шпінелевмісних систем при x=0.05(1) ; x=0.2(2) ; x=0.5(3) ; x=1 (4).

Найменшою ємністю з розрядним піком в околі 0.4-0.5 В володіють конденсатори з анодом на основі зразків з ступенем заміщення x= 0.5, що також встановлено гальваностатичним методом. Збільшення температури відпалу приводить до збільшення ємності системи з найменшим вмістом заліза та зменшення ємності для системи з найбільшим вмістом заліза. Це пояснюється не тільки структурними змінами при додатковому відпалі (розширення гратки, збільшення вмісту заліза в гратці шпінелі), а й провідністю шпінелі до і після відпалу.

Для pH=8 підвищення температури відпалу шпінелі погіршує електрохімічні властивості конденсаторів незалежно від вмісту заліза, що пов’язано з фазовим складом цих матеріалів (рис.4.16). Значення ємності практично одинакові для конденсаторів на основі зразків з найменшим вмістом заліза та знаходяться в межах 13-14 А·год/кг (табл.4.3).

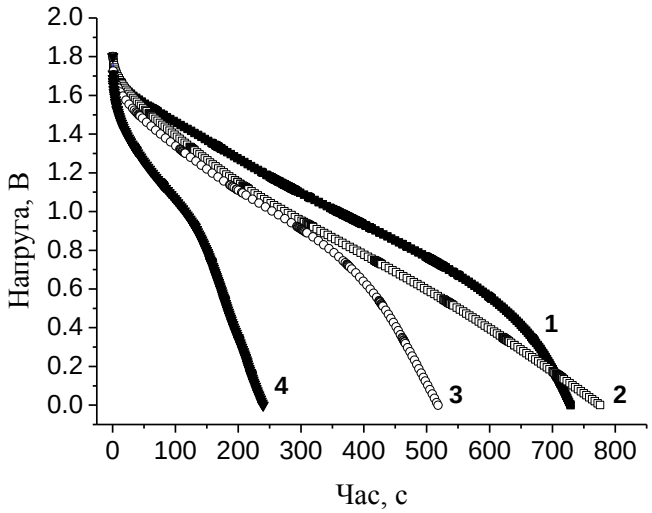


Рис. 4.16. Розрядні криві конденсаторів на основі зразків, синтезованих при pH=8 для температури відпалу 870К (1,3) та 1070К (2,4) [x=0.05 (1,2) та x=0.5 (3,4)].

При цьому на кривих ЦВА фіксуються розділені оборотні піки (рис.4.17), що відповідають за інтеркаляцію літію в фазово неоднорідні області фарадеївського електрода.

Таблиця 4.3.

Питомі характеристики ГСК на основі досліджуваних шпінелевмісних систем з різним вмістом заліза у водному розчині електроліту $LiNO_3$

Анод	S05		S20		S50		S100		S05		S50	
pH	4								8			
Температура відпалу	**870**	**1070**	**870**	**1070**	**870**	**1070**	**870**	**1070**	**870**	**1070**	**870**	**1070**
Питома ємність, мА•год/г	7	14	10	9	3	5	5	4	13	14	10	5
Питома енергія Вт•год/кг	3	14	11	9	1	2	5	2	15	14	11	6
Питома потужність Вт/кг	27	67	73	67	20	27	73	40	73	67	73	80

Зменшення інтенсивності цих піків вказує на збільшення внутрішнього опору конденсаторів за рахунок менш провідного відносно сульфату літію електроліту. Зокрема, в літературі часто зустрічаються дані щодо високого

опору електролітів на основі нітратів металів при певних молярностях їх розчинів. Таким чином, ускладнення використання цього електролітку зумовлені в першу чергу його електричними властивостями, що визначають інтенсивність процесів струмоутворення в даних конденсаторних системах.

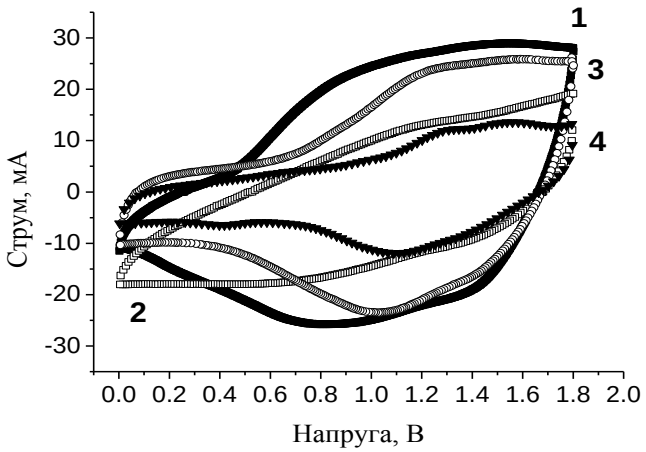


Рис.4.17. Потенціодинамічні криві конденсатора з анодом на основі зразків з pH=8 для температури відпалу 870К (1,3) та 1070К (2,4) [x=0.05 (1,2) та x=0.5 (3,4)].

Використання розчину карбонату літію як електроліту в досліджуваних гібридних системах

У зв'язку з найнижчою серед використаних електролітів розчинністю карбонат літію показує нижчі результати відносно сульфату чи нітрату літію. Як видно з рис.4.18, максимальний час розряду становить 500 секунд, що є на 20% менше, ніж отримані значення для інших двох електролітів.

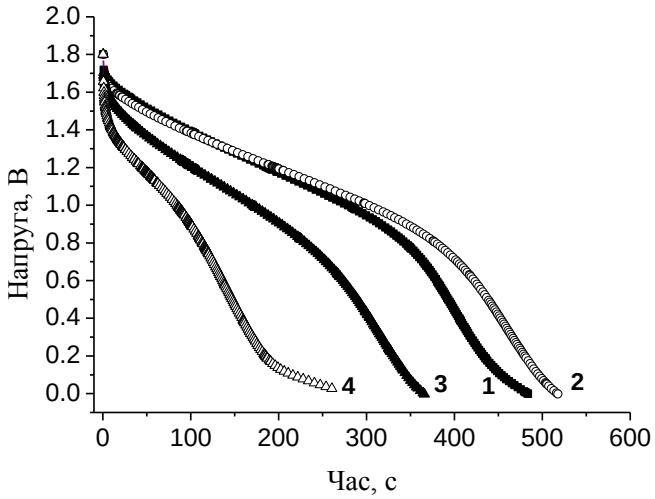


Рис.4.18. Гальваностатичні розрядні криві конденсаторів з анодом на основі зразків загального складу $LiMn_{2-x}Fe_xO_4$ (pH=4). Температура відпалу 870К. [x=0.05 (1) ; x=0.2(2) ; x=0.5(3) ; x=1 (4)].

Показано що, максимальними розрядними характеристиками володіють конденсаторні системи на основі зразків з найменшим вмістом заліза і , як показують дані структурного аналізу, з найвищим вмістом шпінельної фази. При цьому збільшення вмісту заліза до x = 0.5 атома на формульну одиницю приводить до зменшення ємності на 24%, а максимальний вміст заліза приводить до зниження ємності вдвоє відносно максимального значення, зафіксованого для $LiMn_{1.8}Fe_{0.2}O_4$. При цьому профіль напруги при збільшенні вмісту заліза практично не змінюється (за винятком зразка з максимальним вмістом заліза) – спостерігається пологе плато в межах напруги 1.1-1.2 В. При підвищенні температури відпалу до 1070 К максимальна ємність збільшується і час розряду становить близько 650 секунд для конденсатора на основі $LiMn_{1.8}Fe_{0.2}O_4$. Для зразків зі ступенями заміщення x = 0.05 та x = 0.5 атома на формульну одиницю зафіксований той же час розряду, на основі $LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$. Різниця в значеннях ємності та часу розряду, очевидно, зумовлена відмінностями структури, електропровідності та морфології зразків. Зокрема, зафіксоване X–променевим методом руйнування гематиту в зразках, відпалених при вищій температурі, приводить до зростання ємності зразка з x=0.2 (на 10%), що представлено в таб. 4.4.

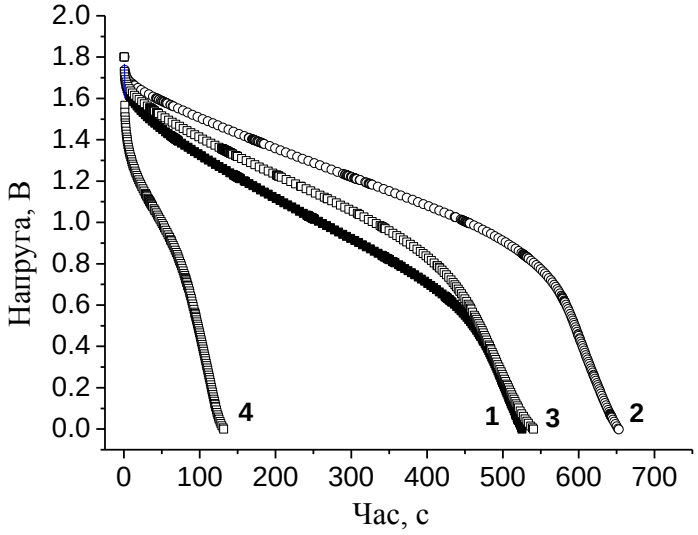


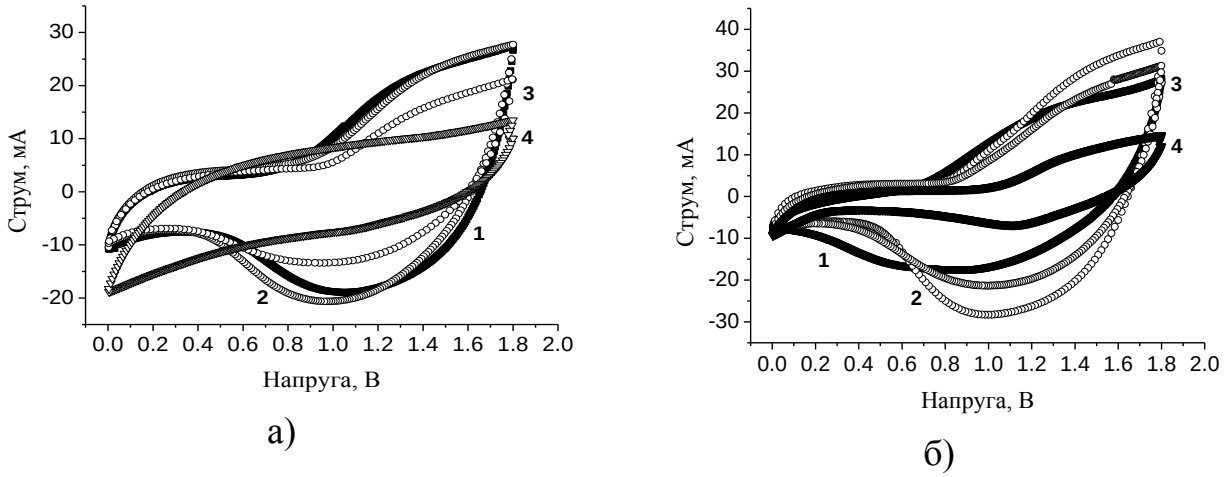
Рис. 4.19. Гальваностатичні розрядні криві конденсаторів з анодом на основі зразків загального складу $LiMn_{2-x}Fe_xO_4$ (pH=4). Температура відпалу 1070К ступінь заміщення x=0.05 (1) ; x=0.2(2) ; x=0.5(3) ; x=1 (4).

Таблиця 4.4.

Питомі характеристики ГСК на основі досліджуваних шпінелевмісних систем з різним вмістом заліза у водному розчині електроліту Li_2CO_3.

Анод	S05		S20		S50		S100		S05		S50	
pH	**4**								**8**			
Температура відпалу	**870**	**1070**	**870**	**1070**	**870**	**1070**	**870**	**1070**	**870**	**1070**	**870**	**1070**
Питома ємність, мА•год/г	9	10	10	12	7	10	5	2	4	6	7	3
Питома енергія Вт•год/кг	4	10	11	12	2	4	5	1	5	6	8	4
Питома потужність Вт/кг	27	67	73	67	20	27	73	40	73	67	73	80

Отримані результати на основі гальваностатичних вимірів підтверджені потенціодинамічними дослідженнями. Зафіксовано інтенсивні інтеркаляційні піки для конденсаторних систем, побудованих на основі фарадеївського електрода з низьким вмістом заліза. Також проявляється суттєва зміна величини пікового, що є вищим для зразків з більшою температурою відпалу. Зокрема, для конденсатора на основі $LiMn_{1.8}Fe_{0.2}O_4$ з температурою відпалу 870 К, максимальний струм для становить 21мА, тоді як для температури 1070 К він досягає 30мА. Це є свідченням більш

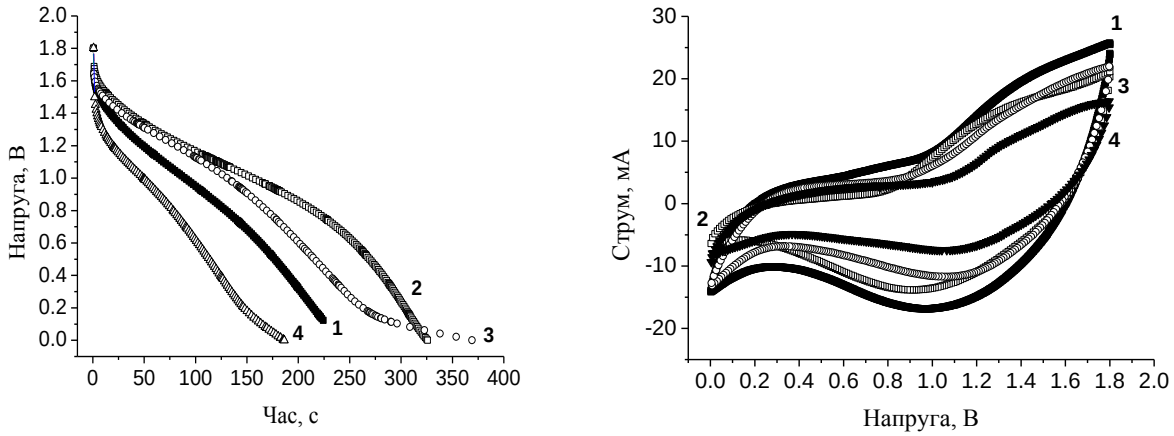


а) б)

Рис.4.20. Потенціодинамічні криві конденсаторів з анодом на основі досліджуваних шпінелевмісних систем відпалених при 870К (а) та 1070К (б) зі ступенем заміщення при x=0.05 (1) ; x=0.2(2) ; x=0.5(3) ; x=1 (4).

інтенсивних процесів впровадження літію, що зумовлено більш досконалою структурою фарадеївського електрода та його вищою провідністю.

Для матеріалів отриманих при pH=8 конденсаторні системи демонструють суттєво нижчі показники як по ємності, так і енергії, що спричинено різним профілем розрядної напруги. Вищі характеристики показує зразок з нижчим вмістом заліза для температури 1070 К (рис.4.21). В загальному для цих зразків є відмінність в розрядних кривих в діапазоні напруг порядку 0-0.3 В. У випадку відпалу системи Li-Mn-Fe-O при вищій температурі напруга швидко спадає і в діапазоні ймовірного процесу інтеркаляції, проте спостерігається більш полога ділянка наприкінці розряду. Враховуючи, що у цьому випадку зафіксовано найбільший «стрибок» потенціалу на початку розряду, тому зниження питомої ємності пов'язане з високим внутрішнам опором конденсатора.



а) б)

Рис.4.21. Розрядні криві конденсаторів на основі систем Li-Mn-Fe-O, синтезованих при pH=8 (а) та криві ЦВА цих систем (б) для температури відпалу 870 К (1,3) та 1070 К (2,4) [x=0.05 (1,2) та x=0.5 (3,4)].

4.3. Розрахунок коефіцієнта дифузії літію в структуру анодного матеріалу в різних електролітах

Враховуючи результати електрохімічного тестування досліджуваних шпінелевмісних систем у різних електролітах вибрано одну систему, яка в комплексі показала оптимальні експлуатаційні параметри (питому енергію,

ємність та потужність) у всіх електролітах. Це зразок з ступенем заміщення залізом x=0.05 та температурою відпалу 1070 К (pH=4). Це дає можливість зосередити увагу на дослідженнях впливу електроліту на характеристики конденсаторних систем, які, в першу чергу, визначаються дифузією літію в структуру фарадеївського електрода. В цьому випадку використання методу гальваностатичного переривчастого титрування є можливим тільки в умовах невисоких значень розрядного чи зарядного струмів, що забезпечує рівноважність дифузійних процесів в умовах невеликих змін концентрації інтеркалянту в матриці «господаря». Тому процеси переривчастого розряду реалізовані імпульсним методом з величинами струмів 1С-3С, що у випадку конденсатора з великою масою електрода можна вважати малоамплітудним методом.

На рис.4.22 представлено криві титрування зразка в розчині сульфату літію при струмах 1С.

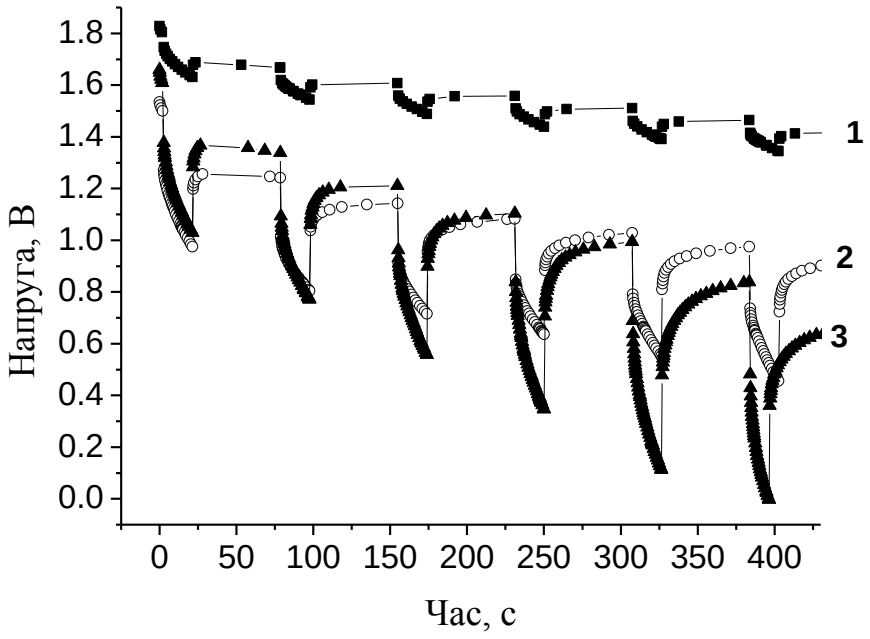
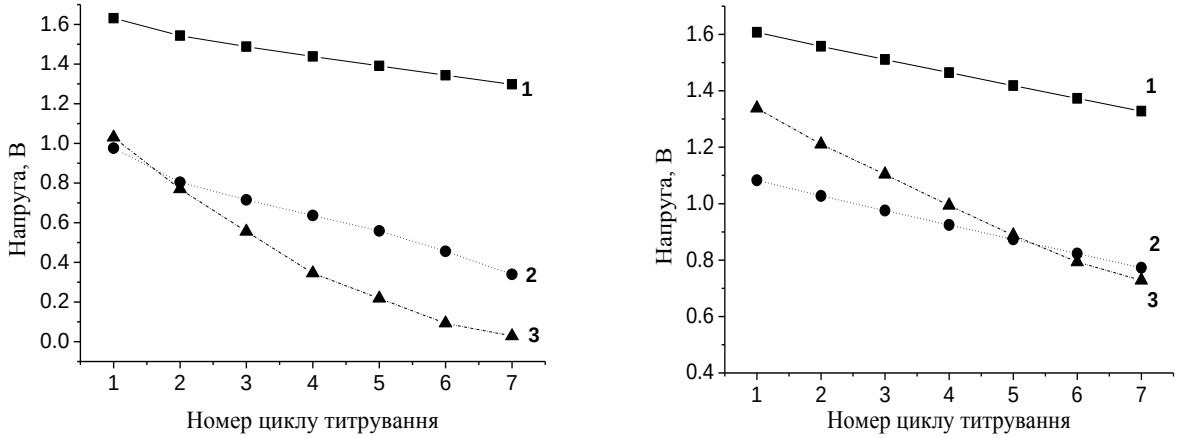


Рис.4.22. Гальваностатичне титрування конденсатора на основі шпінелі $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ в розчині сульфату(1), нітрату (2) та карбонату (3) літію при струмі 1С.

До системи прикладався розрядний струм різної величини протягом фіксованого часу (20с), після чого цей струм було відключено протягом 60с для реалізації процесів релаксації потенціалу.

Найменша зміна напруги конденсатора протягом часу накладання розрядного імпульсу зафіксована для електроліту на основі сульфату літію. Саме для цього електроліту вдалося зняті криві титрування в усьому діапазоні потенціалів навіть при струмах 2С та 3С. Залежність потенціалу після розряду для перших 7 актів титрування в усіх електролітах представлено на рис.4.23. Враховуючи дані щодо тестування зразків у цих електролітах такі зміни в поведінці зумовлені як різницею в опорі електроліту, так і характеристиками процесу впровадження літію в структуру анода. Найвищі значення потенціалу належать конденсаторам з електролітом на основі сульфату літію.



а) б)

Рис.4.23. Зміна потенціалу після накладання розрядного імпульсу (а) та після релаксації (б) для різних електролітів 1 – Li_2SO_4, 2 – $LiNO_3$, 3 – Li_2CO_3.

При подальшому циклюванні напруга після розрядного імпульсу найстрімкіше спадає для конденсаторів з карбонатом літію в ролі електроліту, а для двох інших літійвмісних солей спадає монотонно та практично з однаковою швидкістю (рис.4.23 а). Проте, зміни потенціалу після релаксації є більш монотонними і менш істотними. Більш стрімке

падіння потенціалу після розрядних півциклів титрування пов'язане також з невисокою рухливістю великих за розмірами аніонних комплексів електроліту (SO_4^{2-}, NO_3^- чи CO_3^{2-}), що утворились внаслідок його дисоціації. Оскільки вони також беруть участь в струмотворчій реакції, шляхом формування ПЕШ на поверхні вуглецю, інтенсивність цього процесу також визначає спад напруги при розряді конденсатора. В той же час, менше за значенням та більш монотонне зменшення потенціалу після релаксації говорить про те, що на його відновлення електроліт та катод впливає меншою мірою і основний вклад вносять саме процеси компенсації заряду на межі електроліт – фарадеївський електрод.

В ідеальному випадку варто було спостерігати релаксацію протягом тривалого часу, проте публікації, що описують застосування цього методу до літієвих акумуляторів та їх інтеркаляційних електродів, вказують на те, що можна розрахувати кінцевий релаксований потенціал при відносно невеликому часі його відновлення після розряду. Зокрема, один з цих методів передбачає лінеаризацію отриманих квазірівноважних залежностей U(t) в інших координатах, зокрема $U(1/t^{0.5})$. Екстраполювавши цю залежність лінійною функцією можна визначити потенціал, який встановиться в системі в граничному випадку при $t\to\infty$ спостереження. Саме для цих значень потенціалу розрахований коефіцієнт дифузії.

Розраховані значення коефіцієнта дифузії для всіх електролітів в залежності від напруги конденсатора представлені на рис.4.24. Значення коефіцієнта дифузії знаходяться в межах 10^{-9} – 10^{-10} $см^2/с$ і є найвищим для конденсатора з електролітом на основі сульфату літію. Варто зауважити, що розрахунок параметра D проводився в діапазоні напруг, при якому відсутній різкий спад потенціалу в процесі розряду, оскільки ці ділянки відносяться до процесів інтеркаляції літію. При нижчих потенціалах дифузія переходить в процеси сорбції йонів літію поверхнею анодної композиції, завдяки чому відбувається стрімке падіння потенціалу та його більш істотне відновлення під час релаксації.

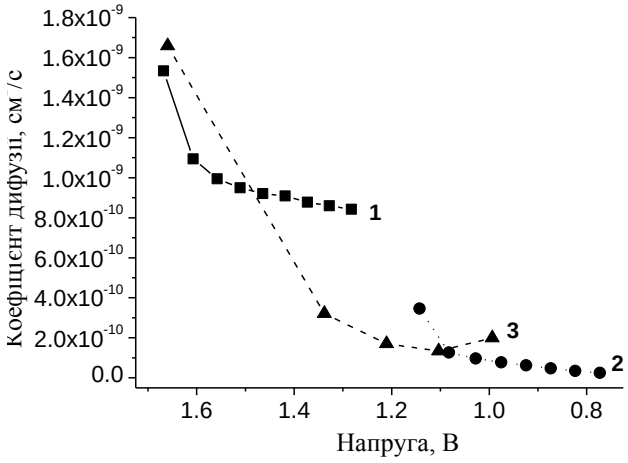


Рис.4.24. Залежність коефіцієнта дифузії від напруги конденсатора для різних літівмісних електролітів 1 – Li_2SO_4, 2 – $LiNO_3$, 3 – Li_2CO_3 при струмі 1С.

Це вказує на невисокі значення енергії зв'язку даних йонів з поверхневими позиціями анодного матеріалу та зумовлює такі суттєві коливання напруги конденсатора. Досліджено залежність коефіцієнта дифузії від величини струму, що прикладався до конденсатора в момент імпульсу розряду. Криві титрування для конденсатора з електролітом на основі сульфату літію представлено на рис.4.25

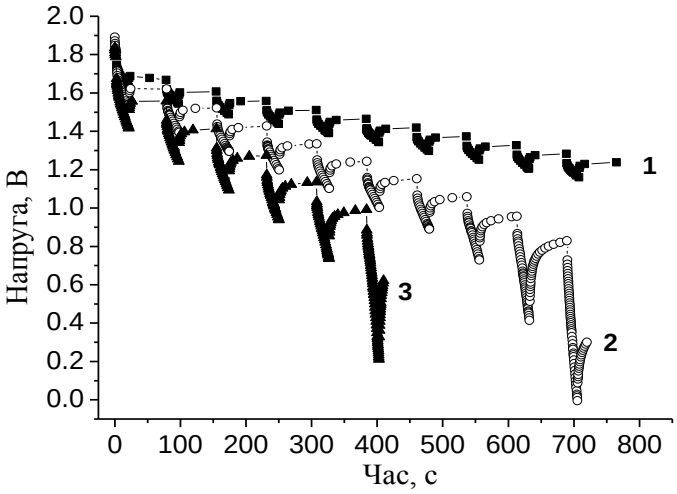


Рис. 4.25. Криві гальваностатичного переривчастого титрування конденсатора на основі шпінелі $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ в розчині сульфату літію, при температурі відпалу 1070 К (pH 4). Для струму 1С (1), 2С (2), 3С (3).

Збільшення розрядного струму приводить до більш стрімкого падіння напруги на кожному з розрядних пів циклів. На основі отриманої залежності напруги від часу для кожного зі струмів розряду можна стверджувати , що незалежно від його величини процес літієвої інтеркаляції відбувається в діапазоні напруг 1.5-1 В, що підтверджено гальваностатичними дослідженнями та положеннями піків струму в методі ЦВА. Залежність розрахованих значень коефіцієнта дифузії літію від величини струму розрядного імпульсу представлені на рис.4.26.

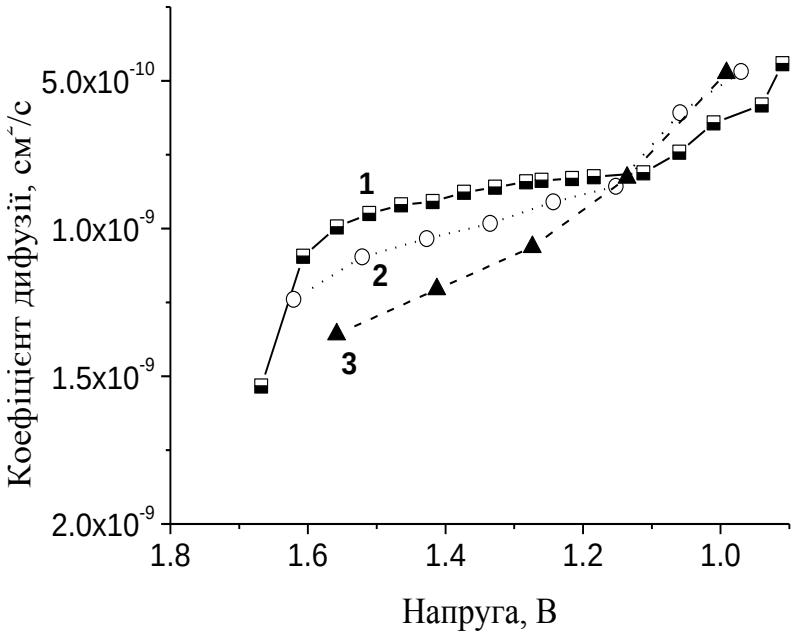


Рис.4.26. Залежність коефіцієнта дифузії від напруги конденсатора для різних розрядних струмів 1С (1), 2С (2), 3С (3) у водному розчині електроліту Li_2SO_4.

Детальний аналіз вказаної залежності, при найнижчому струмі вказує на те, що коефіцієнт дифузії різко спадає на протязі першого циклу розряду та релаксації. Можна вважати, що процеси, що відбуваються на початковому етапі розряду повязані з поляризацією конденсатора та заповнення при цьому поверхневих дефектів та морфологічних неоднорідностей фарадеївського електрода. Як відомо, енергія активації цих процесів є достатньо низькою, що зумовило такі високі значення коефіцієнта дифузії. Стабілізація дифузійних процесів спостерігається на рівні 10^{-9} $см^2/с$ і повязана з

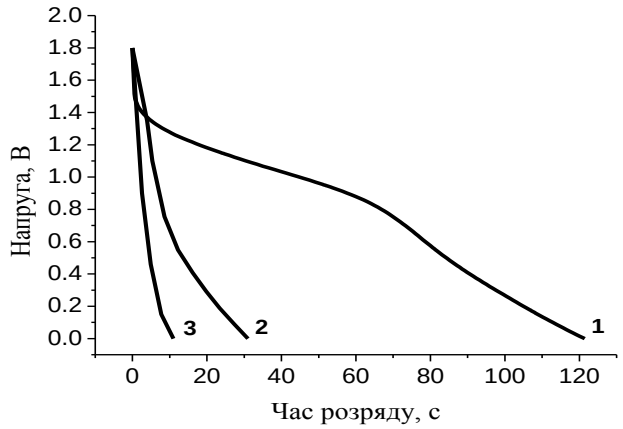
процесами інтеркаляції літію до напруги порядку 1В. Далі відбувається зменшення коефіцієнта дифузії, що зумовлено ускладненням процесу впровадження літію в приповерхневі шари анода внаслідок блокування каналів літієвої провідності в цих областях. При збільшенні розрядного струму залежність є більш монотонною і менше помітна різниця в механізмах впровадження літію. Проте, зафіксована відмінність є несуттєвою і значення коефіцієнта дифузії знаходяться в межах одного порядку навіть при збільшенні струму в 3 рази.

4.4 Встановлення механізмів накопичення заряду в гібридних системах на основі досліджуваних електродних матеріалів в умовах високих заряд / розрядних струмів

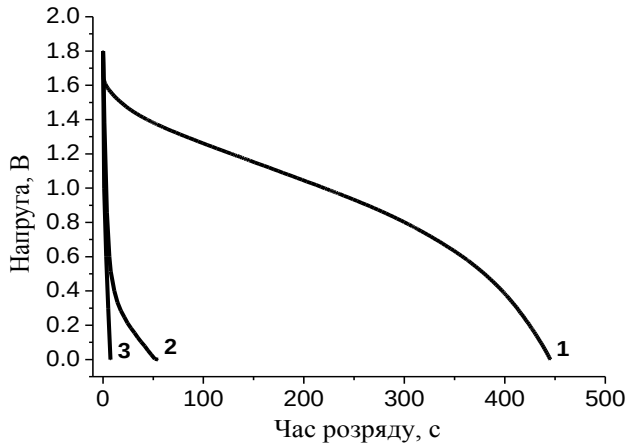
Основною перевагою гібридних електрохімічних систем перед літієвими акумуляторами є їх висока потужність. Тому принципово важливо встановити поведінку досліджуваних матеріалів в режимі швидкого розряду та проаналізувати чинники, які впливають на стабільність досягнутих питомих характеристик. Для цього проведені гальваностатичні дослідження та описані зміни провідності конденсаторних систем в процесі циклювання при різних струмах. В ролі основи активного матеріалу фарадеївського електрода для досліджень вибрано систему, яка показала найкращі результати при попередніх тестуваннях – зразок зі ступенем заміщення x=0.05, синтезований за температури 1070 К та з рівнем pH=4. В ролі електроліту використані розчини солей літієвого сульфату та нітрату. Результати, отримані при використанні електроліту на основі Li_2CO_3 не представлені, оскільки досягнуті значення ємності при великих струмах розряду є на порядки нижчими, ніж для інших електролітів за рахунок низької молярності цього водного розчину.

На рис.4.27 представлені розрядні криві конденсаторів, отримані при струмах 1С, 10С та 20С для шпінелі $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ в різних електролітах.

Збільшення струму в 10 разів приводить до зменшення часу розряду в 5 разів для сульфату літію та у 9 разів для нітрату літію. При цьому за умов розрядного струму 1С розряд для системи з електролітом на основі нітрату літію триває в 4 рази довше, ніж для сульфату літію. При струмі 1С спостерігається горизонтальне плато в діапазоні напруг 1.3-1В для сульфату літію і це плато є більш виражене ніж для розчину $LiNO_3$.



а)

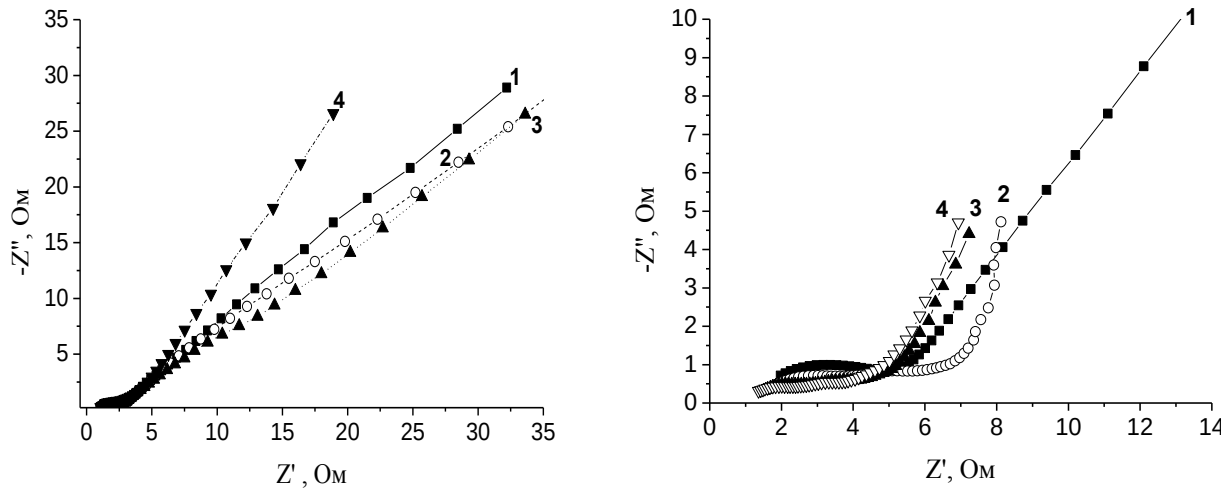


б)

Рис.4.27. Розрядні криві конденсаторів на основі досліджуваних шпінелевмісних систем в різних електролітах: Li_2SO_4 (а), $LiNO_3$ (б) при різних струмах 1С (1), 10С (2), 20С (3).

При збільшенні струму профіль зміни напруги змінюється і зникає горизонтальна ділянка, яка відповідає за окисно-відновні процеси на поверхні електродів та в їх об’ємі.Таке суттєве зменшення часу розряду для розчину нітрату літію можна пояснити на основі властивостей електроліту, який визначає йонну провідність в умовах швидких поляризаційних та дифузійних процесів. Для дослідження впливу цього фактору, а також для оцінки змін електрофізичних властивостей сформованих конденсаторних систем проводились імпедансні дослідження в процесі їх тривалого циклювання при різних струмах. Імпедансні спектри у широкому діапазоні частот дають інформацію про утворення чи руйнування потенціальних

барєрів внаслідок формування ПЕШ на поверхні електродів, а також дозволяють проаналізувати зміни дифузійних процесів під час циклювання конденсаторів. На рис. 4.28 представлені імпедансні спектри, отримані під час циклювання конденсатора при струмі 10С (перші 200 циклів) для двох електролітів. Отримані частотні залежності комплексного опору відрізняються для двох електролітів і у високочастотній області (для розчину нітрату літію зафіксована більша кількість півкіл, що відповідають за потенціальні бар'єри, пов'язані з перехідними шарами та формуванням ПЕШ), так і в діапазоні низьких частот (на відміну від сульфату літію у випадку розчину $LiNO_3$ кут нахилу низькочастотної вітки відхиляється від дифузійного, який має бути рівним 45^o). До розряду форма імпедансного спектру, нахил низькочастотної вітки та величини активного і реактивного опорів є практично одинаковими, що дає підставу говорити про різні механізми поляризації електродів вже в процесі розряду конденсатора.



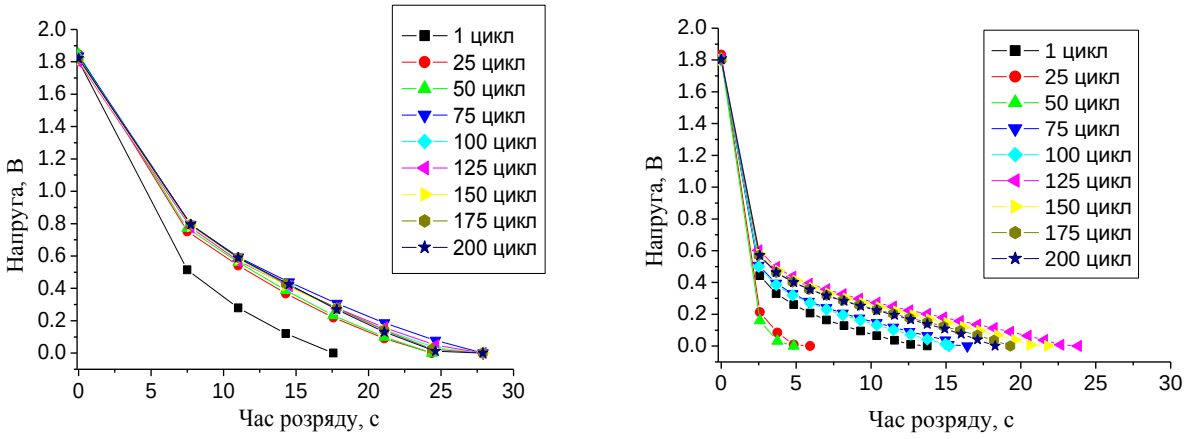
а) б)

Рис.4.28. Імпедансні спектри в процесі розряду конденсатора в різних електролітах: Li_2SO_4 (а), $LiNO_3$ (б) : до розряду (1), після 50 циклів (2), після 200 циклів (3), після 500 циклів (4).

Це помітно і по результатах гальваностатичного розряду конденсаторів, сформованих з використанням цих електролітів (рис. 4.29) протягом перших 200 циклів (струм розряду рівний 10С). У випадку розчину

солі сульфату літію (рис.4.29 а) досягнення максимальних значень ємності та їх стабілізація наступає практично після першого ж циклу заряд / розряду. При цьому «стрибок» потенціалу, зумовлений внутрішнім опором системи, на першому циклі є найбільшим, а потім спадає (приблизно на 30%) і стабілізується протягом всього процесу циклювання. Така поведінка на першому циклі, очевидно, пов'язана з підвищенням опору електроліту внаслідок зменшення концентрації носіїв заряду.

Для розчину нітрату літію зафіксовано збільшення опору на 25 та 50-му циклах з наступним його зменшенням та поступовою стабілізацією (рис. 4.29б).



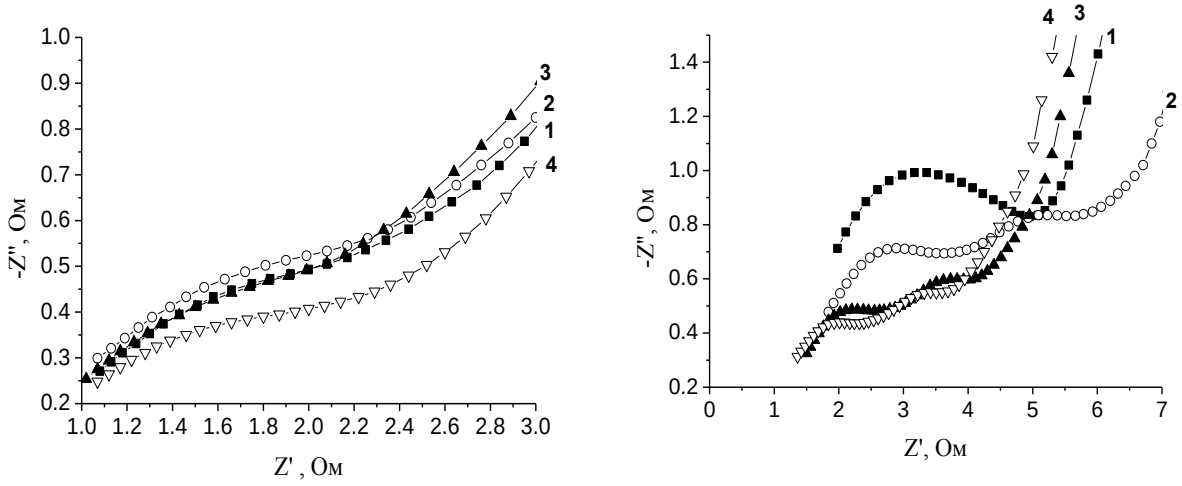
а) б)

Рис.4.29. Розрядні криві конденсатора на основі $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ у різних електролітах протягом перших 200 циклів (Li_2SO_4 - а), ($LiNO_3$ - б), при струмі 10С.

Для з'ясування причин такої поведінки електричних властивостей конденсаторних систем в процесі циклювання та для більш коректного підбору елементів еквівалентної схеми, що моделюють отримані діаграми Найквіста, розглянемо детальніше область високих частот цих спектрів.

Для конденсатора з електролітом на основі сульфату літію високочастотне коло є менш вираженим і характеризується меншими значеннями опорів, в той час коли для нітрату літію навіть у випадку

нецикльованого конденсатора півколо є більш помітним і воно розділяється в процесі циклювання.



а) б)

Рис.4.30. Область високих частот імпедансних годографів, знятих в процесі розряду для конденсаторів з електролітами Li_2SO_4 – а та $LiNO_3$ – б. [до розряду (1), після 50 циклів (2), після 200 циклів (3), після 500 циклів (4)].

Класичний варіант моделювання отриманих імпедансних спектрів передбачає вибір елементів електричної еквівалентної схеми, що повністю описують процеси в елементі і одночасно з якомога меншим середньоквадратичним відхиленням співпадають з отриманими експериментальними годографами. Зокрема, враховуються дифузійні процеси, за які відповідає елемент Варбурга, а також недифузійні частотно-залежні процеси, що проявляються у вигляді формування подвійних електричних шарів. Схема, що використана для моделювання імпедансних годографів для конденсатора з електролітом на основі сульфату літію складається з омічного опору та трьох послідовних ланок (рис. 4.31),

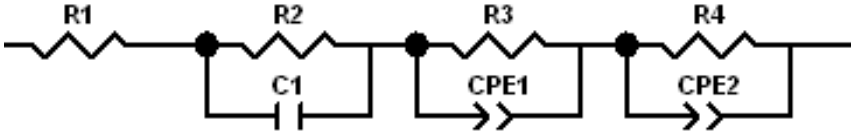


Рис. 4.31 Електрична еквівалентна схема, використана для моделювання імпедансних спектрів конденсаторів в процесі розряду

кожна з яких описує різні фізичні процеси на поверні та в об'ємі електродів. Опір R_1 пов'язаний виключно з технічнимим особливостями зйомки і ніяким чином не стосується струомутворюючих процесів, що відбуваються на електродах. Це зокрема, опір електричних струмовідводів та елементів комутації спектрометра та конденсаторної системи. Наступні ланки, що являють собою паралельні комбінації опору та ємності чи елемента постійного зсуву фази, відповідають за процеси утворення ПЕШ та впровадження літію в структуру фарадеївського електрода. Розглянемо детальніше їх зміни в процесі циклювання. Опір R_1 знаходиться в межах 0.5-1 Ом (табл. 4.5) та не демонструє вираженої залежності від номера циклу, при якому знятий імпеданс конденсатора, що підтверджує приписаний цьому елекменту фізичний зміст.

Таблиця 4.5

Значення елементів електричної еквівалентної схеми імпедансу суперконденсатора, зняті в різних електролітах та при різній кількості циклів роботи конденсатора

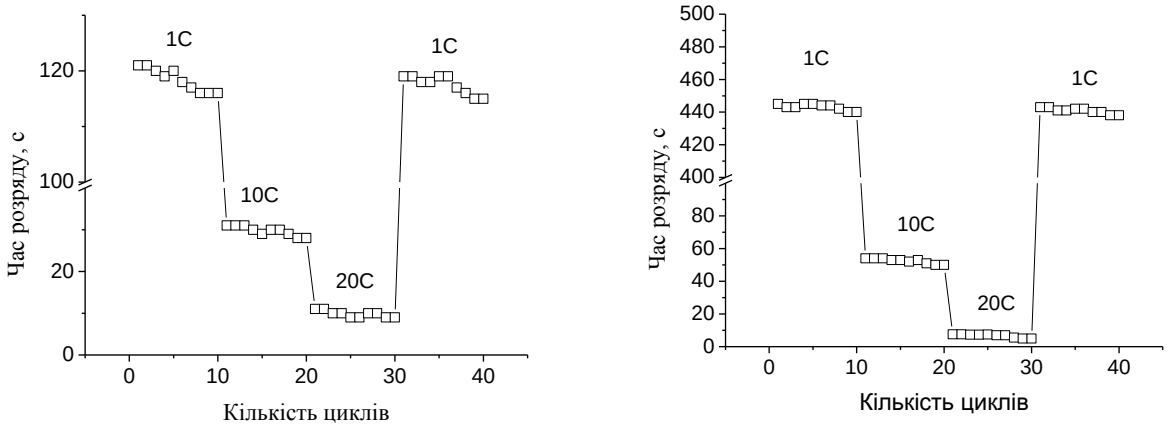
Умови зйомки (кількість циклів роботи)		R_1, Ом	R_2, Ом	С, мФ	R_3, Ом	CPE_1-P	CPE_1-T	R_4, Ом	CPE_2-P	CPE_2-T
Li_2SO_4	0	0.65	1.52	0.97	60	0.12	0.55	2.14	0.013	0.43
	50	0.51	1.54	0.61	33	0.07	0.61	2.77	0.016	0.47
	200	0.53	1.49	0.62	32	0.13	0.60	3.07	0.019	0.48
	500	0.57	1.32	0.64	30	0.19	0.59	2.78	0.023	0.46
$LiNO_3$	0	0.59	1.76	0.27	46	0.09	0.62	4.33	0.0012	0.52
	50	0.61	1.81	0.16	24	0.05	0.59	4.75	0.0021	0.49
	200	0.56	1.83	0.15	21	0.11	0.58	4.32	0.0024	0.51
	500	0.81	1.82	0.16	19	0.15	0.6	4.13	0.0025	0.49

Наступна ланка з паралельним з'єднанням опору та ємності описує процеси формування ПЕШ на межі електроліту та електродів. З врахуванням

того, що процеси на поверхні більшою мірою характерні для поляризованого вуглецевого електрода, основний вклад в значення елементів ЕЕС вносять саме ПЕШ на поверхні катода. При подібних значеннях опору значення ємності в 3-4 рази нижчі для електроліту на основі нітрату літію.Останні дві ланки відповідають за процеси йонного характеру та описують процеси дифузії в електроліті (ланка $R_4||CPE_2$) та в структурі фарадеївського елеткрода (ланка $R_3||CPE_1$). Протягом циклювання значення CPE_2-T практично не змінюється для обох електролітів та знаходиться в межах 0.5, що вказує на дифузійний характер елемента CPE_2. Проте, відрізняються значення опору цього процесу для різних електролітів (для сульфату літію його значення нижчі майже у 2 рази), а також значення елемента CPE_2-P, які є нижчими для нітрату літію на порядок. Це може вказувати на більш повільну дисоціацію електроліту на основі $LiNO_3$, наслідком чого є менша концентрація носіїв заряду. Ланка $R_3||CPE_1$ описує процеси дифузії літію в структуру систем Li-Mn-Fe-O. Значення елемента CPE_2-P знаходиться в межах 0.5-0.6 , що узгоджується з дифузійним характером перенесення заряду в структурі фарадеївського електрода. Ємність цього процесу є нижчою для нітрату літію, що зумовлено меншою кількістю дифундуючих йонів. Це впливає і на опір цього процесу, який є нижчим для цього ж електроліту.

Для оцінки здатності працювати в умовах високих навантажень протягом великої кількості циклів, а також можливості відновлення питомих значень після великих навантажень проводилось циклювання конденсаторів в умовах раптової зміни прикладеного струму. На рис. 4.32 представлено така розрядна залежність для обох електролітів. При збільшенні струму в 10 разів зменшується час розряду для конденсаторів з двома електролітами, проте зменшення для сульфату літію приблизно в 4 рази, а для нітрату літію в 8-9 разів. Оскільки технологія формування конденсаторів, маси електродів та молярність електроліту були однакові, така відмінність повязана з більшим опором нітрату літію за рахунок меншої концентрації йонів. Час

розряду близько 440с для струму 1С (електроліт на основі нітрату літію) є вищим в 4 рази, ніж для сульфату літію. Це може свідчити про можливість створення систем з високою ємністю та достатньо високою потужністю.



а) б)

Рис. 4.32 Циклювання конденсаторів в сульфаті літію (а) та нітраті літію (б) в умовах поступового збільшення струму

В той час коли конденсатор з сульфатом літію в ролі електроліту здатний краще зберігати ємність за умови високої потужності, і навіть при струмі величиною 30С розряджатись протягом 10с. При цьому, після 10 циклів роботи з робочим струмом 30С подальший розряд при струмі 1С показує значення часу розряду, що тільки на 3% менший ніж на початку циклювання. Це говорить про стабільність структури фарадеївського електрода навіть за умови інтенсивної інтеркаляції літію, що пов’язано з високими значеннями коефіцієнта дифузії.

Для більш наочного представлення потенційної можливості використання матеріалів на основі систем Li-Mn-Fe-O в ролі електродів для промислових конденсаторів, отримані значення ємності, енергії та потужності для наших конденсаторних систем можна представити на діаграмі Рагоне (рис. 4.33). Таке представлення дасть можливість порівняти отримані значення питомих експлуатаційних характеристик ГСК на основі

досліджуваних матеріалів з показниками роботи промислово реалізованих електрохімічних систем.

Таким чином, в конденсаторах на основі досліджуваних шпінелевмісних систем та активованого вуглецю в ролі поляризованого електрода можна реалізувати та утримувати протягом тривалого циклювання значення енергії, тобто їх можна віднести до конденсаторів високої енергії, що здатні працювати в умовах достатньо високої потужності.

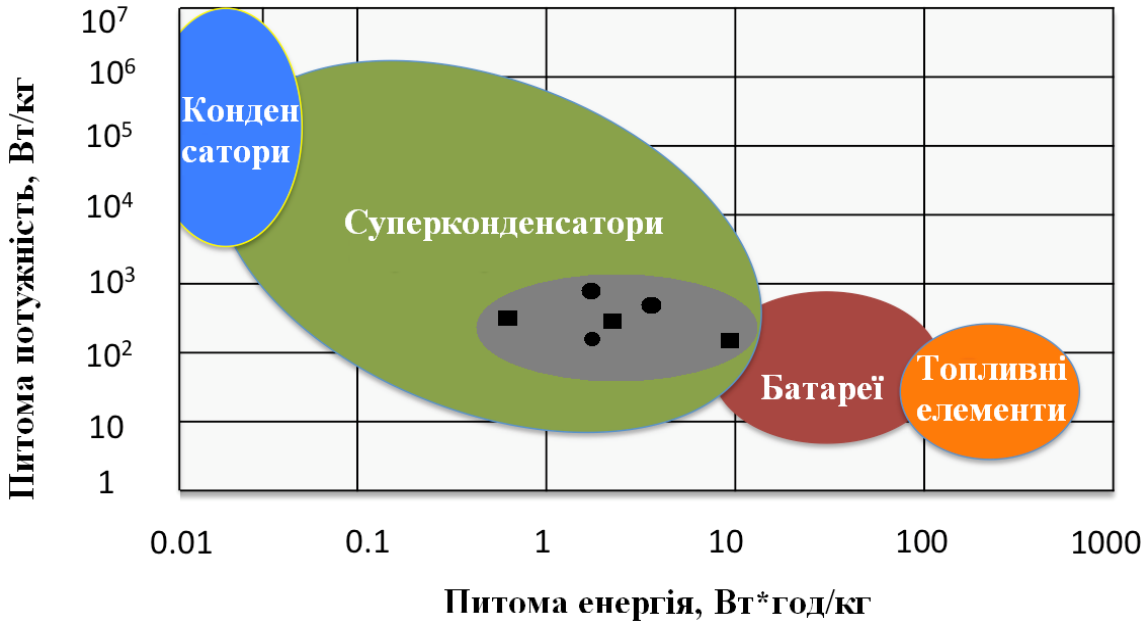


Рис. 4.33 Діаграма Рагоне та позначення на ній області, що відповідає досліджуваним конденсаторним системам (квадратики – в електроліті $LiNO_3$, кружечки – Li_2SO_4)

Для отримання ще вищих значень потужності за умови стабільності питомої енергії необхідно продовжувати розробки в напрямку формування композитів на основі чистих шпінельних матеріалів з провідними аморфними чи кристалічними матрицями, що дозволить підвищити дифузійні параметри фарадеївського електрода.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ IV

1. З’ясовано інтеркаляційну здатність досліджуваних шпінелевмісних систем Li-Mn-Fe-O в різних електролітах на основі гальваностатичних та потенціодинамічних досліджень. Встановлено, що максимальна робоча напруга таких комірок становить 1 В, при цьому забезпечується максимальна ємність на рівні 50 А·год/кг. Доведено, що відпал при температурі 1070 К приводить до збільшення ємності для зразків отриманих при pH=4, оскільки при цьому зростає вміст шпінельної фази.

2. Показано, що для конденсаторних систем з вуглецевим катодом в електроліті на основі сульфату літію максимальна розрядна ємність становить 15 А·год/кг.

3. Встановлено, що величина коефіцієнта дифузії літію в структуру шпінельної системи зі співвідношенням Fe:Mn=1:20 є стабільними в дівапазоні інтеркаляції літію і знаходяться в межах 10^{-9}–10^{-10}см^2/с. Встановлено, що навіть при зміні величини імпульсу струму до 20С розраховані значення коефіцієнта дифузії літію знаходяться в межах одного порядку.

4. На основі імпедансних досліджень конденсаторних систем в процесі розряду встановлено, що істотний вклад в збереження досягнутих значень ємності вносить провідність електроліту. Зокрема, для сульфату літію отримано нижчі значення елементів еквівалентної схеми, що моделюють опір перенесення заряду в електроліті ніж для нітрату літію. Це приводить до менших втрат ємності при збільшенні струму розрядо до 20С.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Аналіз впливу умов синтезу на структуру, морфологію, електрофізичні та електрохімічні властивості нанопористого вуглецю та складних літійованих залізовмісних оксидів марганцю в ролі електродних матеріалів гібридного суперконденсатора дають підстави зробити наступні загальні висновки:

1.Показано, що додаткова термічна активація карбонізованого вуглецевого матеріалу дозволяє збільшити його пористість та оптимізувати морфологію для випадку використання таких матеріалів як електродів гібридних суперконденсаторів. Розраховані значення питомої ємності є максимальними для симетричного конденсатора на основі вуглецю, карбонізованого за температури 970 К, що пов’язано з оптимальним розподілом пор за розмірами та найнижчим внутрішнім опором конденсатора, і становлять180 Ф/г.

2. Вперше встановлено, що незалежно від ступеня заміщення залізом та умов синтезу всі системи Li-Mn-Fe-O містять фазу шпінелі, причому зразки, сформовані при pH=4 при відпалі за температури 1070 К є виключно однофазними при низьких дозах заміщення залізом. Підвищення рівня pH приводить до створення матеріалів з побічною фазою – залізо-марганцевим оксидом, яка не руйнується при додатковому відпалі.

3. Показано, що морфологія шпінелевмісних матеріалів визначається температурою відпалу та рівнем pH реакційного середовища. За температури відпалу 870 К формуються частинки розмірами близько 40 нм, які утворюють агломерати мікронних розмірів. Підвищення температури відпалу сприяє збільшенню розмірів частинок та їх агломератів для pH=4, в той час як для pH=8 формування більш пористої поверхні приводить до утворення дрібних агломератів завдяки їх розтріскуванню при відпалі.

4. Аналіз коефіцієнта дифузії літію в структуру шпінельної системи зі співвідношенням Fe:Mn=0.05:1.95 показує, що його значення є стабільними в

діапазоні інтеркаляції літію і знаходяться в межах 10^{-9}–10^{-10}см^2/с. Встановлено, що при збільшенні розрядного струму від 0.5С до 20С розраховані значення коефіцієнта дифузії літію знаходяться в межах одного порядку.

5. На основі імпедансних досліджень конденсаторних систем в процесі розряду встановлено, що істотний вклад в збереження досягнутих значень ємності вносить провідність електроліту. Зокрема, для сульфату літію отримано нижчі значення елементів еквівалентної схеми, що моделюють опір перенесення заряду в електроліті, ніж для нітрату літію. Це приводить до менших втрат ємності при збільшенні струму розряду до 20С.

ПЕРЕЛІК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Conway. B. Peculiarities and advantages of hybrid capacitor devices on combination of capacitor and battery type electrodes / B. Conway, W. Pell // Proceedings of 12-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. – 2002.
2. Simon. P. Materials for electrochemical capacitors / P. Simon, Y. Gogotsi // Nature materials. – 2008. – Vol. 7, Is. 11. – P. 845–854.
3. Aravindan V. Nonaqueous Lithium-Ion Capacitors with High Energy Densities using Trigol-Reduced Graphene Oxide Nanosheets as Cathode-Active Material / V. Aravindan,D. Mhamane, W. Chui Ling,. S. Ogale, S. Madhavi // ChemSusChem. – 2013. – Vol. 6, Is. 12. – P. 2240–2244.
4. Zhang. Y. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review / Y. Zhang, H. Feng, X. Wu [ets] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Vol. 34, Is. 11. – P. 4889–4899.
5. Farahmandi. C. Bipolar electrochemical capacitors based on organic electrolytes for EV applications / C. Farahmandi, E. Blank // Proceedings of 4-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. – 1994.
6. Dietz S. Monolithic carbon for double layer capacitors / S Dietz, V. Nguyen // Proceedings of 10-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. – 2000. – Vol. 10. – P. 85–92.
7. Beguin F. Carbons for electrochemical energy storage and conversional systems / F. Beguin, E. Frakowiak // CRS Press. – 2010. – P. 518.
8. Pandolfo A. Carbon Properties and their role in supercapacitors y / A. Pandolfo, A.F. Hollenkamp // J. Pow. Sources. – 2006. – Vol. 157. – P. 11–27.

9. Frakowiak E. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors / E. Frakowiak, F. Beguin // Carbon. – 2001. – Vol. 39. – P. 937–950.

10. Zhang Y. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: a review / Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, Aiqin Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang // Hydrogen Energy. – 2009. – Vol. 34. – P. 4889–4899.

11. Kim J. A hybrid supercapacitor fabricated with an activated carbon as cathode and an urchin-like TiO_2 as anode / J.Kim, H. Choi, H.Kim, S.Lee, Y.Lee // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41, Is. 31, 17 August. – P. 13549–13556.

12. Kolathodi M. Development of high-performance flexible solid state supercapacitor based on activated carbon and electrospun TiO_2 nanofibers / M. Kolathodi, T.Natarajan // Scripta Materialia. – 2015. – Vol. l01. – P. 84–86.

13. Chen J. Enhanced supercapacitor performances using C-doped porous TiO_2 electrodes / J. Chen, F. Qiu, Y. Zhang, J. Liang, H.Zhu, S. Cao // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 356. – P. 553–560.

14. Nithya V. Review. On α-Fe_2O_3 based negative electrode for high performance supercapacitors/ V.D. Nithya, N. Sabari Arul // Journal of Power Sources. – 2016. – Vol. 327. – P. 297–318.

15. Zheng X. Temperature-dependent electrochemical capacitive performance of the α-Fe_2O_3 hollow nanoshuttles as supercapacitorelectrodes/ X. Zheng, X. Yan, Y. Sun, Y.Yu, G. Zhang, Y. Shen, Q. Liang, Q.Liao, Y. Zhang // Journal of Colloid and Interface Science. – 2016. – Vol. 466. – P. 291–296.

16. Wang H. One-step preparation of single-crystalline Fe_2O_3 particles/graphene composite hydrogels as high performance anode materials for supercapacitors/ H. Wang, Z. Xu, H. Yi,

H. Wei, Z. Guo, X. Wang // Nano Energy – 2014. – Vol. 7. – P. 86–96.

17. Yang W. Hydrothermal synthesis of reduced graphene sheets/Fe_2O_3 nanorods composites and their enhanced electrochemical performance for supercapacitors / W. Yang, Z. Gao, J. Wang, B. Wang, Lianhe Liu // Solid State Sciences. – 2013. – Vol. 20. – P. 46–53.

18. Chen J. Flexible and solid-state asymmetric supercapacitor based on ternary graphene / MnO_2 / carbon black hybrid film with high power performance / J. Chen, Ya. Wang, J. Cao, Y. Liu, J.Ouyang, D.Jia, Y. Zhou // Electrochimica Acta,. – 2015. – Vol. 182. – P. 861–870.

19. Kim S. Lithium recovery from brine using a λ-MnO_2/activated carbon hybrid supercapacitor system / S.Kim, J. Lee, J.Kang, K. Jo, S.Kim, Y. Sung, Je. Yoon // Chemosphere . – 2015. – Vol. 125 . – P. 50–56.

20. Wang C. Facile synthesis of nanographene sheet hybrid α-MnO_2 nanotube and nanoparticle as high performance electrode materials for supercapacitor / C. Wang, F. Li, Y. Wang, H. Qu, X. Yi, Y. Lu, Y. Qiu, Z. Zou, B. Yu, Y. Luo // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 634. – P. 12 – 18 .

21. Jadhav P. Design and electro-synthesis of 3-D nanofibers of MnO_2 thin films and their application in high performance supercapacitor / P. Jadhav, M. Suryawanshi, D. Dalavi, D. Patil, E. Jo, S. Kolekar, A. Wali, M. Karanjkar, J. Kim, P. Patil // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 176. – P. 523–532.

22. Sun We. Few-layered $Ni(OH)_2$ nanosheets for high-performance supercapacitors / W. Sun, X. Rui, M. Ulaganathan, S. Madhavi, Q. Yan // Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 295. – P. 323–328.

23. Wang Z. Hybrids of $NiCo_2O_4$ nanorods and nanobundles with graphene as promising electrode materials for supercapacitors / Z. Wang, X. Zhang, Z. Zhang, N. Qiao, Y. Li, Z. Hao // Journal of Colloid and Interface Science . –

2015. – Vol. 460. – P. 303–309.

24. Hu L., Zhijing Yu. Facile synthesis of amorphous Ni(OH)2 for high-performance supercapacitors via electrochemical assembly in a reverse micelle / L. Hu, Z. Yu, Z. Hu, Y. Song, F. Zhang, Ho. Zhu, S. Jiao // Electrochimica Acta . – 2015. – Vol. 174. – P. 273–281.

25. Rahul R.. Large-scale synthesis of coaxial carbon nanotube/$Ni(OH)_2$ composites for asymmetric supercapacitor application / Rahul R. Salunkhe, J. Lin, V. Malgras, S.Dou, J.Kim, Y. Yamauchi // Nano Energy . – 2015. – Vol. 11. – P. 211–218.

26. Wang L. Hierarchical hollow MoS_2 nanospheres with enhanced electrochemical properties used as an Electrode in Supercapacitor / L. Wang, Y. Ma, M. Yang, Y. Q // Electrochimica Acta . – 2015. – Vol. 186. – P. 391–396.

27. Yang M. High-performance supercapacitor based on three-dimensional MoS_2/graphene aerogel composites / M. Yang, J.Jeong, Y. Huh, B.Choi // Composites Science and Technology . – 2015. – Vol. 121. – P. 123–128.

28. Huang K. Synthesis of molybdenum disulfide/carbon aerogel composites for supercapacitors electrode material application / K.Huang, L. Wang, J. Zhang, K. Xing // Journal of Electroanalytical Chemistry . – 2015. – Vol. 752. – P. 33–40.

29. Krishnamoorthy K. Designing two dimensional nanoarchitectured MoS_2 sheets grown on Mo foil as a binder free electrode forsupercapacitors / K. Krishnamoorthy, G. Veerasubramani, P. Pazhamalai, S. Kim // Electrochimica Acta. – 2016. – Vol. 190. – P. 305–312.

30. Ke-Jing Huang. Synthesis of molybdenum disulfide/carbon aerogel composites for supercapacitors electrode material application / Ke-Jing Huang, Lan Wang, Ji-Zong Zhang, Ke Xing // Journal of Electroanalytical

Chemistry . – 2015. – Vol. 752. – P. 33–40.

31. Rao R. Facile synthesis and reversible lithium insertion studies on hydrated iron trifluoride $FeF_{3\cdot0.33}H_2O$ / R. Rao, V. Pralong, U.V. Varadaraju // Journal of Electroanalytical Chemistry . – 2016. – Vol. 55. – P. 77–82.

32. Bao T. In-Situ Synthesis of FeF_3/Graphene Composite for High-Rate Lithium Secondary Batteries / T. Bao, H. Zhong, H. Zheng, H. Zhan, Y. Zhou // Electrochimica Acta . – 2015. – Vol. 176. – P. 215–221.

33. Jung H. FeF_3 microspheres anchored on reduced graphene oxide as a high performance cathode material for lithium ion batteries / H. Jung, Heejin Song, Taegyeong Kim, Jung Kyoo Lee, Jongsik Kim // Journal of Alloys and Compounds,. – 2015. – Vol. 647. – P. 750–755.

34. Fan X. In situ lithiated FeF_3/C nanocomposite as high energy conversion-reaction cathode for lithium-ion batteries / X. Fan, Y. Zhu, C. Luo, T. Gao, L. Suo, S. Liou, K. Xu, C. Wang // Journal of Power Sources. – 2016. – Vol. 307. – P. 435–442.

35. Ling Ye. A high performance Li-ion capacitor constructed with $Li_4Ti_5O_{12}$ / C hybrid and porous graphene macroform / Ling Ye, Qinghua Liang, Yu Lei, Xiaoliang Yu, Cuiping Han, Wanci Shen, Zheng-Hong Huang, Feiyu Kang, Quan-Hong Yang // Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 282. – P. 174–178.

36. Venkatachalam V. High performance electrochemical capacitor based on $MnCo_2O_4$ nanostructured electrode / V. Venkatachalam, Ali Alsalme, Abdulaziz Alghamdi, Ramasamy Jayavel // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2015. – Vol. 756. – P. 94–100.

37. Xu J. Facile preparation of $NiCo_2O_4$ nanobelt/graphene composite for electrochemical capacitor application / J. Xu, Lei Li, P. Gao, L. Yu, Yujin Chen, Pi. Yang, S.i Gai, P. Yang // Electrochimica Acta, Volume. – 2015. –

Vol. 166. – P. 206–214.

38. Arun N. Nanostructured spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ as new insertion anode for advanced Li-ion capacitors with high power capability / N. Arun, A. Jain, V. Aravindan, S. Jayaraman, W.Ling, Madapusi P. Srinivasan, S. Madhavi // Nano Energy. – 2015. – Vol. 12. – P. 69–75.

39. Fang D. Synthesis of a Co–Ni doped $LiMn_2O_4$ spinel cathode material for high-power Li-ion batteries by a sol–gel mediated solid-state route / D. Fang, J. Li, Xin Liu, P. Huang, T. Xu, M. Qian, C. Zheng // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 640. – P. 82–89.

40. Liu H. On the drastically improved performance of Fe - doped $LiMn_2O_4$ nanoparticles prepared by a facile solution - gelation route / H. Liu, R. Tian, Yi Jiang, X. Tan, J. Chen, L. Zhang, Y. Guo, H. Wang, L. Sun, W. Chu // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 180. – P. 138–146.

41. Zhao H. Effects of equimolar Mg (II) and Si (IV) co-doping on the electrochemical properties of spinel $LiMn_{2-2x}Mg_xSi_xO_4$ prepared by citric acid assisted sol–gel method / H. Zhao, F. Li, X. Liu, C. Cheng, Yue Wu, W. Xiong, B.Chen. // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 151. – P. 263–269.

42. Peng C. Electrochemical performance of spinel $LiAl_xMn_{2-x}O_4$ prepared rapidly by glucose-assisted solid-state combustion synthesis / C. Peng, J. Huang, Y. Guo, Q. Li, H. Bai, Y. He, Changwei Su, Junming Guo // Vacuum. – 2015. – Vol. 120. – P. 121–126.

43. Zhenjiang He. Electrochemical performance of zirconium doped lithium rich layered $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ oxide with porous hollow structure / Zhenjiang He, Zhixing Wang, Hao Chen, Zimo Huang, Xinhai Li, Huajun Guo, Renheng Wang // Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 299. – P. 334–341.

44. Uzun D. Boron-doped $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ as a cathode active material for lithium ion battery / D. Uzun // Solid State Ionics. – 2015. – Vol. 281. – P. 73–81.

45. Fischer J. Experimental and ab initio investigations on textured Li–Mn–O spinel thin film cathodes / J. Fischer, D. Music, T. Bergfeldt, C. Ziebert, S. Ulrich, H.J. Seifert // Thin Solid Films. – 2014. – Vol. 572. – P. 208–215.

46. Yan L. Novel spinel $Li_5Cr_9Ti_4O_{24}$ anode: Its electrochemical property and lithium storage process / L. Yan, H. Yu, Sh. Qian, P. Li, X. Lin, Y. Wu, Ne. Long, M. Shui, J. Shu // Electrochimica Acta. – 2016. – Vol. 209. – P. 17–24.

47. Jadhav S. Iron-nickel spinel oxide as an electrocatalyst for non-aqueous rechargeable lithium-oxygen batteries / S. Jadhav, S. Kalubarme, A. Jadhav, J.Seo // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 666. – P. 476–481.

48. Wang J. Improving the stability properties of 5 V lithium nickel manganese oxide spinel by surface coating with cobalt aluminum oxides for lithium ion batteries / J. Wang, S. Yao, Y. Yu, T. Fu, P. Zhang, J. Zhao // Electrochimica Acta,. – 2016. – Vol. 208. – P. 310–317.

49. Kim C. Influence of surface modification on electrochemical performance of high voltage spinel ordered-$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ exposed to 5.3 V for 100 h before and after surface modification with ALD method / C. Kim, H. Choi, J. Lee, S. Yoo, J. Kim, J. Shim, B. Kang // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 184. – P. 134–142.

50. Kopeć M. X-ray diffraction and impedance spectroscopy studies of lithium manganese oxide spinel / M. Kopeć, D. Lisovytskiy, M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Kaszkur, J. Pielaszek // Journal of Power Sources. – 2006. – Vol. 159, Is. 1. – P. 412–419.

51. Verma V. Magnetic and electrical properties of manganese and cadmium co-substituted lithium ferrites / V. Verma, S.P. Gairola, C. Mathpal, S. Annapoorni, R. Kotnala // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 481, Is. 1–2, 29 July. – P. 872–876.

52. Sridhar C. Structural, morphological, magnetic and dielectric characterization of nano-phased antimony doped manganese zinc ferrites / C. Sridhar, Ch.S. Lakshmi, G. Govindraj, S. Bangarraju, L Satyanarayana, D.M. Potukuchi // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2016. – Vol. 92. – P. 70–84.

53. Lee J. Degradation mechanisms in doped spinels of $LiM_{0.05}Mn_{1.95}O_4$ (M=Li, B, Al, Co, and Ni) for Li secondary batteries / J. Lee, J. Hong, Dong H Jang, Y.-K Sun, S. Oh // Journal of Power Sources. – 2000. – Vol. 89, Is. 1. – P. 7–14.

54. Karaal Ş. The effect of LiBF4 concentration on the discharge and stability of $LiMn_2O_4$ half cell Li ion batteries / Ş. Karaal, H. Köse, A. Aydin, H. Akbulut // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2015. – Vol. 38. – P. 397–403.

55. Zhang Z. Temperature effect on spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ as anode materials for lithium ion batteries / Z. Zhang, L. Cao, J. Huang, D.Wang, Y. Meng, Y. Cai // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 88. – P. 443–446.

56. Liu H. A low temperature synthesis of nanocrystalline spinel $NiFe_2O_4$ and its electrochemical performance as anode of lithium-ion batteries / H. Liu, H. Zhu, H. Yang // Materials Research Bulletin. – 2013. – Vol. 48, Is. 4. – P. 1587–1592.

57. Verrelli R. High capacity tin–iron oxide-carbon nanostructured anode for advanced lithium ion battery / R. Verrelli, J. Hassoun // Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 299. – P. 611–616.

58. Sharma Y. Studies on spinel cobaltites, $FeCo_2O_4$ and $MgCo_2O_4$ as anodes for Li-ion batteries / Y. Sharma, N. Sharma, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179, Is. 15 – 16. – P. 587–597.

59. Rosedhi D. Disordered spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode with improved rate performance for lithium-ion batteries / D. Rosedhi, H. Idris, M. Rahman, M. Din, J. Wang // Electrochimica Acta. – 2016. – Vol. 206. – P. 374–380.

60. Thirunakaran R. Effects of multi-dopants (Zn and Ho) in stabilizing spinel structure for cathode materials in lithium rechargeable batteries—Novel chelated sol–gel synthesis / R. Thirunakaran, Taewhan Kim, Won-Sub Yoon // Particuology. – 2016. – Vol. 24. – P. 87–95.

61. Zhao H. A simple, low-cost and eco-friendly approach to synthesize single-crystalline $LiMn_2O_4$ nanorods with high electrochemical performance for lithium-ionbatteries / H. Zhao, F. Li, X. Liu, W. Xiong, B. Chen, H. Shao, D. Que, Z. Zhang, Y. Wu // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 166. – P. 124–133.

62. Cai Y. Facile synthesis of $LiMn_2O_4$ octahedral nanoparticles as cathode materials for high capacity lithium ion batteries with long cycle life / Y. Cai, Y. Huang, X. Wang, D. Jia, W. Pang, Z. Guo, Y. Du, X. Tang // Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 278. – P. 574–581.

63. Pyun M. Graphene / $LiMn_2O_4$ nanocomposites for enhanced lithium ion batteries with high rate capability / M. Pyun, Y. Park // Journal of Alloys and Compounds,. – 2015. – Vol. 643. – P. S90–S94.

64. Бойчук А. М. Провідність гетеровалентно заміщеної літій-марганцевої шпінелі / А. М. Бойчук // Тези П’ятнадцятої відкритої науково-технічної конференції Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки Національного університету “Львівська

Політехніка” з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем. – Львів, 2012. – С. 30.

65. Бойчук А. М. Керамический синтез, структура и электрохимические свойства железосодержащей литий-марганцевой шпинели / А. М. Бойчук, В. А. Цап, Т. Я. Бойчук, М. И. Гасюк // Высокие технологии в современной науке и технике : II Всероссийская науч.-техн. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. – Томск, 2013. – Т. 1. – С. 118–121.

66. Wende C. . Cation distribution, structure and magnetic properties of lithium manganese iron oxide spinel solid solutions / C. Wende, Kh. Olimov, H. Modrow, F.E. Wagner, H. Langbein // Materials Research Bulletin. – 2006. – Vol. 41, Is. 8. – P. 1530–1542.

67. Mateyshina Y. Physical and electrochemical properties of iron-doped lithium–manganese-spinels prepared by different methods / Y. Mateyshina, U. Lafont, N.F. Uvarov, E.M. Kelde // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179 , Is. 1 – 6. – P. 192–196.

68. Liu H. On the drastically improved performance of Fe - doped $LiMn_2O_4$ nanoparticles prepared by a facile solution - gelation route / H. Liu, R. Tian, Yi Jianga, X. Tan, J. Chen // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 180. – P. 138–146.

69. Grygar T. Spinel Solid Solutions in the Li-Fe-Mn-O System / T Grygar, P. Bezdicka, P. Vorm,N. Jordanova,P. Krtil // Journal of Solid State Chemistry. – 2001. – Vol. 161, Is. 1. – P. 152–160.

70. Kumagai S. Electrochemical performance of activated carbons prepared from rice husk in different types of non-aqueous electrolytes / S. Kumagai, D. Tashima // Biomass and Bioenergy. – 2015. – Vol. 83. – P. 216-223.

71. Горшков В.С. Перспективные неводные электролиты для суперконденсаторов / В.С. Горшков, М.Ю. Чайка, Д.Е. Силютин, В.А.

Небольсин, А.Н. Ермаков, Н.И. Глоба // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2012. – Т. 8, № 7-2. – С. 66–69.

72. Kurzweil P. Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products / P. Kurzweil, M. Chwistek // Journal of Power Sources. – 2008. – Vol. 176, Is. 2 . – P. 555–567.

73. O'Neill L. Enhancing the supercapacitor behaviour of novel Fe_3O_4/FeOOH nanowire hybrid electrodes in aqueous electrolytes / L. O'Neill, C. Johnston, P. Grant // Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 274 . – P. 907 –915.

74. Остафійчук Б. К. . Структура та електрохімічні властивості літій-марганцевої шпінелі $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($0<x<0,5$) / Б. К. Остафійчук, І. М. Будзуляк, Н. Я. Іванічок [та ін.] // Фізична інженерія поверхні. – 2012. – Т. 10, № 1. – С. 72–77.

75. [Електронний ресурс] /Астафьев Е. А.. Электрохимические ячейки и методы исследований Режим доступу :http://www.joule-watt.com/energy-news/novoe-gibridnoe-ustrojstvo-akkumulyator-i-superkondensator.

76. Ye S. Characterization of expanded graphene nanosheet as additional material and improved performances for electric double layer capacitors / S. Ye, L. Zhu, I. Kim, S. Yang, W. Oh // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2016. – Vol. 43. – P. 53–60.

77. Tang W. Facile synthesis of 3D reduced graphene oxide and its polyaniline composite for super capacitor application / W. Tang, Li Peng, C. Yuan, J. Wang, S. Mo, C. Zhao, Y. Yu, Y. Min, J. Epstein // Synthetic Metals. – 2015. – Vol. 20. – P. 140–146.

78. Hsieh C. A composite electrode of tin dioxide and carbon nanotubes and its role as negative electrode in lithium ion hybridcapacitor / C. Hsieh, D. Tsai,

W. Chiang, Y. Liu // Electrochimica Acta. – 2016. – Vol. 209. – P. 332–340.

79. Jung M. The surface chemical properties of multi-walled carbon nanotubes modified by thermal fluorination for electric double-layercapacitor / M. Jung, E. Jeong, Y. Lee // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 347, № 10. – P. 250–257.

80. Ming W. N-doped interconnected carbon sheets for energy storage application / W. Ming, H. Fang, G. Feng // Materials Research Bulletin. – 2016. – Vol. 84. – P. 350–354.

81. Zang P. Green synthesis of holey graphene sheets and their assembly into aerogel with improved ion transport property / P. Zang, S. Gao, L. Dang, Z. Liu, Z. Lei // Electrochimica Acta. – 2016. – Vol. 212. – P. 171–178.

82. Barzegar F. Synthesis of 3D porous carbon based on cheap polymers and graphene foam for high-performance electrochemical capacitors/ F. Barzegar, A. Bello, O. Fashedemi, J. Dangbegnon, D. Momodu, F. Taghizadeh, N. Manyala // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 180. – P. 442–450.

83. Yu G. Porous carbon made from rice husk as electrode material for electrochemical double layer capacitor / G. Yu, L. Li, Y. Jin, Y. Wang, C. Yuan, Y. Wei, G. Chen, J. Ge, H. Lu // Applied Energy. – 2015. – Vol. 153. – P. 41–47.

84. Li C. Mesopore-dominant activated carbon aerogels with high surface area for electric double-layer capacitor application / C. Li, X. Yang, Gu. Zhang // Materials Letters. – 2015. – Vol. 161. – P. 538–541.

85. Грег С. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость / С. Грег, К. Синг // Москва «МИР». – 1984. – 2-е изд.

86. NOVA operating manual, «Quantachrome Instruments», 2010.

87. Jadhav R. Influence of copper substitution on structural, electrical and dielectric properties of $Ni_{(1-x)}Cu_xMn_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$)ceramics / R. Jadhav, V. Puri // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 507, Is. 1. – P. 151–156.

88. Бойчук А.М. Керамический синтез, структура и электрохимические свойства железосодержащей литий-марганцевой шпинели / А.М. Бойчук, В.А. Цап, Т.Я. Бойчук, М.И. Гасюк // Тезисы II Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике». – 2013. – Т. 18. – С. 118–121.

89. Lee J.-W. Electrochemical performances of Li–Mn spinel synthesized from nanosized chemical manganese dioxide / J.-W. Lee, J.-Ii Kim, K. Roh, S.-M. Park, K. Kim // Solid State Sciences. – 2009. – Vol. 12, Is. 9. – P. 1687–1691.

90. Sarac E. Electrochemical-hydrothermal synthesis of manganese oxide films as electrodes for electrochemical capacitors / E. Sarac, U. Unal // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 178, Is. 1. – P. 199–208.

91. Köseoğlu Y. Structural, magnetic, electrical and dielectric properties of $Mn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ spinel nanoferrites prepared by PEG assisted hydrothermal method / Y. Köseoğlu // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39, Is. 1. – P. 4221–4230.

92. Lee J.-W. Highly crystalline lithium–manganese spinel prepared by a hydrothermal process with co-solvent/ J.-W. Lee, J.-Ii Kim, S. Min // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196, Is. 3. – P. 1488–1493.

93. Molenda M. Synthesis and characterisation of sulphided lithium manganese spinels $LiMn_2O_{4-y}S_y$ prepared by sol–gel method / M. Molenda, R. Dziembaj, D. Majda, M. Dudek // Solid State Ionics. – 2005. – Vol. 176, Is. 19-22. – P. 1705–1709.

94. Yi T. SEffects of synthetic parameters on structure and electrochemical performance of spinel lithium manganese oxide by citric acid-assisted sol–gel method/ T. Yi, C. Dai, K. Gao, X. Hu // Solid State Ionics. – 2006. – Vol. 425, Is. 1-2. – P. 343–347.

95. Zhao S. Electrochemical properties of spinel $LiCo_xMn_{2-x}O_4$ prepared by sol–gel process/ S. Zhao, H. Chen, J. Wen, D. Li // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 474, Is. 1-2. – P. 473-–476.

96. Xiao J. Lithium ion adsorption–desorption properties on spinel $Li_4Mn_5O_{12}$ and pH-dependent ion-exchange model / J. Xiao, X. Nie, S. Sun, X. Song, P. Li, Y. Jianguo // Advanced Powder Technology. – 2015. – Vol. 26, Is. 2. – P. 589–594.

97. Liu H. Controllable synthesis of spinel lithium nickel manganese oxide cathode material with enhanced electrochemical performances through a modified oxalate co-precipitation method / H. Liu, G. Zhu, Li Zhang, Q. Qu, M. Shen, H. Zheng // Journal of Power Sources. – 2015. Vol. 274. – P. 1180–1187.

98. Майорова А.Ф. Термоаналитические методы исследования / А.Ф. Майорова // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 10. – С. 50–54.

99. Топор Н. Д. Термический анализ минералов и неорганических соединений / Н. Д. Топор, Л. В. Мельчакова // М.: Изд – во МГУ. – 1987. – С. 190.

100. Kumar J. Study of spinel-type $ZnNi_xCo_{2-x}O_4$ nano-particles, synthesised by thermal decomposition of ternary metal nitrate solutions / J. Kumar, C. Mariappan, V. Kumar, S. Murugavel, G.Vijaya Prakash // Materials Research Bulletin. – 2016. Vol. 83. – P. 632-639.

101. Рабкин Л.И. Ферриты / Л.И.Рабкин, С.А.Соскин, Б.Ш.Эпштейн -Л.:

Энергия, 1968. – С. 384.

102. Руководство по рентгеновскому исследованию минераллов / Под ред. В.А.Франк-Каменецкого. Л. Недра, 1975. – С.399.

103. Thompson P. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al2O3 / P.Thompson, Cox de, Jb.Hastings // J. Appl. Crystall. – 1987. – Vol. 20. – P. 79 – 83.

104. Коровин Н.В. Новые химические источники тока. М:, Энергоиздат, 1981.

105. Rodriguez-Carvajal. Fullprof: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis // Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr, Toulouse, France. – 1990. – P. 127.

106. Будзуляк І. М. Питомі характеристики суперконденсаторів, сформованих на основі високопористого вуглецю, з використанням водних розчинів сульфатів Li, Na і K / І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Р.П. Лісовський, Н.Я. Іванічок // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Фізика. Функціональні – 2014. – №. 3. – С. 43–50.

107. Velraj S. Impedance spectroscopy of the oxide films formed during high temperature oxidation of a cobalt-plated ferritic alloy / S. Velraj, J.H. Zhu, A.S. Painter, S.W. Du, Y.T. Li // Journal of Power Sources. – 2014. – Vol. 247. – P. 314–321.

108. Yang J. Study of spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ electrode reaction mechanism by electrochemical impedance spectroscopy / J. Yang, X.-Y. Qiu, J.-M. Xu, Q.-Q. Zhang, J. Jin, Q.-C. Zhuang // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol. 108. – P. 841–851.

109. Naz S. Hydrothermal synthesis, structural and impedance studies of

nanocrystalline zinc chromite spinel oxide material / S. Naz, S. K. Durrani, M. Mehmood, M. Nadeem // Journal of Saudi Chemical Society. – 2016. – Vol. 20, Is. 5. – P. 585–593.

110. Liu Yu. Effect of cooling method on the electrochemical performance of layered-spinel composite cathode $Li_{1.1}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O_{2.3}$ / Yu. Liu, Qi.Wang, Ya. Gao, J. Pan, M. Su, B. Hai, G. Zhu, S. Liu // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 646. – P. 112–118.

111. Lee S. Effects of polymeric binders on electrochemical performances of spinel lithium manganese oxide cathodes in lithium ion batteries / S. Lee, E.-Y. Kim, H. Lee, E.-S. Oh // Journal of Power Sources. – 2014. – Vol. 269. – P. 418–423.

112. Chen Zh. Polyhedral ordered $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ spinel with excellent electrochemical properties in extreme conditions / Zh. Chen, R. Zhao, A. Li, H. Hu, G. Liang, W. Lan, Zh. Cao, H. Chen // Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 274. – P. 265–273.

113. Астафьев Е. А. Электрохимические ячейки и методы исследований. – 2011. – С. 37.

114. Dees D. Analysis of the Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) as applied to a lithium-ion porous electrode / D. Dees, S. Kawauchi, D. Abraham, J. Prakash // Journal of Power Sources. – 2009. –Vol. 189, Is.1. – P. 263–268.

115. Cassol M. Analytic modeling of two-dimensional transient atmospheric pollutant dispersion by double GITT and Laplace Transform techniques / M. Cassol, S. Wortmann, U. Rizza // Environmental Modelling & Software. – 2009. – Vol 24, Is.1. – P. 144–151.

116. Choi Y.-M. Determination of electrochemical active area of porous $Li_{1-\delta}CoO_2$ electrode using the GITT technique / Y.-M. Choi, Su-Ii Pyun //

Solid State Ionics. – 1998. – Vol. 109, Is. 1-2. – P. 159–163.

117. Heubner C. SoC dependent kinetic parameters of insertion electrodes from staircase — GITT / C. Heubner, M. Schneider, A. Michaelis // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2016. – Vol. 767. – P. 18–23.

118. Deiss E. Spurious chemical diffusion coefficients of Li^+ in electrode materials evaluated with GITT / E. Deiss // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50, Is.14. – P. 2927–2932.

119 Borghols W. J. H. Impact of Nanosizing on Lithiated Rutile TiO_2 / W. J.H. Borghols, M. Wagemaker, U. Lafont, E. M. Kelder, F. M. Mulder // Chem. Mater.– 2008. – Vol. 20, Is. 9– P. 2949–2955.

120. Ehrburger P. Carbonization of coals in the presence of alkaline hudroxides and carbonates: formation of activated carbons / P. Ehrburger, A. Addoun, F. Addoun et. al. // Fuel. – 1986. – V. 65, Is. 10. – P.1447–1449.

121. Ostafiychuk B. K. . Obtaining of nanoporous carbon from coconut shell and its properties / B. K. Ostafiychuk, B. I. Rachiy, I. I. Budzulyak, M. V. Berkeshchuk // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials: X International Conference ICHMS'2007. – Sudak, 2007. – P. 438−441.

122. Ehrburger P. Carbonization of coals in the presence of alkaline hudroxides and carbonates: formation of activated carbons / A. Addoun, F. Addoun et. al. // Fuel. – 1986. – V. 65, ט 10. – P.1447–1449.

123. Evans M.J.B. The production of chemically-activated carbons / M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. MacDonald // Carbon. – 1999. – V. 37, Is. 2. – P. 269–274.

124. Ostafiychuk B.K. Thermoꞗhemical Activated Carbon as an Electrode Material for Supercapacitors / B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy et al. // Nanoscale Research Letters. – 2015. – V.10, Is. 65. – P.1–8.

125. Tsumura T. Electrochemical properties of spinel-type manganese oxide/porous carbon nanocomposite powders in 1 M KOH aqueous solution / T. Tsumura, K. Tsumori, G. Shimizu, M. Toyoda // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2012. – Vol. 73, Is. 2. – P. 237–244.

126. Глоба Н. Електрохімічні властивості літій-марганцевих шпінелем залежно від складу вихідних компонентів при синтезі / Н. Глоба, В. Присяжний, О. Потапенко, О. Андрійко // Доповіді НАН України. – 2008. – № 7. – С. 124-129.

127. Wolska E. X-ray powder diffraction study of cation distribution and the (Fd3-m)- P4132 symmetry reduction in ($Li_{0.5}$ $Fe_{2.5}$ O_4)-(Li Mn_2 O_4) spinel solid solutions / E.Wolska, E.Piszora, P.Stempin, K.Catlow // Journal of Alloys Compd. – 1999. – Vol. 286. – P. 203–207.

128. Wende C. Cation distribution, structure and magnetic properties of lithium manganese iron oxide spinel solid solutions / C. Wende, Kh. Olimov, H. Modrow, F.E. Wagner, H. Langbein // Materials Research Bulletin. – 2006. – Vol. 41, Is. 8, 10 August. – P. 1530–1542.

129. Wolska E. Structural and magnetic properties of the iron substituted lithium–manganese spinel oxides / E.Wolska, M. Tovar, B. Andrzejewski // Solid State Sciences. – 2006. – Vol. 8, P. 31–36.

130. Wolska E. Nonstoichiometric structures during dehydroxylation of goethite / E. Wolska, U. Schwertmann // Zeitschrift fuer Kristallographie. – 1989. – Vol. 189. – P. 223–237.

131. Chen J. Template-grown graphene/porous Fe_2O_3 nanocomposite: A high-performance anode material for pseudocapacitors / J. Chen, J. Xu, S. Zhou, N. Zhao, C.-P. Wong // Nano Energy. – 2015. – Vol. 80. – P. 719–728.

132. Huang J. Fe_2O_3 sheets grown on nickel foam as electrode material for electrochemical capacitors / J. Huang, S. Yang, Y.Xu, X. Zhou, X. Jiang, N.

Shi, D. Cao, J. Yin, G. Wang // Journal of Electroanalytical Chemistry. - 2014. – Vol. 713. – P. 98–102.

133. Dachs H. Die Kristallstruktur des Bixbyits $(Fe,Mn)_2$ O_3 / Dachs H // Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie. - 1956. – Vol. 107. – P. 370–395.

134. Wende C. Synthesis and characterization of compounds $Li_xMn_{1+x}Fe_{2-2x}O_4$ with spinel structure in the quasiternary system «$LiO_{0,5}$-MnO_x-FeO_x» / C. Wende, H. Langbein // Cryst. Res. Technol. – 2006. – Vol. 1. – P. 18–26.

135. Mansour S. Frequency and Composition Dependence on the Dielectric Properties for Mg-Zn Ferrite / S. Mansour // Egypt. J. Solids. – 2005. – Vol. 28, Is.2. – P. 263–273.

136. Samy R. Temperature, Frequency and Composition Dependence of Dielectric Properties of Nb Substituted Li-ferrites / R. Samy // Egypt. J. Solids. – 2006. – Vol. 29, N 1. – P. 131–140.

137. Eftekhari A. Electrochemical performance and cyclability of $LiFe_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ as a 5 V cathode material for lithium batteries / A. Eftekhari // J.of Power Sources.-2003.- Vol. 124.- P. 182–190.

138. Бойчук Т. Я. Електрохімічні властивості гібридних суперконденсаторів, сформованих на основі нанорозмірної шпінелі $LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ / Т.Я. Бойчук , І.М. Будзуляк, Н.Я. Іванічок, Р.П. Лісовський, Б.І. Рачій // Журнал нано-та електронної фізики. – 2015. – Т.7, №1. – С. 01019-1– 01019-4.

139. Остафійчук Б.К. Мессбауерівські дослідження нанорозмірних фракцій шпінелей $LiMn_{2-x}Fe_xO_4$, отриманих золь-гель методом / Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Т.Я. Бойчук, Р.В. Ільницький, В.В. Мокляк, А.М. Бойчук // Металофізика і новітні технології. – 2015. – Т. 37, № 12. – С. 1713 – 1724.

140. Бойчук Т. Я. Інтеркаляційна здатність шпінелей $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ та $LiMn_{1.8}Fe_{0.2}O_4$ у водному розчині літій-вмісного електроліту / Т.Я. Бойчук , І.М. Будзуляк, Н.Я. Іванічок, Б.І. Рачій. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2015. – Т.13, № 2. – С.305 – 312 .

141. Гасюк І. М. Рентгенівські та мессбауерівські дослідження залізовмісної літій-марганцевої шпінелі. / І.М. Гасюк, А.М. Бойчук, В.В. Угорчук, Л.С. Кайкан, В.А. Цап, Т.Я. Бойчук // Металофізика і новітні технології. – 2013. – Т. 9, №3. – С. 479 – 487

142. Бойчук Т. Я. Вплив заміщення залізом на електрохімічні властивості анодної підсистеми гібридних суперконденсаторів на основі шпінелі $LiMn_{2-x}Fe_xO_4$ / Т.Я. Бойчук, І.М. Будзуляк, І. П. Яремій., А. М. Бойчук // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка . – 2015. – Т.4, № 1. – С.43 – 47.

143. Бойчук Т. Я. Вплив температури карбонізації активованого нанопористого вуглецевого матеріалу на його електрохімічні властивості / Т.Я. Бойчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Н.Я. Іванічок // Фізична інженерія поверхні. – 2015.– Т. 13, № 3. – С. 335 – 339.

144. Пилипів В.М. Електростимульовна дифузія йонів літію в нанорозмірні фракції модифікованої літій-марганцевої шпінелі / В.М. Пилипів, А.М. Бойчук, П.О. Сулим, С.В. Войтків, Т.Я. Бойчук, М.І. Гасюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Т. 15, №3. – С. 350 – 535.

145. Гасюк І.М. Вплив умов синтезу на структуру Fe-заміщеної літій-марганцевої шпінелі. / І.М. Гасюк, А.М. Бойчук, Т.Я. Бойчук, І.П. Яремій, Л.С. Кайкан, В.В. Угорчук // Фізична інженерія поверхні. – 2014. – Т. 12, №4. – С. 535 – 541.

146. Патент 84493 (Україна), МПК (2013.01) C 25 C 5/00. Спосіб підвищення електропровідності катодного матеріалу на основі $LiMn_2O_4$ / Гасюк І.М., Бойчук А. М. , Кайкан Л.С., Бойчук Т.Я.;

Прикарпатський національний у-т ім. В. Стефаника. Опубл. 25.10.2013 – № u 2013 04536.

147. Бойчук Т. Я. Вплив температури відпалу шпінелі $LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$ на електрохімічні властивості ГСК з анодом на її основі // Лашкарьовські читання 2015. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників. – Київ, 1-3 квітня, 2015. – С.39.

148. Boychuk T.Ya. Electrochemical properties of hybrid supercapacitors based on the nanosized spinel $LiMn_{1.95}Fe_{0.05}O_4$ / T.Ya. Boychuk, I.M. Budzulyak, N.Ya. Ivanichok // XV International Conference on Physics and Technology of thin Films and Nanosystems. – Ivano-Frankivsk, May, 11-16, 2015.– P. 161.

149. Бойчук Т.Я. Шпінель $LiMn_{2-x}Fe_xO_4$ як анодна речовина гібридних суперконденсаторів / Т.Я. Бойчук, І.М. Будзуляк, Н.Я. Іванічок, Б.І. Рачій // «Хімія, фізика та технологія поверхні» та семінар «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали» – Київ, 13–15 травня, 2015.– С. 83.

150. Рачій Б.І. Електрохімічні властивості нанопористого вуглецевого матеріалу у водних електролітах / Б.І. Рачій, Р.П. Лісовський, Н.Я. Іванічок, В.М. Ващинський, Т.Я. Бойчук // Фізика, Електроніка, Електротехніка – Суми, 20-25 квітня, 2015. – С. 95.