

УДК 538.971

І.М. Будзуляк, Н.Я. Іванічок, Р.І. Мерена, Р.П. Лісовський, Б.І. Рачій, І.П. Яремій

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГІБРИДНОЇ СИСТЕМИ $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4/\text{LiBF}_4/\text{C}$

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

Методами хроноамперометрії та вольтамперометрії досліджено електрохімічну поведінку літій-марганцевої шпінелі нестехіометричного складу у якості аноду гібридного електрохімічного конденсатора (ГЕК) в 1 М розчині  $\text{LiBF}_4$  в ацетонітрилі (АЦ). Катодним матеріалом служить пористий вуглецевий матеріал (ПВМ), отриманий гідротермальною карбонізацією фруктових кісточок.

Встановлено що гібридна комірка показує похилий профіль розряду в потенціальному вікні 1,9-0 В і забезпечує питому енергію біля 19 Вт·год/кг, виходячи з загальної маси активних речовин електродів.

**Ключові слова:** подвійний електричний шар, гібридний електрохімічний конденсатор, нанопористий активований матеріал, шпінель, ацетонітрил.

I.M.Budzulyak, N.Ya.Ivanichok, R.I.Merena, R.P.Lisovsky, B.I.Rachiy, I.P.Yaremiy

## THE INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4/\text{LiBF}_4/\text{C}$ HYBRID SYSTEM

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

The electrochemical behavior of lithium-manganese spinel of non-stoichiometric composition as an anode of hybrid electrochemical capacitor (HEC) in 1 M solution of  $\text{LiBF}_4$  in acetonitrile (AC) is investigated by chronoamperometry and voltammetry methods. Nanoporous carbon material (NCM) is as cathode one obtained by hydrothermal carbonization of fruit pits.

It is set that hybrid cell shows a sloping discharge profile in the potential window of 1,9-0 V and provides a specific energy at 19 W·h/kg based on the total weight of active substances electrodes.

**Key words:** hybrid electrochemical capacitor, activated nanoporous material, electric double layer, spinel, acetonitrile.

### Вступ

Накопичення заряду в електрохімічних конденсаторах відбувається або у подвійному електричному шарі (ПЕШ), який утворюється на межі розділу електродного матеріалу з великою питомою площею поверхні (1500-2000 м<sup>2</sup>/г) з електролітом, або за рахунок окисно-відновних реакцій [1]. В останні роки, багато науковців зосередились на дослідженні гібридних конденсаторних систем [2-4]. Термін гібридний електрохімічний конденсатор означає суперконденсатор, у якому в якості позитивного і негативного електродів використовуються різні за природою матеріали, що характеризуються відмінними значеннями електрохімічних потенціалів. ГЕК включають різноманітні комбінації електродних матеріалів, наприклад, провідний полімер/оксид металу [5, 6], оксид металу/вуглецевий матеріал [7-9], провідний полімер/вуглецевий матеріал [10-12]. Отже, на електродах ГЕК відбуваються різні за природою процеси, а саме заряд/розряд ПЕШ на одному з електродів (поляризований електрод) і окислювально-відновна реакція на іншому (неполяризований або слабополяризований електрод) [13]. Така конструкційна особливість дозволяє підвищити напругу одиничного елемента і збільшити робоче вікно напруги ГЕК, що призводить до зростання його питомих енергетичних характеристик.

Нами проведені дослідження гібридної електрохімічної системи, в якій використовується ПВМ в якості негативного електроду і літій-марганцева шпінель нестехіометричного складу  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  як позитивний електрод в органічному електроліті.

## I. Синтез та методи дослідження

В якості катодного матеріалу використовували ПВМ, одержаний з сировини рослинного походження методом гідротермальної карбонізації вихідної сировини при тиску водяної пари  $(12 + 15) \cdot 10^5$  Па з її подальшою термічною активацією при температурі  $673 \pm 3$  К [14].

Синтез анодного матеріалу на основі літій-марганцевої шпінелі складу  $Li_{1,2}Mn_{1,8}O_4$  здійснювався за традиційною керамічною технологією [15] із оксиду марганцю (IV)  $MnO_2$  і гідроксиду літію  $LiOH$ . Вихідні сполуки  $MnO_2$  і  $LiOH$  бралися марки ЧДА. Склад шихти розраховувався згідно формули  $Li_{1,2}Mn_{1,8}O_4$ .

Суміш порошків піддавали помолу і гомогенізації у кульовому млині з додаванням дистильованої води. Після випаровування води формувалися брикети, які просушувалися на повітрі при  $120^\circ\text{C}$ , а потім спікалися при температурі  $900^\circ\text{C}$  протягом 5 год. Брикети, після охолодження в режимі виключеної пічки, розмелювалися, в результаті чого одержувався порошок з середнім розміром часток  $\sim 0,1-0,2$  мкм; в якості зв'язуючої речовини використовувався 10% розчин полівінілового спирту. Спресовані таблетки діаметром 19,0 мм і висотою 3 мм спікалися на повітрі при температурі  $1200^\circ\text{C}$  протягом 5 год, а потім повільно охолоджувалися разом з пічкою.

Рентгенофазовий аналіз проводився на дифрактометрі ДРОН-3 в  $Cu$  та  $Cr$  випромінюванні у геометрії Брега-Брентано в діапазоні кутів  $20^\circ < 2\theta < 110^\circ$ . Аналіз дифрактограм здійснювався за допомогою програмного пакету FullProf.

Визначення структурно-адсорбційних характеристик матеріалу проводилося за допомогою адсорбції азоту при температурі  $T = 77$  К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки ПВМ і літій-марганцевої шпінелі заздалегідь дегазували в потоці гелію при  $453$  К протягом 20 та 3 годин, відповідно.

Електрохімічні дослідження проводились у двохелектродній комірці типорозміру "2525" з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2. Електроди досліджуваних ГЕК виготовлялись у формі ламельок із суміші складу:



СД – струмопровідна добавка (графіт KS-15 фірми «Lonza»), ЗМ – зв'язуючий матеріал (фгорпласт Ф-1211) [16]. Типове масове співвідношення позитивного і негативного електродів було розраховано за відповідними формулами, представленими в [17], і склало 1:2.

Методом вольтаперометрії досліджена залежність питомої ємності від швидкості сканування у межах від 5 до 50 мВ/с. Швидкість зміни напруги на ГЕК задається формулою  $s = \pm \frac{dU}{dt}$ .

Питому ємність ГЕК, яка вимірювалась в гальваностатичному режимі, обчислено за формулою:

$$C_{\text{num}} = \frac{I \cdot t_p}{(U - \Delta U) \cdot m},$$

де  $I$  – розрядний струм,  $t_p$  – час розряду,  $U - \Delta U$  – різниця потенціалів в крайніх точках розрядної кривої,  $m$  – маса активної речовини електродів.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

Рентгенодифрактометричні дослідження отриманого анодного матеріалу вказують на наявність тільки шпінельної фази, яка належить до просторової групи  $Fd3m$ , тобто надвпорядкування у розміщенні іонів літію в структурі немає. Розрахунок з експериментальної дифрактограми катіонного розподілу між підґратками шпінелі дав можливість встановити наступну її структурну формулу:  $(Li_{1,0})[Mn_{1,84} Li_{0,16}]O_{4-\delta}$ . Ступінь наближення теоретичних дифрактограм до експериментальних для зразка з  $Li_{1,2}Mn_{1,8}O_4$  показано на рис. 1.

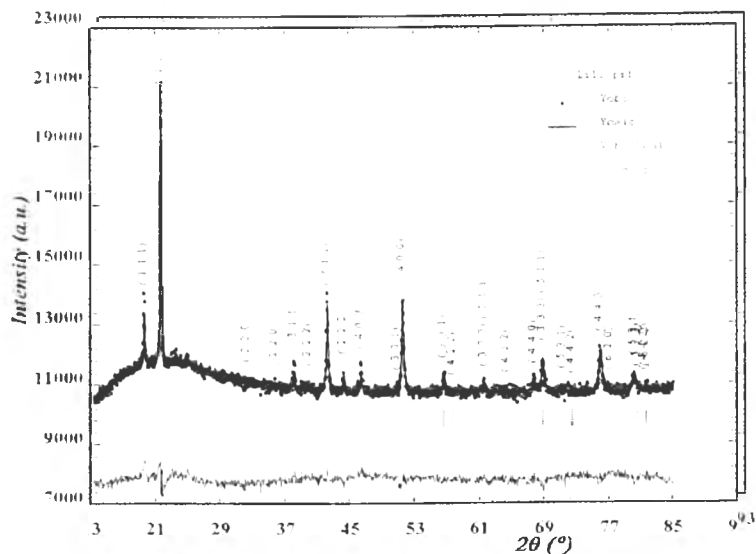


Рис. 1. Дифрактограма синтезованої літій-марганцевої шпінелі

Аналіз ізотерми адсорбції (рис. 2) для ПВМ дозволив визначити його питому поверхню, загальний об'єм пор та їх розподіл як за розмірами, так і за об'ємом. Питому площу поверхні обчислювалася за допомогою багатоточкового методу BET при лінійному графіку залежності  $1/[W(P_0/P)-1]$  від  $P/P_0$  в діапазоні ізотерми адсорбції для відношення  $P/P_0$  в межах від 0,05 до 0,35. Загальний об'єм пор з радіусом меншим за 152,43 нм визначався при тиску насичення  $P/P_0 = 0,99$ . У табл. 1 наведені структурно-адсорбційні характеристики ПВМ.

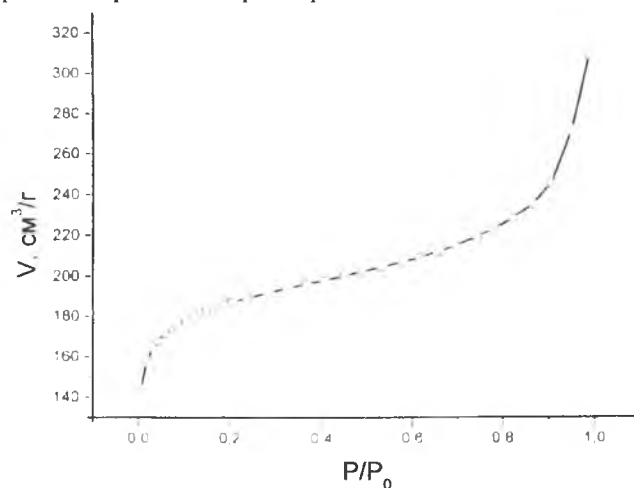


Рис. 2. Ізотерма адсорбції азоту НВМ

Таблиця 1

**Структурно-адсорбційні характеристики ПВМ**

Параметр	ПВМ
Площа поверхні Multipoint BET, $S_a (m^2 \cdot g^{-1})$	700
Загальний об'єм пор, $V_{заг} (cm^3 \cdot g^{-1})$	0,477
Об'єм мікропор, $V_m (cm^3 \cdot g^{-1})$	0,225
Площа поверхні мікропор, $S_m (m^2 \cdot g^{-1})$	546

Питома поверхня літій-марганцевої шпінелі, визначена за допомогою зазначеного методу ВЕТ, становила  $\sim 2 \text{ м}^2/\text{г}$ , а її насипна густина складала  $1,66 \text{ г}/\text{см}^3$ .

На рис. 3 зображено перший цикл заряду/розряду ГЕК. В якості електроліту було використано 1 М розчин  $\text{LiBF}_4$  в АЦ при постійній силі струму 10 мА в межах зміни потенціалу від 0 до 2,5 В.

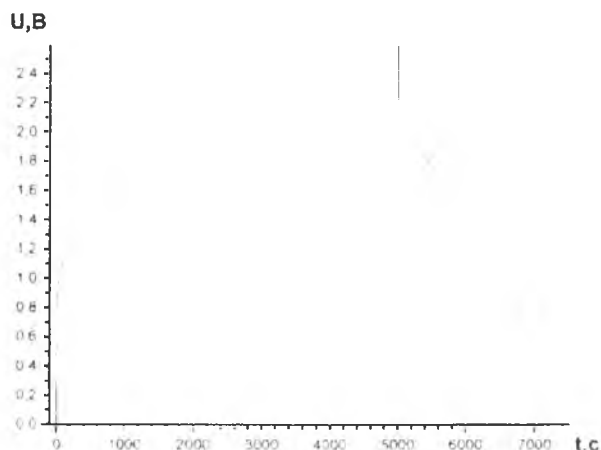


Рис. 3. Графічне зображення першого циклу заряду/розряду комірки ГЕК в 1 М розчині  $\text{LiBF}_4$  в АЦ при постійній силі струму 10 мА в потенціальному вікні від 0 до 2,5 В

Відразу ж після заряду ГЕК до 2,5 В, він був розряджений без релаксації так, як показано на рис. 1. Розряд ГЕК здійснювався за лінійним законом у межах 1,9-0 В, що свідчить про його типову ємнісну поведінку. Питома ємність ГЕК, розрахована за першим профілем розряду, становила 20 мА год/г (76 Ф/г), а питома енергія – 19 Вт·год/кг. На початку циклу заряду/розряду спостерігається стрибок потенціалу, величина якого зростає із збільшенням густини струму.

На рис. 4 показано потенціодинамічні вольтамперограми (ПВ) ГЕК, які вказують на його ємнісну поведінку в межах від 0 до 2,5 В [3].

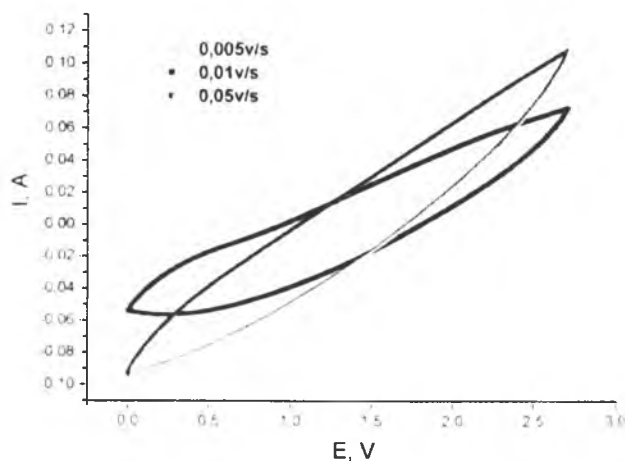


Рис. 4. Вольтамперограми ГЕК, отримані при швидкості сканування 5, 10 і 50 мВ/с

## Висновки

Показана можливість функціонування ГЕК, сформованого на основі  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  і ПВМ як позитивного і негативного електродних матеріалів, відповідно, в 1 М розчині  $\text{LiBF}_4$  в АЦ. Розряд ГЕК є лінійним, що свідчить про його типову ємнісну поведінку. Досягнуто значення питомої енергії ГЕК на рівні 19 Вт·год/кг.

1. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. – N.Y.: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999. – 698 p.
2. Beliakov A.I. Asymmetric type electrochemical capacitors // in Proc. of “The 12th International Seminar on DLC and Similar Energy Storage Devices”, Dec. 9-11, 2002, Deerfield Beach, FL, USA – 2002. V. 7, №3. – P. 154–168.
3. Sang-Bok Ma A novel concept of hybrid capacitor based on manganese oxide materials / Sang-Bok Ma, Kyung-Wan Nam, Won-Sub Yoon [et. al.] // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – V. 9. – P. 2807–2811.
4. Кузнецов В. Конденсаторы с двойным электрическим слоем (ионисторы): разработка и производство / Кузнецов В., Панькина О., Мачковская Н. [и др.] // *Компоненты и технологии*. – 2005. – № 6. – С.48–59.
5. Pasquier A. D.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /poly(methyl)thiophene asymmetric hybrid electrochemical device / Pasquier A. D., Laforgue A., Simon P. // *Journal of Power Sources*. – 2004. – V. 125, № 1. – P. 95–102.
6. Pasquier A. D. A Nonaqueous Asymmetric Hybrid  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Poly(fluorophenylthiophene) Energy Storage Device / Pasquier A. D., Laforgue A., Simon P. [et al.] // *Journal of Electrochemical Society*. – 2002. – V. 149, № 3. – P. A302–A306.
7. Hong M. S. Use of KCl Aqueous Electrolyte for 2 V Manganese Oxide/Activated Carbon Hybrid Capacitor / Hong M. S., Lee S. H., Kim S. W. // *Electrochemical Solid-State Letters*. – 2002. – V. 5, № 10. – P. A227–A230.
8. Park J. H. An Electrochemical Capacitor Based on a  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /Activated Carbon Composite Electrode / Park J. H., Park O. O., Shin K. H. [et al.] // *Electrochemical Solid-State Letters*. – 2002. – V. 5, № 2. – P. H7–H10.
9. Brousse T. A Hybrid Activated Carbon-Manganese Dioxide Capacitor using a Mild Aqueous Electrolyte / Brousse T. A., Toupin M., Belanger D. // *Journal of Electrochemical Society*. – 2004. – V. 151, №4. – P. A614–A622.
10. Fabio A. D. Carbon-Poly(3-methylthiophene) Hybrid Supercapacitors / Fabio A. D., Giorgi A., Mastragostino M. [et al.] // *Journal of Electrochemical Society*. – 2001. – V. 148, №8. – P. A845–A850.
11. Park J. H. Hybrid electrochemical capacitors based on polyaniline and activated carbon electrodes / Park J. H., Park O. O. // *Journal of Power Sources*. – 2001. – V. 111, № 1. – P. 185–190.
12. Balducci A. Cycling stability of a hybrid activated carbon//poly(3-methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid as electrolyte / A. Balducci, W.A. Henderson, M. Mastragostino [et al.] // *Electrochimical Acta*. – 2005. – V. 50, № 11. – P. 2233–2237.
13. Conway B., Pell W. Peculiarities and advantages of hybrid capacitor devices on combination of capacitor and battery type electrodes, in Proc. of “The 12th International Seminar on DLC and Similar Energy Storage Devices”, Dec. 9-11, 2002, Deerfield Beach, FL, USA.
14. Спосіб отримання нанопористого вуглецю для електродів суперконденсаторів: патент 88174 МКП(2009) H01G 2/00, H01G 4/008 / Аврамов І. І., Остафійчук Б. К., Миронюк І. Ф. та ін. – Заявл. 06.03.07; опубл. 25.09.09, Бюл. № 18.
15. Третьяков Ю. Д. Кинетика процессов, происходящих при термической обработке ферритов / Третьяков Ю.Д., Олейников Н. Н., Граник В. А. // *Физико-химические основы термической обработки ферритов*. – Изд. Московского университета. – 1973. – С. 158-174.
16. Молекулярний накопичувач енергії: патент N 45576A МКП7 H01G2/00, H01G4/00, H01G5/00, H01C7/00 / Будзуляк І. М., Григорчак І. І., Миронюк І. Ф. та ін. – Заявл. 23.01.01; опубл. 15.04.02, Бюл. № 4.
17. Jianling Li. Analysis of electrodes matching for asymmetric electrochemical capacitor / Jianling Li, Fei Gao // *Journal of Power Sources*. – 2009. – 2. – P. 1184–1193.

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

**Іванічок Наталія Ярославівна** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Мерена Роман Іванович** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Лісовський Роман Петрович** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник спільної науково-дослідної лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України та ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Рачій Богдан Іванович** – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Яремій Іван Петрович** – кандидат фізико-математичних наук, докторант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».