

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Фізико-технічний факультет

Кафедра матеріалознавства і новітніх технологій

ДИПЛОМНА РОБОТА

на здобуття другого (магістерського) рівня вищої освіти

на тему: «Гібридні електрохімічні конденсатори на основі нанопористого вуглецевого матеріалу»

Виконав:

студент 2 курсу,

ФА-21 групи

спеціальності 104-Фізика та астрономія

Ковтонюк Володимир Анатолійович

Керівник: доктор фізико-математичних наук,

професор Богдан РАЧІЙ

Рецензент: доктор фізико-математичних наук,

професор Володимир МАНДЗІЮК

Івано-Франківськ – 2023 р.

АНОТАЦІЯ

Дипломна робота містить критичний огляд літературних джерел, який висвітлює стан досліджуваної проблеми. Розглянуто механізми накопичення заряду в електрохімічних системах симетричного та асиметричного (гібридного) типу. Описані способи отримання електродних матеріалів – термічно активованого вуглецю і цинк-манганової шпінелі, та методи досліджень їх фізико-хімічних властивостей та енергоємнісних характеристик електрохімічних систем, сформованих на їх основі.

У дипломній роботі представлені результати дослідження отриманих матеріалів (термоактивованого вуглецю і цинк-манганової шпінелі), для подальшого їх застосування в якості електродів електрохімічних систем накопичення енергії. В роботі вивчено та представлено результати для морфологічних, структурно-адсорбційних та електропровідних характеристик отриманих матеріалів. Вивчено електрохімічні властивості отриманих електродних матеріалів в 33 % водному розчині КОН. На основі отриманих матеріалів сформовані електрохімічні системи симетричного та асиметричного типу та досліджено експлуатаційні параметри даних систем.

Ключові слова: активований вуглець, цинк-манганова шпінель, водний електроліт, питома ємність, електрохімічна система.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ: СУПЕРКОНДЕНСАТОРИ ТА ЛІТІЙ-ІОННІ БАТАРЕЇ, ПРОБЛЕМИ РОЗВИТКУ ГІБРИДНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ	9
1.1. Суперконденсатори та літій-іонні батареї: принцип функціонування, переваги і недоліки	9
1.2. Гібридні суперконденсатори	12
1.2.1. Складові елементи конструкції ГСК	13
1.2.2. Принцип роботи ГСК	15
РОЗДІЛ 2. ОТРИМАННЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОДІВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ	19
2.1. Синтез активованого вуглецю та шпінелі $ZnMn_2O_4$	19
2.2. Методи дослідження	20
2.2.1. Скануюча електронна мікроскопія	21
2.2.2. Рентгенівська дифрактометрія	22
2.2.3. Метод низькотемпературної порометрії	23
2.2.4. Метод імпедансної спектроскопії для дослідження електропровідності матеріалу	24
2.2.5. Методи електрохімічних досліджень	26
РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ, ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ	30
3.1. Структура, стан поверхні та електропровідні властивості активованого вуглецю	30
3.2. Електрохімічні властивості активованого вуглецю	35
3.3. Структура та електропровідні властивості шпінелі $ZnMn_2O_4$	40

3.4. Електрохімічна поведінка цинк-марганцевої шпінелі у водному розчині КОН	46
РОЗДІЛ 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ АКТИВОВАНОГО ВУГЛЕЦЮ І ЦИНК-МАРГАНЦЕВОЇ ШПІНЕЛЬ	51
4.1. Формування та енергоємнісні характеристики електрохімічної системи симетричного ТАВ / ТАВ у водному електроліті	51
4.2. Формування та електрохімічні характеристики гібридного суперконденсатора ТАВ / $ZnMn_2O_4$	56
ВИСНОВКИ	64
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	66

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЛІБ – літій-іонна батарея

СК – суперконденсатор

ГСК – гібридні суперконденсатори

АВ – активований вуглець

ПЕШ – подвійний електричний шар

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ЦВА – циклічна вольтамперометрія

ЕІС – електрохімічна імпедансна спектроскопія

ЕЕС – еквівалентна електрична схема

ВСТУП

Розвиток портативної електроніки, електромобілів і інтелектуальних електромереж збільшує потребу в надійних пристроях накопичування енергії з безпечною роботою та високою потужністю [1,2]. Літій-іонні батареї (ЛІБ) і суперконденсатори (СК) є двома прикладами надійних та економічно ефективних технологій зберігання та перетворення енергії.

Принцип функціонування ЛІБ базується на протікання оборотних реакцій Фарадея, які можуть забезпечити високу густину енергії. Проте їхніми недоліком є низька густина потужності та обмежений термін експлуатації. Останніми роками ЛІБ інтенсивно вивчалися як один із найперспективніших кандидатів для застосувань в якості пристроїв зберігання енергії. Однак сучасні електродні технології на основі графіту, які використовуються в ЛІБ, мають такий недолік, як обмежені можливості навантаження та обмежений термін експлуатації [3]. Щоб вирішити ці проблеми, вчені дослідили низку альтернативних матеріалів, включаючи оксиди металів і провідні полімери [4]. Основні зусилля були зосереджені на скорочення часу накопичення енергії та заряджання, збільшення кількості накопиченого заряду на одиницю маси або об'єму, збільшення здатності до циклювання та зниження вартості технологій виробництва.

СК є пристроями накопичення енергії, які можуть забезпечити високу густину енергії при високій густині потужності протягом великої кількості циклів [5-7]. СК використовуються в додатках, де потрібна велика кількість зарядів-розрядів у швидкій послідовності, наприклад, у системах резервного копіювання та електричні генератори. Проте, одним із головних недоліків СК є їх низька густина енергії порівняно з ЛІБ. Таким чином, більшість останніх досліджень було присвячено розробці СК із підвищеною густиною енергії без зменшення густини потужності. СК, як правило, виготовляються шляхом використання матеріалів з великою питомою площею поверхні або псевдоємнісних матеріалів, включаючи провідні полімери та оксиди металів [6]. Псевдоємні матеріали забезпечують вищу густину енергії завдяки механізму перенесення заряду на основі окисно-відновного процесу.

Поєднання електрода СК з електродом ЛБ в одному пристрої створює новий клас накопичувачів енергії, відомих як гібридні суперконденсатори (ГСК) або асиметричні суперконденсатори, який може забезпечити їх ефективне функціонування електрохімічної системи в плані отримання високих питомих потужності і енергії одночасно.

Об'єктом даного дослідження є процеси накопичення заряду у водних симетричних та гібридних електрохімічних системах на основі активованого вуглецю (AB) та шпінелі $ZnMn_2O_4$.

Предметом дослідження є вивчення структури, морфології, провідних та електрохімічних властивостей AB і $ZnMn_2O_4$; визначення енергоємнісних параметрів електрохімічних системах з електродами на основі AB і $ZnMn_2O_4$.

Мета роботи: отримати електродні матеріали (AB і $ZnMn_2O_4$) та дослідити їх структурно-морфологічні, електрохімічні властивості; дослідити фізико-хімічні процеси накопичення заряду у пристроях генерації електроенергії, сформованих на основі AB і $ZnMn_2O_4$.

Для реалізації зазначеної мети було поставлено такі **завдання**:

- отримати AB і шпінель $ZnMn_2O_4$, з метою їх застосування як матеріалів-основу для електродів СК;
- дослідити структурно-морфологічні, електропровідні і енергоємнісні характеристики отриманих AB і $ZnMn_2O_4$;
- сформувані симетричні та асиметричні електрохімічні системи на основі отриманих AB і $ZnMn_2O_4$;
- встановити оптимальні умови для функціонування електродів різного механізму накопичення заряду в єдиній електрохімічній системі та визначити енергоємнісні параметри сформованих симетричних та асиметричних електрохімічних систем.

Для виконання роботи було використано комплекс **методів дослідження**: X-променева дифрактометрія, скануюча електронна мікроскопія, низькотемпературна адсорбційна порометрія, циклічна вольтамперометрія, гальваностатичне циклювання, імпедансна спектроскопія.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел (89 посилань). Робота виконана на 75 сторінках, містить 42 рисунки і 7 таблиць.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ: СУПЕРКОНДЕНСАТОРИ ТА ЛІТІЙ-ІОННІ БАТАРЕЇ, ПРОБЛЕМИ РОЗВИТКУ ГІБРИДНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

1.1. Суперконденсатори та літій-іонні батареї: принцип функціонування, переваги і недоліки

Принцип роботи СК заснований на накопиченні заряду на межі між поверхнею електрода та електролітом, відомому як подвійний електричний шар (ПЕШ). Цей фізичний процес дуже оборотний, до тисячі циклів і не викликає хімічних реакцій або фазових змін. СК можна сконструювати з двох ідентичних паралельних вуглецевих електродів у комірці, наповненій електролітом і розділеній сепаратором (рис. 1.1). При розімкнутому колі різниці потенціалів немає, однак, якщо коло замкнути і підключити комірку до зовнішнього джерела живлення, то струм почне текти від одного електрода до іншого, створюючи різницю потенціалів між електродами. Заряд буде розділений і накопичений на обох струмовідводах комірки в області між електродом і електролітом. Якщо коло згодом розімкнути, різниця потенціалів буде продовжувати існувати, оскільки заряд уже був накопичений, коли сольватовані іони електроліту притягувалися до електрода з протилежним зарядом. ПЕШ – це дуже тонкий шар (~ 1 нм) з прямим контактом як з електролітом, так і з поверхнею електрода. Кількість накопиченого заряду залежить від площі поверхні електрода, тому АВ є ідеальним матеріалом для СК (оскільки площа поверхні АВ може досягати 2300 м²/г) [8].

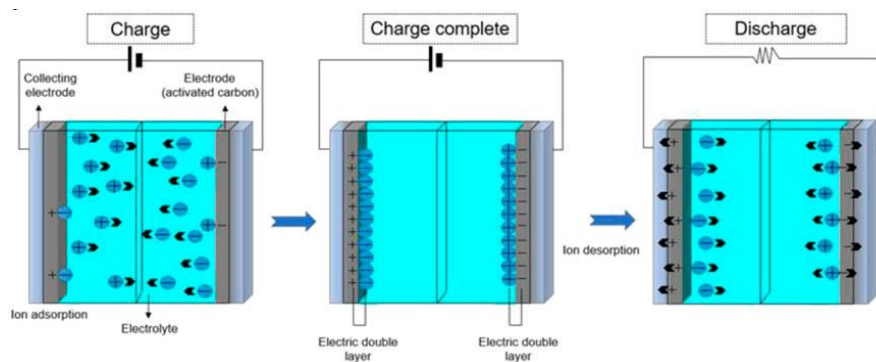


Рис. 1.1. Схематичне зображення робочого механізму СК [9]

Процес заряду-розряду СК відбувається дуже швидко (секунди) завдяки легкого руху йонів із об'єму електроліту до поверхні активного матеріалу і навпаки, а також тому, що на межі розділу не відбувається реакції і обмежується лише дифузією йонів до активних центрів. На додаток до механізму ПЕШ, механізм вторинного перенесення заряду, заснований на оборотних фарадичних реакціях, може відігравати роль у зберіганні заряду в СК. Цей механізм заснований на накопиченні заряду шляхом дифузії іонів в активний матеріал і викликає фазові зміни – псевдоємнісне накопиченні заряду. В залежності від типу активного матеріалу, псевдоємність зазвичай становить 5-10 % від загальної ємності СК [10].

Принцип роботи ЛББ заснований на протіканню фарадеївських окислювально-відновних реакціях, тобто заряд генерується через фазові зміни в електродах, а не на межі електрод/електроліт, як у випадку СК. Активний матеріал зазвичай складається з літєвих інтеркальованих сполук (рис. 1.2) [11,12]. Під час процесу розряду позитивно заряджені йони рухатимуться від анода до катода через середовище електроліту, що змусить електрони анода рухатися через зовнішнє коло, генеруючи струм. Ці електрони зустрінуться з позитивними йонами, дифундуючи в протилежний електрод. Цей процес відбувається у зворотному порядку під час заряду комірки [13-15].

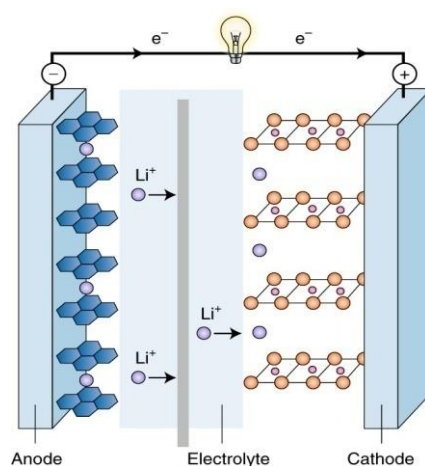


Рис. 1.2. Схематичне зображення будови ЛББ та механізму роботи [15]

Електрохімічні характеристики ЛББ залежать від типу активного матеріалу та електроліту, і, як наслідок, впливають на робочу напругу. Найбільш часто

використовуваними активними матеріалами для ЛІБ є оксид літію-кобальту (LiCoO_2), оксид літію-марганцю, фосфат літію-заліза і оксид літію-нікелю-марганцю-кобальту. LiCoO_2 є найбільш широко використовуваним активним матеріалом, оскільки він має вищу густину енергії порівняно з іншими матеріалами, однак він швидше виходить з ладу під час циклювання, що призводить до зниження терміну експлуатації. Також, ЛІБ становлять загрозу безпеці, якщо вони пошкоджені, оскільки вони використовують легкозаймісті електроліти всередині елементів під тиском.

Таблиця 1.1 підсумовує основні відмінності між ЛІБ і СК. Ці відмінності зумовлені різницею в механізмі перенесення заряду [10,13].

Таблиця 1.1.

Порівняння ЛІБ і СК

	ЛІБ	СК
Механізм накопичення заряду	Окисно-відновні реакції Фарада	ПЕШ/Псевдоємність
Обмеження потужності	Кінетика реакції, активний матеріал і провідність	Провідність електроліту (як швидко йони можуть дифундувати всередині електроліт)
Енергетичні обмеження	Маса активного матеріалу	Питома площа поверхні
Швидкість розряду	Контролюється кінетикою дифузії літію	Контролюється накопиченням фізичного заряду
Причини обмеження тривалості циклювання	Стабільність матеріалу та оборотність реакції	Побічні реакції
Густина енергії (Вт·год/кг)	< 150	< 10
Густина потужності (Вт/кг)	2-15	< 14000
Кількість циклів	500-3000	100000
Час заряду-розряду	Години	Секунди/хвилини

1.2. Гібридні суперконденсатори

Концепція створення гібридного пристрою полягає в взаємодоповненні характеристик акумуляторів і суперконденсаторів. Найпростіший підхід до виготовлення ГСК полягає в поєднанні одного електрода від батареї та одного електрода від суперконденсатора в одній асиметричній комірці. Комбінація двох механізмів накопичення заряду повинна, теоретично, збільшити максимальну ємність заряду. Загальний накопичений заряд визначається внеском ємності кожного електрода, тобто, загальний переданий заряд повинен дорівнювати сумі зарядів на кожному електроді ГСК [16]. Однак тип активного матеріалу, який використовується на кожному електроді та інші компоненти комірки, визначають кількість накопиченого заряду, стабільність пристрою, здатність до тривалого циклювання, а також густини потужності та енергії. Основним недоліком цього підходу є невідповідність величини переданої потужності та густини енергії кожного електрода як при низьких, так і при високих значеннях струму. При низькій швидкості струму відносно повільна кінетика фарадеївської реакції в електроді акумуляторного типу домінуватиме в механізмі перенесення заряду. Коли швидкість струму зростає, швидкість фарадеївських реакцій не зможе відповідати швидкості передачі заряду ПЕШ. Таким чином, при високих значеннях струму заряд ПЕШ буде домінувати, забезпечуючи густину енергії та густину потужності, нижчу, ніж для СК [10,16]. Щоб подолати це, надзвичайно важливо покращити характеристики матеріалу електродів на електроді акумуляторного типу для забезпечення високої густини енергії, одночасно забезпечуючи високу густину потужності, яка відповідає кінетиці накопичення заряду ПЕШ на електроді конденсаторного типу.

Співвідношення між густиною енергії та густиною потужності для різних накопичувачів енергії узагальнено на так званій діаграмі Рагоне (рис. 1.3). Класифікація продуктивності гібридних пристроїв оцінюється за їх розташуванням на даній діаграмі по відношення до інших пристроїв. Наприклад,

високоякісні ГЕК повинні мати продуктивність, яка може перевершувати як ЛІБ, так і СК на графіку Рагоне.

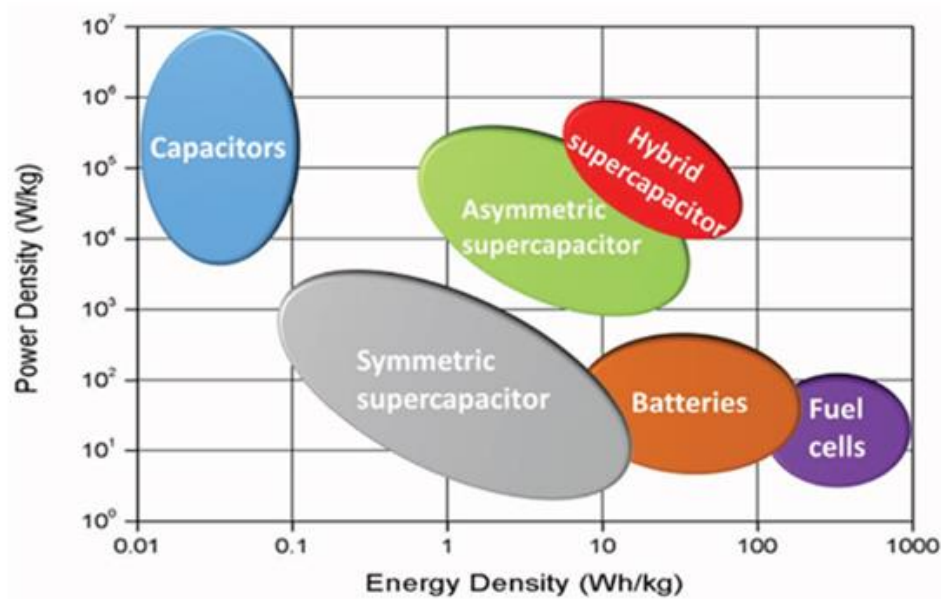


Рис. 1.3. Графік Рагоне для різних накопичувачів енергії [17]

1.2.1. Складові елементи конструкції ГСК

Основними компонентами ГСК є катод і анод, електроліт і сепаратор, як показано на рис. 1.4.

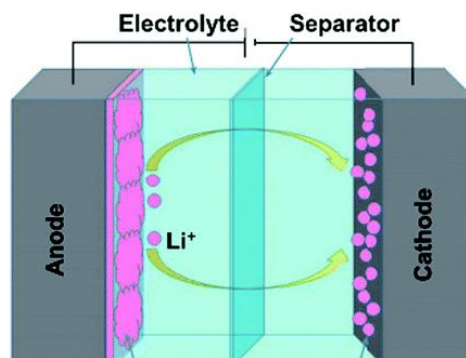


Рис. 1.4. Схематично структури ГСК [18]

Вибір відповідних матеріалів для катода та анода залежить від низки факторів [10,19]: 1) питома площа поверхні АВ: електростатичне накопичення заряду ПЕШ зберігається на поверхні активного матеріалу; 2) електропровідність:

матеріали з високою провідністю можуть працювати при вищій густині струму та сприяти швидшій кінетиці реакції, що призведе до більш високої швидкості та збереження ємності; 3) стабільність матеріалу: важливо вибирати матеріали з високою механічною та хімічною стабільністю. Стабільність матеріалу є вирішальним фактором для визначення терміну служби ГСК; 4) вартість і безпека: вибір безпечних, доступних і економічно ефективних матеріалів є важливим фактором для практичного впровадження ГСК електродів. Фарадеївський електрод в ГСК діятиме як «постачальник енергії», а електрод, який працює за рахунок накопичення заряду на ПЕШ – як «постачальник потужності».

Сепаратор в ГСК розташовується в центрі пристрою (рис. 1.4.), на однаковій відстані від кожного електрода. Основною функцією сепаратора є запобігання прямому контакту між двома електродами, одночасно дозволяючи іонам дифундувати в електроліті. При виборі відповідного сепаратора необхідно враховувати ряд факторів, таких як: 1) механічна стабільність і проникність, 2) хімічна стабільність у різних електролітичних середовищах, 3) іонна провідність, яка забезпечує легку дифузію через мембрану сепаратора, 4) електропровідність: потрібна погана електропровідність, щоб уникнути короткого замикання в колі. Найбільш використовувані сепаратори в ГСК виготовлені з поліетилену, полівінілового спирту, поліолефіну та поліпропілену [20].

Термодинамічна стабільність електроліту визначає робочу напругу, яка безпосередньо впливає на густину енергії та потужності електрохімічної системи. Вибір відповідного електроліту залежить головним чином від хімічної стабільності активного матеріалу в середовищі електроліту. Інші фактори, які слід враховувати, також включають [18,21]: 1) хімічну та термічну стабільність самого електроліту, 2) провідність (потрібна хороша іонна провідність і погана електропровідність), 3) іонна концентрація та чистота, 4) розмір сольватованих іонів (розмір сольватованих іонів повинен бути меншим, ніж пори мембрани сепаратора), 5) в'язкість (прийнятні рівні в'язкості необхідні для мінімізації опору

дифузії іонів в електроліті), 6) вартість, 7) безпека та вплив на навколишнє середовище.

Найчастіше електроліти розчиняються в органічних або водних розчинниках. Органічні електроліти можуть працювати у вікні відносно високого потенціалу (2,5 - 3,5 В), що має вирішальне значення для збільшення густини енергії. Однак органічні електроліти легкозаймисті, дорогі і вимагають суворого атмосферного контролю під час виготовлення пристрою (в боксі), щоб забезпечити хімічну стабільність [18]. З іншого боку, водні електроліти безпечніші, недорогі, доступні у великій кількості та хімічно стабільні в звичайних кімнатних умовах. Однак водні електроліти мають обмежене вікно робочої напруги. Робоча напруга водних електролітів визначається типом електроліту і може досягати 2 В [16,21,22].

Крім органічних і водних електролітів, іонні рідкі електроліти (іонні рідини), що складаються з аніонів і катіонів (тобто розплавлені солі), також використовуються в накопичувачах енергії. Іонні рідини відомі своєю високою хімічною та термічною стабільністю та високою робочою напругою (до 4 В). Однак іонні рідини, як правило, дорогі, мають високу в'язкість та низьку іонну провідність [21].

1.2.2 Принцип роботи ГСК

Як згадувалося раніше, компонент СК у пристрої ГСК генеруватиме заряд за допомогою механізмів ПЕШ і псевдоємності, тоді як компонент ЛІБ генеруватиме заряд лише за допомогою фарадеївських окисно-відновних реакцій. Коли поверхня СК-електрода піддається впливу електроліту, на межі електрод-електроліт утворюється дуже тонкий ПЕШ, у якому два шари зарядів будуть утворюватися по обидва боки поверхні розділу між електролітом і електродом. Перший шар зарядів складається з адсорбованих йонів, накопичених на поверхні активного матеріалу (рис. 1.5).. Другий шар називається дифузійним шаром, який

включає заряди, притягнуті до поверхні активного матеріалу кулонівськими силами та тепловим рухом сольватованих йонів в електроліті [10].

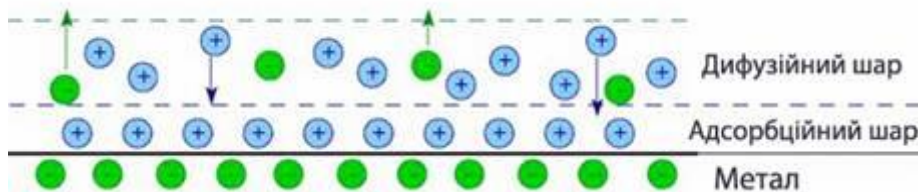


Рис. 1.5. Механізм накопичення заряду ПЕШ.

Псевдоємність виникає, коли десольватовані йони електроліту дифундують в об'єм активного матеріалу, викликаючи окисно-відновні реакції. Псевдоємність виникає лише в ПЕШ, і роблять внесок у загальну ємність СК-електрода. Внесок псевдоємності зростає зі збільшенням робочої напруги, яка діє як рушійна сила для міграції десольватованих іонів. На величину псевдоємності також впливає конструкція електродів і тип використовуваного електроліту [24]. Загальна питома ємність СК вимірюється у фарадах на грам (Ф/г) і виражається рівнянням [25]:

$$C = \frac{q}{m \cdot U}, \quad (1.1)$$

де C – питома ємність (Ф/г), q – накопичений заряд (Кл), m – маса активного матеріалу (г), U – робочий діапазон напруги (В).

Оскільки два механізми роблять свій внесок у загальну ємність, теоретичну ємність для кожного механізму можна розрахувати окремо за допомогою наступних рівнянь [10,25]:

для EDL:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d}, \quad (1.2)$$

де ϵ_r – відносна діелектрична проникність ПЕШ (Ф/м), ϵ_0 – діелектрична проникність у вакуумі (Ф/м), A – питома площа поверхні активного матеріалу (м²/г), d – товщина ПЕШ (м).

Псевдоємність:

$$C = \frac{n \cdot F}{M \cdot U}, \quad (1.3)$$

де n – кількість електронів, що беруть участь у фарадеївській реакції, F – стала Фарадея (96485 Кл/моль), M – молекулярна маса (г/моль), а U – діапазон робочої напруги (В).

Кількість йонів і електронів, що утворюються в результаті хімічних окисно-відновних реакцій, визначає ємність. Теоретична ємність (мА·год/г) може бути розрахована на основі формули фарадеївської реакції. Наприклад, рівняння реакції для LiC_6 :



Теоретична питома ємність розраховується за допомогою рівняння [13]:

$$C_s = \frac{e \cdot F}{n \cdot M} = 1 \times \frac{96485}{6} \times 12 = 372 \text{ мА} \cdot \text{год/г}, \quad (1.5)$$

де C_s – питома ємність у мА·год/г, e – кількість електронів, F – стала Фарадея, n – кількість молей, що прореагували, а M – молекулярна маса (г/моль). Теоретична ємність вимірюється С-швидкістю (мА/г). Показник 1С означає, що прикладений струм розряду може повністю розрядити батарею за 1 годину.

Поєднання двох різних механізмів в одному гібридному пристрої визначатиме вікно робочої напруги та загальну вихідну енергію та потужність пристрою (рис. 1.6). На рис. 1.6 (а) показано один електрод СК і відповідний профіль перенесення заряду. Профіль потенціалу є лінійним, оскільки механізм ПЕШ заснований на фізичній адсорбції заряду на поверхні активного матеріалу. Таким чином, енергія, що зберігається на одному СК - електроді, дорівнюватиме площі трикутника, зображеного на малюнку рис. 1.6 (а) [26]. На електроді акумуляторного типу (фарадеївський електрод) спостерігається Нернстівська поведінки, яка включає зміну фази та досягнення рівноваги. Під час рівноваги рушійні сили, що переміщують заряди, будуть у стабільному стані, що веде до плато напруги, таким чином, енергія, яка накопичується на фарадеївському електроді, дорівнюватиме площі під кривою, представленою на рис. 1.6 (б) [26].

Поєднання двох електродів з різним механізмом накопичення заряду в одному пристрої, об'єднує високу густину потужності матеріалів з ПЕШ з високою густиною енергії фарадеївського окисно-відновного матеріалу, як показано на рис. 1.6 (с). Це поєднання супроводжуватиметься збільшенням робочого вікна напруги, що, у свою чергу, теоретично повинно призвести до збільшення густини енергії та густини потужності [16,27].

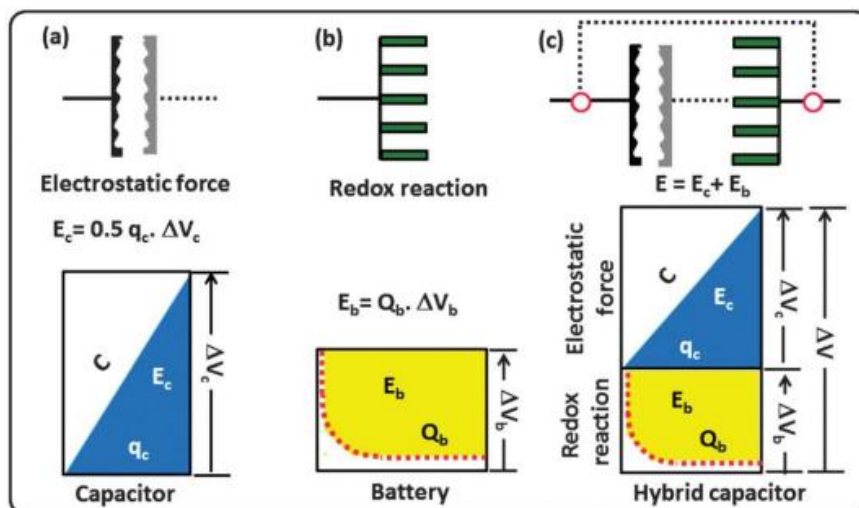


Рис. 1.6. Схематичне зображення одноелектродної системи СК (а) батареї(б) і ГСК (с), та профілі заряд-потенціалів з відповідними рівняннями для накопичення енергії. E — густина енергії, q — заряд, U — напруга [26]

РОЗДІЛ 2. ОТРИМАННЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОДІВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРІВ

2.1. Синтез активованого вуглецю та шпінелі $ZnMn_2O_4$

Однією з головних цілей цієї роботи є використання простих і недорогих методів отримання електродних матеріалів для електрохімічних джерел живлення. Для досягнення цього було застосовано два методи синтезу: метод термічної активації для отримання пористого вуглецевого матеріалу і технологію золь-гель синтезу для шпінелі $ZnMn_2O_4$.

Вуглецеві матеріали з розвиненою площею внутрішньої поверхні отримуються методами карбонізації та активації рослинної біомаси при високих температурах. У даній роботі для отримання вихідного вуглецевого матеріалу використовували рослинну сировину (шкарлупу волоських горіхів), яку піддавали процесу карбонізації при температурі 900 °С. Для покращення структурно-адсорбційних характеристик отриманого матеріалу (зокрема, розкриття внутрішніх і утворення нових пор) проводилася термічна активація при температурі 400 °С протягом 1 год (зразок ТАВ).

Оксиди марганцю з різними структурами викликають великий інтерес у багатьох дослідженнях через їх особливі властивості та застосування. Більшість структурних каркасів оксидів марганцю складаються з октаєдричних одиниць [29]. Структурні відмінності зазвичай пов'язані з варіаціями розміру частинок і типом хімічного складу дефекту [30]. Оскільки оксиди марганцю з різними структурами демонструють чудові катіонообмін і молекулярно-адсорбційні властивості, їх можна використовувати як йонні сита, молекулярні сита, каталізатори та катодні матеріали для літєвих батарей [31-35]. Манганіти перехідних металів можна одержати шляхом осадженням, гідротермічних або золь-гель процесів [29]. Основна перевага цих низькотемпературних методів полягає в отриманні твердих речовин з великою питомою площею поверхні та високою пористістю в мезо- та макродіапазонах.

Золь-гель метод забезпечує відмінний контроль змішування через здатність змінювати відносну реактивність прекурсора. Принцип синтезу полягає в отриманні ксерогелю обох похідних металів у відповідному органічному розчиннику шляхом реакції з водою в стехіометричних кількостях, при цьому встановлюючи необхідний рН за допомогою легких основ і кислот. Надкритичне сушіння виконується щодо розчинника, який демонструє найвищу критичну температуру у випадку, коли вибрано два різних розчинника або диспергатора. Манганіти перехідних металів мають структуру кубічної шпінелі, в якій йони кисню утворюють гранецентровану кубічну решітку, а два різні міжвузлові місця, зайняті катіонами, мають два типи: тетраєдричні та октаєдричні позиції [31]. Кристалічна структура шпінелі формується лише тоді, коли йонний радіус катіона становить менше приблизно 1 Å. Якщо він > 1 Å, то електростатичні кулонівські сили недостатні для забезпечення стабільності кристала [32].

Шпінель $ZnMn_2O_4$ отримували за допомогою золь-гель методу, процедура якого детально описана в [28]. Спочатку подрібнені $MnCO_3$ (2,3 г) і $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (5,8 г) у 40 мл етиленгліколю в 500 мл склянці. Суміш кип'ятили на плиті 3 год до зникнення жовтого диму. Осад охолоджували, промивали етанолом, сушили і прожарювали при 800 °C протягом 3 годин. Вихідні матеріали $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ і $MnCO_3$ брали марки ЧДА.

2.2. Методи дослідження

Дослідження фізико-хімічних властивостей отриманих електродних матеріалів є важливим кроком для розуміння зв'язку між структурно-морфологічними (тобто хімічний склад, фізична морфологія та структура) та електрохімічними характеристиками даних матеріалів. Розуміння впливу структури та хімічного складу матеріалів на електрохімічні характеристики має важливе значення для виявлення недоліків матеріалу. Зокрема, це може допомогти у вдосконаленні процедур синтезу.

2.2.1. Скануюча електронна мікроскопія

Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) – це метод візуалізації з високою роздільною здатністю (рис.2.1.), який використовується для дослідження морфології матеріалів у мікро- та наномасштабах. Принцип роботи СЕМ передбачає направлення пучка короткохвильових електронів на поверхню досліджуваного зразка. Електронний пучок генерується електронною гарматою, пучок фокусується на зразку набором електромагнітних лінз. Коли пучок електронів потрапляє на поверхню зразка; вторинні та зворотно розсіяні електрони будуть захоплені детекторами, закріпленими над зразком. Електронний промінь сканується растрово над зоною перевірки, а виявлені електрони перетворюються на електричні сигнали, які обробляються системою збору даних для створення остаточного зображення перевіреної області [36].

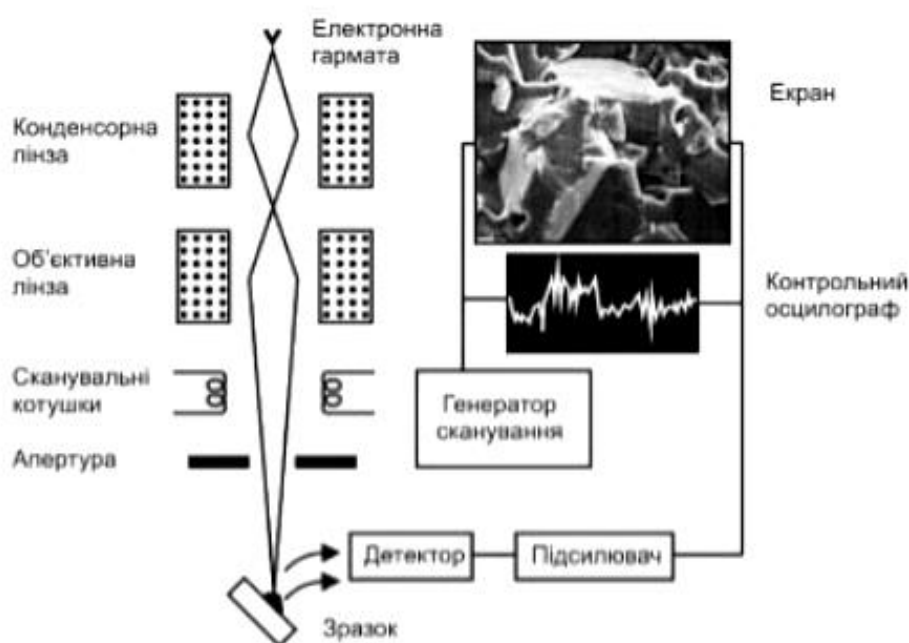


Рис.2.1. Схематична діаграма основних компонентів скануючого електронного мікроскопа [37]

Для отримання СЕМ-зображення використовується скануючий електронно-йонний (двопроменевий) мікроскоп Helios NanoLab 660 FEI з граничним

значенням роздільної здатності 0,7 нм в діапазоні прискорювальної напруги від 30 кВ до 1 кВ.

2.2.2. Рентгенівська дифрактометрія

Дифракція рентгенівських променів є важливим і швидким аналітичним методом, який використовується для визначення кристалічної структури досліджуваного зразка та надання інформації про розміри елементарної комірки. Рентгенівські промені з певною довжиною хвилі випромінюються від джерела пучка під певним кутом до досліджуваного зразка (рис. 2.2).

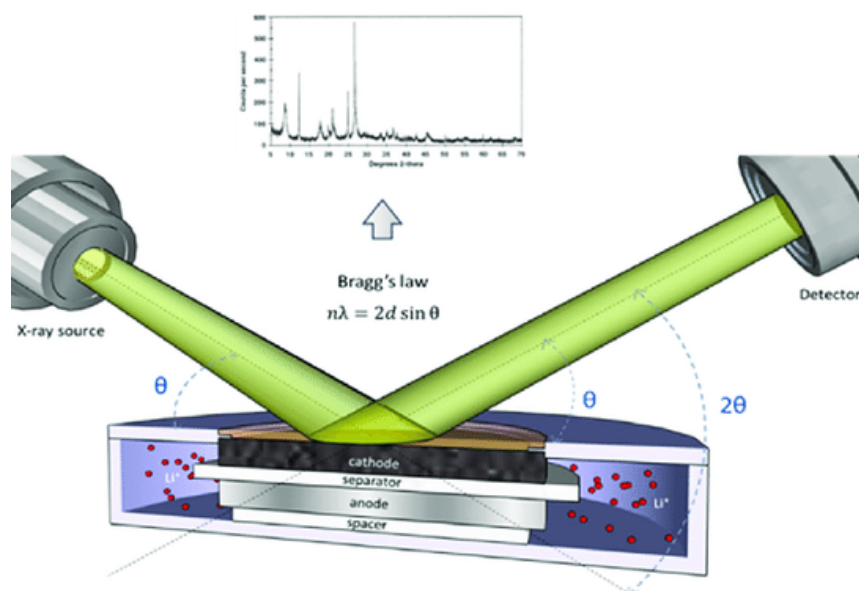


Рис.2.2. Схема, яка ілюструє принцип роботи рентгенівського дифрактометра [38]

Коли рентгенівські промені бомбардують зразок, вони взаємодіють з атомами матеріалу, перш ніж відбиватися з різною інтенсивністю та створювати візерунок. Дифраговані рентгенівські промені збиратимуться детектором і оброблятимуться для створення спектру, який порівнюватиметься з відомими спектрами матеріалів для ідентифікації досліджуваного матеріалу. Відстань між ґратками можна знайти, використовуючи співвідношення між кутом дифракції та конкретною орієнтацією кристала, використовуючи закон Брегга [38]:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

де n – порядок спектра (ціле число), λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, d – відстань між площиною зразка, а θ – кут введеного рентгенівського випромінювання до поверхні матеріалу.

Рентгенівські спектри синтезованих порошкових систем отримували на рентгенівському дифрактометрі XRD-7000 (Shimadzu, Японія) в Cu-K α випромінюванні за кімнатної температури в геометрії Бреґґа-Брентано. Рентгенограми обробляли за методом Рітвельда (програмне забезпечення Fullproff).

2.2.3. Метод низькотемпературної порометрії

Питомі площі поверхні за багатоточковим методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) [39] були отримані з ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції N₂ на автоматичному аналізаторі Nova 2200e (Quantachrome Instrument Corp.). Зразки заздалегідь дегазували протягом 20 годин при температурі 180 °C у вакуумі із залишковим тиском 1,3 Па.

Теорія БЕТ спрямована на пояснення фізичної адсорбції молекул газу на твердій поверхні та служить основою для методики вимірювання питомої площі поверхні матеріалів. Теорія БЕТ застосовується до систем багатошарової адсорбції, які зазвичай використовують газ (адсорбат), який не реагує хімічно з адсорбентом (матеріал, до якого приєднується газ і газова фаза, називається адсорбент), для кількісного визначення питомої площі поверхні. N₂ є найбільш часто використовуваним газоподібним адсорбатом. З цієї причини стандартний аналіз БЕТ найчастіше проводять при температурі кипіння N₂ (77 K) [39].

Концепція теорії БЕТ є розширенням теорії одношарової молекулярної адсорбції Ленгмюра до багатошарової адсорбції з наступними гіпотезами:

- молекули газу нескінченно фізично адсорбуються шарами на твердому тілі;
- молекули газу взаємодіють лише з молекулами сусідніх шарів;

- теорію Ленгмюра можна застосувати до кожного окремого шару;
- ентальпія адсорбції для першого шару постійна і більша, ніж для другого і вище;
- ентальпія адсорбції для другого (і вище) шарів така ж, як і ентальпія розрідження.

Розподіл пор за розміром розраховували за ізотермами з використанням теорії нелокального функціоналу густини відповідно до моделі щілинних/циліндричних пор. Дана теорія є підходом у квантовій механіці, який дозволяє враховувати нелокальні ефекти в енергетичному функціоналі густини системи. У традиційній локальній густинно-функціональній теорії енергія системи виражається як функціонал електронної густини у кожній точці простору. У теорії нелокального функціоналу густини враховується факт, що енергія електронів може залежати не тільки від локальної густини, але й від густини в околі точки, де знаходиться електрон. Це означає, що енергійна функціональна залежність стає нелокальною, і потрібно враховувати взаємодію електронів не тільки між ними, але й через їх густини в просторі [40].

Теорія нелокального функціоналу густини використовує нелокальну функцію густини, яка описує густину заряду в кожній точці простору, а також густину заряду в околі цієї точки. Ця нелокальна функція густини використовується для побудови нелокального функціоналу енергії, який залежить від густини заряду в кожній точці та її оточенні. Теорія нелокального функціоналу густини дозволяє більш точно описувати електронну структуру та властивості різних матеріалів і систем [40].

2.2.4. Метод імпедансної спектроскопії для дослідження електропровідності матеріалу

Імпедансна спектроскопія є потужним та універсальним методом для дослідження електричної провідності вуглецевих матеріалів та інших різноманітних матеріалів, що допомагає розкрити їхні унікальні електричні властивості та динаміку провідності. Даний метод ґрунтується на аналізі відгуку системи після накладання на неї збурюючої дії – електричного сигналу [41].

Дослідження електричної провідності методом імпедансної спектроскопії мають свої особливості, які роблять цей підхід важливим та корисним для вивчення властивостей електродних матеріалів. Деякі з основних особливостей:

- метод імпедансної спектроскопії дозволяє вимірювати електричну провідність матеріалу при різних частотах. Це дозволяє отримувати інформацію про електричні властивості матеріалу від низьких до високих частот, що може бути корисно для різних додаткових досліджень;

- за допомогою імпедансної спектроскопії можна досліджувати електричну провідність та властивості матеріалу незалежно від його форми: твердого тіла, пористого матеріалу, плівки, гранул та інших форм;

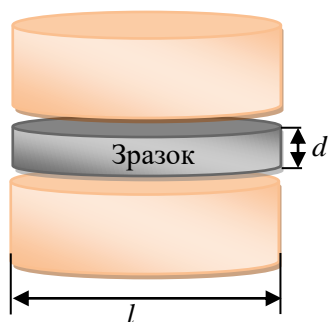
- імпедансна спектроскопія дозволяє вимірювати дуже малі зміни електричної провідності, що може бути корисно для дослідження матеріалів з високим рівнем електричної провідності, а також для виявлення низькорівневих змін у провідності внаслідок зовнішніх змін;

- імпедансна спектроскопія дозволяє отримувати інформацію не тільки про електричну провідність, але і про різні процеси, що відбуваються в матеріалі, такі як дифузія носіїв заряду, рекомбінація, електродні процеси тощо;

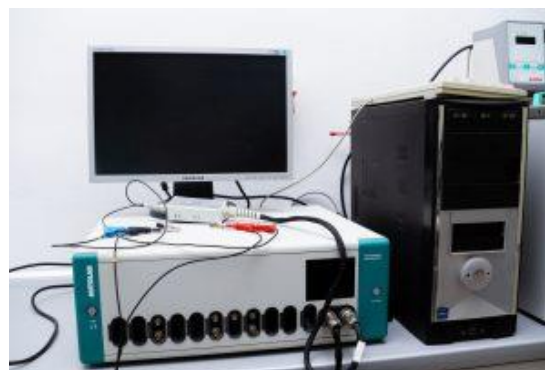
- метод імпедансної спектроскопії дозволяє досліджувати властивості матеріалів при різних температурах, вологості, атмосферних умовах та інших зовнішніх факторах;

- метод імпедансної спектроскопії може бути неконтактним, що дозволяє досліджувати матеріали без необхідності фізичної маніпуляції зразками.

Для проведення імпедансних досліджень було виготовлено системи мідний електрод / зразок / мідний електрод (рис. 2.3(а)). Частотну залежність електропровідності досліджували методом імпедансної спектроскопії Autolab PGSTAT12/FRA-2 (рис. 2.3(б)) в діапазоні частот 0,01-100 кГц.



а



б

Рис. 2.3. Схема комірки для імпедансної спектроскопії (а); імпедансний спектрометр *Autolab PGSTAT 12* (б).

На основі отриманих діаграм Нейквіста визначали параметри системи, які описують її частотну поведінку електропровідності в широкому діапазоні частот.

Якщо врахувати геометричні параметри зразка, то можна обчислити питомі значення опорів і частотні залежності електропровідності, а саме: комплексний питомий опір матеріалу $\rho^* = \rho' - j\rho''$, де $\rho' = Z'A/d$ і $\rho'' = Z''A/d$ (A і d це площа поперечного перерізу і товщина зразка); комплексну провідність $\sigma^* = 1/\rho^* = \sigma' + j\sigma''$, де $\sigma' = \rho'/M$, і $\sigma'' = \rho''/M$, $M = |Z^*|^2(A/d)^2$ [42] та повну провідність

$$\sigma^* = \sqrt{(\sigma')^2 + (\sigma'')^2}. \quad (2.2)$$

2.2.5. Методи електрохімічних досліджень

Електрохімічне зарядження/розрядження електрода, сформованого на основі отриманого матеріалу, є найпоширенішим і важливим дослідженням, яке проводять при пошуках нових матеріалів для електрохімічних джерел живлення. Зарядження електрода, а потім його розрядження складається з одного циклу, причому етап заряду або етап розряду називають напівциклом. У лабораторії циклічність зазвичай виконується з використанням постійного струму (тобто гальваностатично), хоча існують інші методи зарядження, які є більш доцільними в певних ситуаціях [43]. Будь-який напівперіод заряду або розряду повинен бути

припинений після певного часу (або заряду) або коли робочий електрод досягає певного потенціалу. Якщо використовується обмеження часу (або заряду), перезаряд або надмірний розряд зазвичай відбувається після кількох циклів; надмірний розряд/заряд – це продовження розряд/заряд після точки, коли весь активний матеріал був розряджений/заряджений, і такий компонент комірки, як електроліт, починає розкладатися, щоб поглинати або віддавати електрони. При використанні неводних електролітів зазвичай використовуються межі потенціалу, щоб уникнути надмірного заряджання або надмірного розряджання, оскільки це зазвичай знижує термін експлуатації комірки (тобто кількість циклів). У водних електрхімічних системах надмірне заряджання або надмірне розрядження зазвичай супроводжується розкладом H_2O та утворенням газу H_2 або O_2 [44].

Циклічна вольтамперометрія (ЦВА) – потенціодинамічна електрхімічна методика оцінки, яка базується на розгортці потенціалу робочого електрода між двома межами напруги з фіксованою швидкістю сканування напруги. У типовому експерименті ЦВА (рис. 2.4(a)) потенціал робочого електрода буде збільшуватися з певною швидкістю сканування до досягнення певного значення, після чого процес буде зворотним, і потенціал буде зменшено з тією ж швидкістю сканування до досягнення нижчого значення потенціалу. Процес розгортки напруги створить різницю напруги між робочим електродом і протиелектродом, що змусить електрони рухатися вперед і назад між двома електродами, генеруючи струм у зовнішньому колі. Результуючий струм, напруга та час реєструються та аналізуються, що надає цінну інформацію про характеристики матеріалу, такі як окисно-відновна поведінка, оборотність, питома ємність, кінетика перенесення заряду та стабільність матеріалу [45].

Дані ЦВА (рис. 2.4(a)) можуть бути використані для розрахунку питомої ємності ($C_{пит}$, Ф/г) для активного матеріалу як відношення сумарного заряду (Q , Кл) до величини вікна робочої напруги (ΔU , В) та маси активного матеріалу (m , г) згідно співвідношення:

$$C_{пит} = \frac{Q}{m\Delta U}. \quad (2.3)$$

Гальваностатичний заряд-розряд є добре відомим методом вимірювання, який може надати інформацію про електрохімічні характеристики системи. Протокол випробувань базується на заряджанні та розряджанні робочого електрода при фіксованій густині струму в певному вікні напруги, кількість заряду, що передається, залишатиметься постійною. Зміна потенціалу та часу вимірюється та змінюється залежно від застосованої густини струму. Аналіз динаміки напруги та часу з густиною струму може надати інформацію про електрохімічні характеристики досліджуваних матеріалів. Питома ємність та внутрішній опір електрохімічної системи можуть бути розраховані за кривою заряд/розряду (рис. 2.4(б)) згідно рівнянь відповідно [19,46]:

$$C_{num} = \frac{I\Delta t}{m\Delta U}, \quad (2.4)$$

$$R = \frac{\Delta U_R}{I}, \quad (2.5)$$

де $C_{пит}$ – питома ємність (Ф/г), I – розрядний струм (А), m – маса активного матеріалу (г), а ΔU – робоча напруга (В), Δt – час розряду (с), R – внутрішній опір (Ом), ΔU_R – невеликий стрибок напруги, що спостерігається на початку циклу розряду.

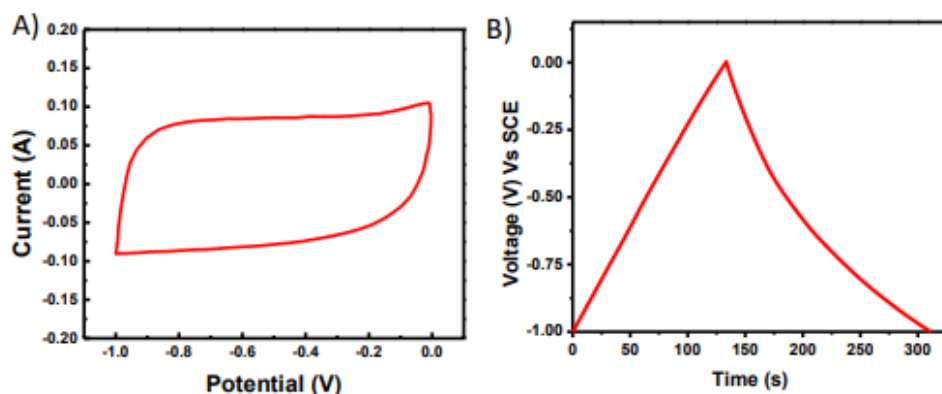


Рис. 2.4. Результати методів оцінки електрохімічних характеристик: а) циклічна вольтамперометрія і б) гальваностатичний заряд-розряд. Досліджуваний матеріал – активований вуглець [47]

Метод електрохімічного імпедансу надає інформацію про опір електродів і електроліту, а також про процес перенесення заряду. Електрохімічна імпедансна спектроскопія вимірює імпеданс комірки в широкому діапазоні частот.

Електрохімічні дослідження проводилися за допомогою спектрометра Autolab PGSTAT12/FRA-2 (рис. 2.3(б)).

РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ, ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1. Структура, стан поверхні та електропровідні властивості активованого вуглецю

Останні інновації у відновлюваній енергетиці стають звичним явищем: від гібридних транспортних засобів до електроінструментів і використання природних джерел енергії вітру, хвиль і сонця. Постає питання удосконалення пристроїв для збереження енергії, зокрема, короткочасне накопичення для негайного та швидкого повторного використання. Тому роль СК у вирішенні цього виклику зростає.

У СК використовується композит з різних вуглецевих матеріалів, включаючи активований вуглець високої чистоти з надзвичайно великою площею поверхні ($> 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) для ефективного формування ПЕШ в його пористій структурі. При процесі розрядки, система активований вуглець/електроліт дозволяє досягти цього швидко та без значних втрат енергії, у свою чергу відновлюючи оптимальну ємність коміри СК. Це означає, що СК можна багаторазово заряджати та розряджати протягом тисяч циклів без втрати продуктивності. Експериментально встановлено, що енерго-ємнісні параметри СК, виготовлених на основі вуглецевих матеріалів, залежать від температури карбонізації та процесу активації вихідної сировини [46].

У роботі представлено дослідження пористого вуглецевого матеріалу ТАВ, технологія отримання якого описана у розділі 2.1.

При вивченні структурно-морфологічних характеристик АВ важливим є визначення форми і розміру пор, які формуються в процесі відповідних технологічних операцій при їх активації. На рис. 3.1. наведено СЕМ-зображення поверхні матеріалу ТАВ. Мікро- та мезопори на поверхні ТАВ надто малі, щоб спостерігати за допомогою даних зображень СЕМ. Однак наявність тріщин і отворів різного розміру, а також шорсткість поверхні надають інформацію про

пористість і морфологію поверхні. Можна побачити, що ТАВ має досить шорстку та неоднорідну морфологію поверхні, яка є результатом термічної обробки, застосованої до даного зразка вуглецю. Також, на поверхні ТАВ присутні білі включення, основним джерелом яких можуть бути метали, кисень і залишки вигорілої золи [49].

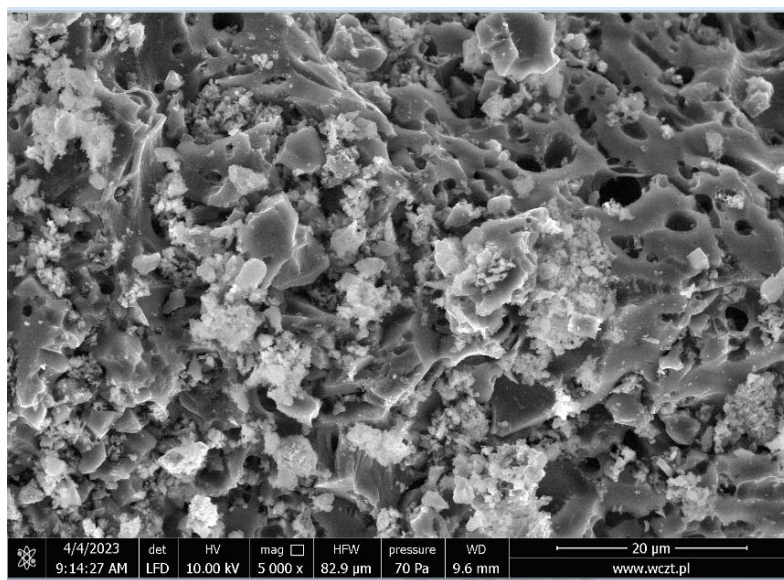


Рис. 3.1. СЕМ-зображення для ТАВ

Ізотерма адсорбції-десорбції N_2 при температурі 77 К та розподіл пор за розміром наведено на рис. 3.2. Відповідно до Міжнародної класифікації IUPAC, ізотерма адсорбції-десорбції пористого твердого тіла безпосередньо пов'язана з розподілом розмірів пор і структурою пор матеріалу. Ізотерма для ТАВ (рис. 3.2. (а)) демонструє типову поведінку гістерезису типу IV (мезопориста тверда речовина), який має складну природу. Початкова частина оборотного заповнення мікропор супроводжується багат шаровою фізичною сорбцією та капілярною конденсацією в цьому типі ізотерм [50].

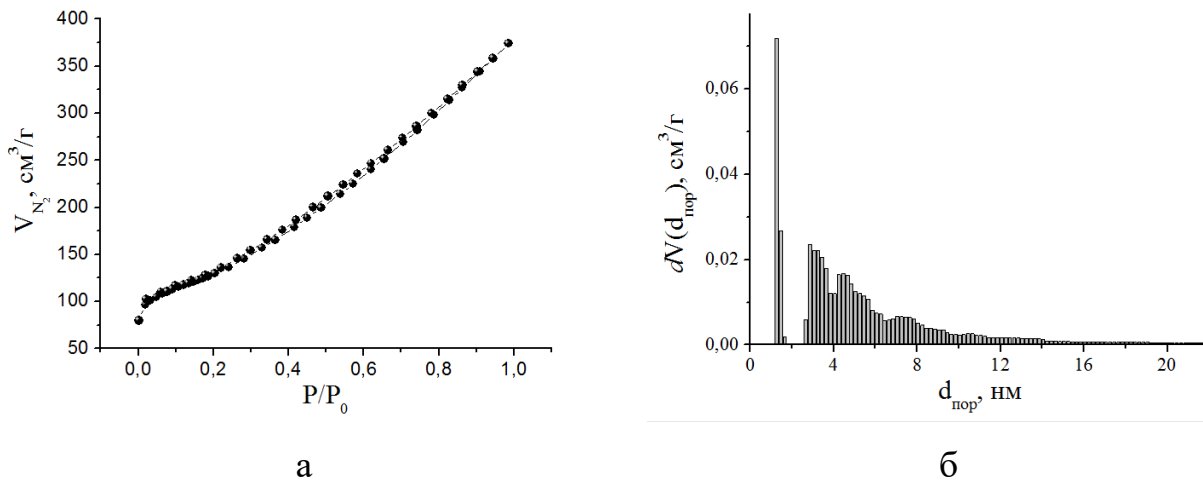


Рис. 3.2. Ізотерма сорбції N_2 (а) і розподіл пор за розміром (метод нелокального функціоналу густини) (б) для ТВА

Для отримання розподілу пор за розмірами для ТВА був використаний метод нелокального функціоналу густини, який враховує фундаментальні молекулярні параметри, які характеризують взаємодії газ - тверде тіло і газ - газ в адсорбційній системі. Отримані результати представлені у вигляді гістограми (рис. 3.2. (б)), з якої видно, що для даного матеріалу основний внесок в загальний об'єм пор роблять пори діаметром 1,5 та 3-10 нм.

Площа поверхні за БЕТ, об'єм пор і фрактальна розмірність для зразка ТВА наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

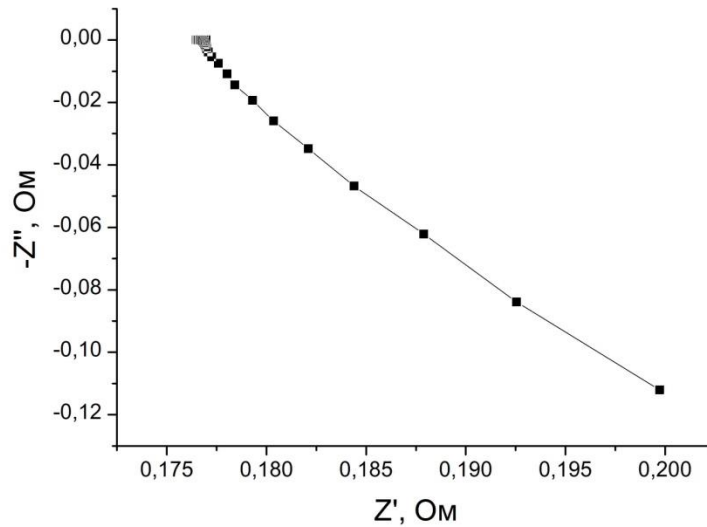
Параметри пористої структури вуглецевого матеріалу

Параметри пористої структури	ТВА
Питома площа поверхні ($S_{\text{БЕТ}}$), $\text{м}^2/\text{г}$	461
Загальний об'єм пор (V_{Σ}), $\text{см}^3/\text{г}$	0,578
Об'єм мікропор – $d < 2$ нм ($V_{\text{мікро}}$), $\text{см}^3/\text{г}$	0,07
$V_{\text{мікро}}/V_{\Sigma}$, %	12
Середній діаметр пор ($d_{\text{пор}}$), нм	5
Поверхнева фрактальна розмірність	2,7

Електричні властивості гетерогенних систем, в тому числі і пористих вуглецевих матеріалів, служать основою розробок численних приладів, що використовуються в електротехніці та електроніці. Важливим фактором, що визначає сукупність експлуатаційних характеристик вуглецевих матеріалів, у тому числі й високу чутливість електропровідності до зовнішніх впливів, є їхня структура. При цьому електропровідність гетерогенних систем залежить як від атомно-кристалічної (молекулярної) структури фаз, що становлять систему [51], так і від топологічної (просторової) структури, що визначає розподіл дисперсної фази в дисперсійному середовищі (матриці) [52].

Імпедансна спектроскопія є одним із ефективних методів, який застосовується при проведенні досліджень у різних галузях фізики конденсованого стану та матеріалознавства. За допомогою імпедансної спектроскопії можна отримати інформація про механізм перенесення носіїв заряду у зразку з урахуванням його мікроструктури. Так, можуть бути розділені та визначені вклади у провідність від зерна та міжзеренної границі в полікристалах, охарактеризовано особливості перенесення носіїв заряду в композитах, вивчено вплив домішки на електрофізичні властивості у легованих матеріалах [53].

Як зазначалося вище, електричну поведінку ТАВ вивчали в широкому діапазоні частот при кімнатній температурі (розділ 2.2.4). Щоб вивчити внесок різних мікроскопічних елементів, таких як внутрішньозерновий, міжзеренний, електродний ефект і процес релаксації, можна використати аналіз діаграм Найквіста. На рис. 3.3(а) представлено графік Найквіста для ТАВ, на якому спостерігається зміна величини уявного опору з від'ємної у додатню півплощину. Це свідчить про наявність переважаючої індуктивної складової системи в частотному діапазоні від 10^5 до 10^2 Гц. Для апроксимації експериментального спектра для зразка ТАВ можна запропонувати еквівалентну схему, представлену на рис. рис. 3.3(б), до якої входять послідовно з'єднані R_1 – резистор і CPE_1 – низькочастотний елемент постійної фази індуктивного типу. Значення опору R_1 , який становить 0,177 Ом, визначали за першою точкою діаграми Найквіста.



а



б

Рис. 3.3. Діаграма Найквіста для ТАВ (а) та відповідна еквівалентна схема (б)

На основі наведених у розділі 2.2.4 співвідношень були розраховані значення провідностей σ' , σ'' і σ^* для ТАВ та побудовані їх частотні залежності (рис. 3.4). Як видно з рисунка, в діапазоні частот $10^{-3} \div 10^4$ Гц значення провідностей не залежать від частоти, тоді як для $10^4 \div 10^5$ Гц спостерігається спад значень дійсної, уявної і повної провідностей. Дана залежність може бути пов'язана з виникненням дисперсії електропровідності в області $f \leq 10^5$ Гц внаслідок скін-ефекту, коли збільшення частоти змінює розподіл електричного струму в матеріалі. При низьких частотах електричний струм широко розподіляється по всій перерізу матеріалу. Однак зі збільшенням частоти, струм починає концентруватись більш поверхневих шарах матеріалу, а не проникати об'єм матеріалу. Це стається через індуктивний ефект магнітного поля, яке формується навколо провідника внаслідок зміни струму. Скін-ефект призводить до збільшення опору матеріалу зі збільшенням частоти [54].

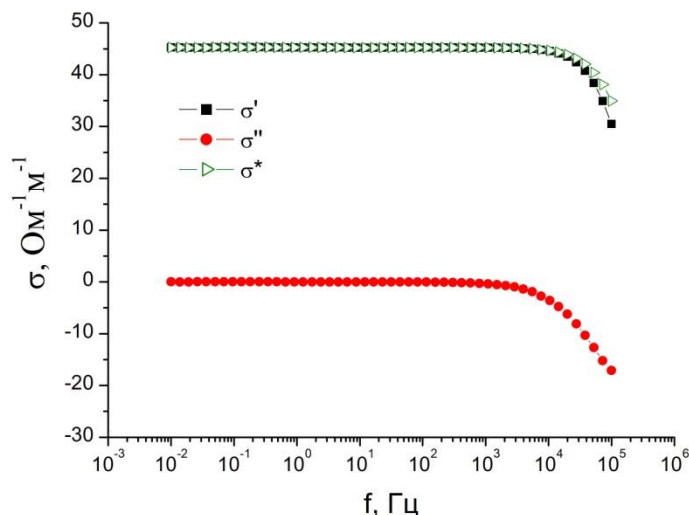


Рис. 3.4. Частотна залежність дійсної σ' , уявної σ'' та повної σ^* провідностей ТАВ

Представлення частотних залежностей провідності в напівлогарифмічних координатах дозволяє визначити значення питомої електропровідності матеріалу шляхом продовження лінійної частини кривої на графіку до перетину з віссю σ (при $f \rightarrow 0$, де f – частота), що відповідає переходу до постійного струму. Отримане таким методом значення повної провідності для ТАВ становить $\sigma^* = 45 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

3.2. Електрохімічні властивості активованого вуглецю

Електрохімічні характеристики системи ТАВ/електроліт досліджувалися в 33 % водному розчині КОН при кімнатній температурі за допомогою трьохелектродної комірки (рис 3.5). Робочий електрод був сформований на основі вуглецевого матеріалу (75% – ТАВ, 25% струмопровідна добавка і 5% – зв'язуюче) у формі квадрата $5 \times 5 \text{ мм}^2$ і масою 18,6 мг. Платиновий і хлор-срібний (Ag/AgCl) насичений KCl використовували як протиелектрод та електроди порівняння відповідно.

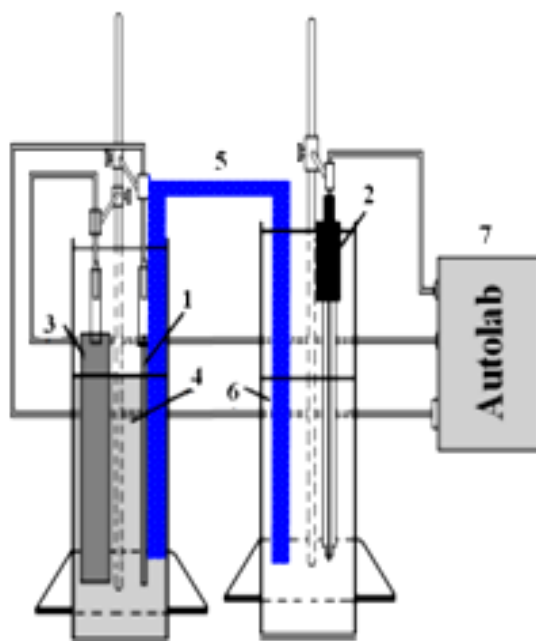


Рис. 3.5. Схема трьохелектродної комірки для електрохімічних досліджень: 1 – робочий електрод, 2 – електрод порівняння, 3 – платиновий електрод, 4 – 33 % водний розчин КОН, 5 – агар-агаровий сольовий місток, 6 – 3,5 М водний розчин КСІ.

Циклічні вольтамперограми, отримані в діапазоні напруг від -1 до -0,2 В при швидкості сканування 2-15 мВ/с наведено на рис. 3.6. Дані залежності мають форму кривих, близьку до прямокутної для всього досліджуваного діапазону швидкостей сканування. Дана поведінка є типовою для електрохімічної системи АВ/електроліт і підтверджує ємнісне накопичення заряду в результаті формування ПЕШ. Слід зазначити, що на отриманій ЦВА-кривій не спостерігається явних піків, які би могли свідчити про наявність псевдофарадеївських реакцій, що виникають через функціональні фрагменти кисню на поверхні вуглецевого електрода. Також можна зробити висновок, що досліджувана система ТАВ/33% КОН є електрохімічно стійкою в потенціальному вікні -1 – -0,2 В.

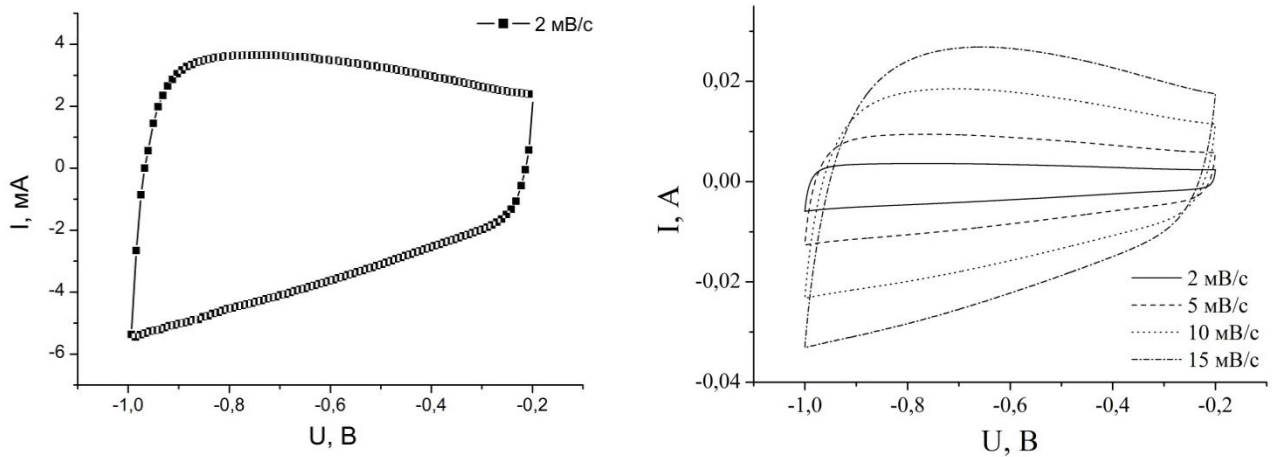


Рис. 3.6. Циклічні вольтамперограми при різних швидкостях сканування s та залежність значення заряду від N циклу (б) для системи ТАВ/33% КОН

Досліджувана електрохімічна система ТАВ/33% КОН демонструє стабільну роботу протягом 100 циклів (рис. 3.7(а)) з середнім значенням густини заряду для системи 85 Кл/г. Збільшення величини швидкості сканування s призводить до монотонного зменшення питомої ємності $C_{\text{пит}}$ ТАВ (рис. 3.7(б)). Ймовірно, це зумовлено обмеженою рухливістю йонів електроліту у мікропорах ТАВ при збільшенні s та неможливістю формування ПЕШ в повній мірі на поверхні даних пор. Кількість пор, недоступних для йонів електроліту, буде зростати зі збільшенням s , а питома ємність спадатиме.

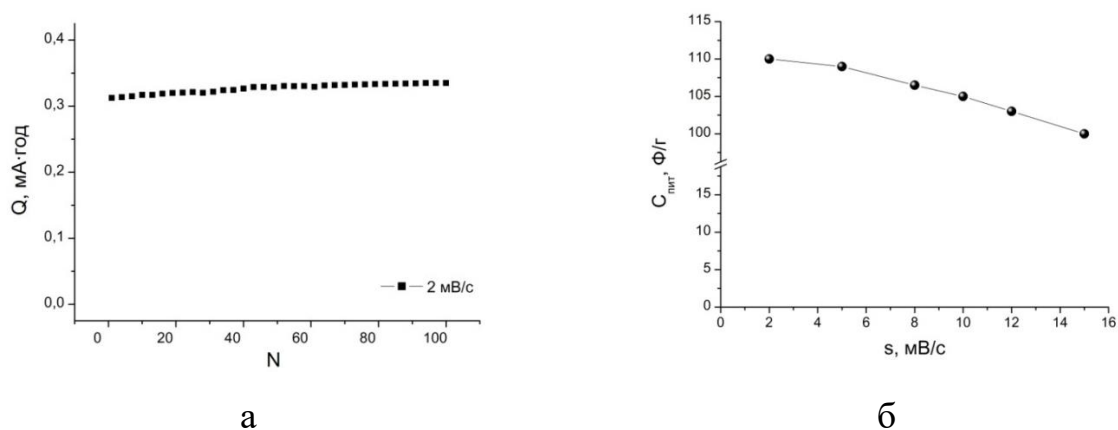


Рис. 3.7. Залежності накопиченого заряду від N циклу (а) та питомої ємності $C_{\text{пит}}$ від швидкості сканування s (б) для електрохімічної системи ТАВ/33% КОН

Отримані значення $C_{\text{пит}}$ для досліджуваного ТАВ, яке було розраховано за співвідношенням (2.3), надалі будуть використовуватися для розрахунку масового співвідношення для електродів ГСК.

Для дослідження фізико-хімічних процесів, що відбуваються на межі розділу електрод/електроліт, був використаний метод електрохімічної імпедансої спектроскопії (ЕІС). Характеристика ЕІС є популярним методом визначення значень різного опору для електрода та електроліту через інтерпретацію графіків Найквіста (рис. 3.8). Фізична інтерпретація графіків Найквіста для даної системи дозволить визначити опір вуглецевого електрода, опір електроліту, опір дифузного шару та рівноважну диференціальну ємність. На представлених на рис. 3.8 діаграмах Найквіста в області високих та середніх частот спостерігається ділянка у вигляді півкола. Діаметр півкола може визначатися опором електроліту в порах електродів, контактним опором між електродом і струмоприймачем чи опором перенесення заряду [55]. Близьку до вертикальної лінії на низьких частотах можна пояснити домінуючою ємнісною поведінкою ПЕШ, утвореного на межі розділу вуглецевий електрод/електроліт.

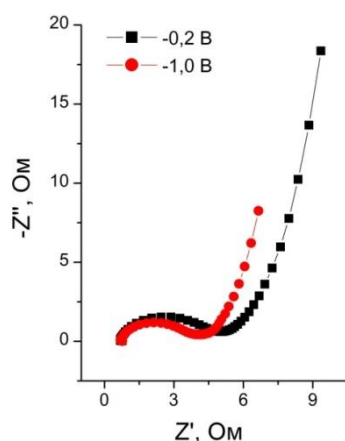


Рис. 3.8. Діаграми Найквіста для електрохімічної системи ТАВ/33% КОН, отримані при напрузі відкритого кола (-0,2 В) та після заряду системи (-1 В)

Моделювання результатів ЕІС дозволяє проаналізувати поведінку електрохімічної системи та встановити фізико-хімічні процеси, які протікають в даній системі. На рис. 3.9 представлена еквівалентна електрична схема (ЕЕС),

запропонованої для моделювання експериментальних діаграм Найквіста (рис. 3.8). Дана ЕЕС є модель Ренделса-Ершлера, в основі якої є модель поляризованого електрода, а перенесення речовини до поверхні електрода обмежується процесом лінійної напівнескінченої дифузії [56].

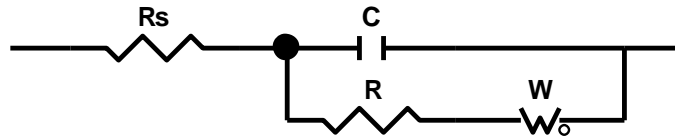


Рис 3.9. Еквівалентна схема для моделювання діаграм Найквіста, отриманих для системи ТАВ/33% КОН

В представленій вище еквівалентній схемі R_s – опір електроліту, матеріалу електрода та опір, зумовлений конструкцією комірки (послідовний еквівалентний опір). Ланка $C||R-W$ моделює перенесення заряду через межу розділу електрод/електроліт та через сам вуглецевий матеріал та відповідає ємності ПЕШ і опору електроліту в порах різного розміру. Елементи C – ємність ПЕШ, R – поляризаційний опір матриці ТАВ, W – дифузійний імпеданс Варбурга, зумовлений концентраційною поляризацією при впровадженні йонів K^+ в пористу структуру вуглецевого електрода [56]. Значення параметрів моделювання схеми подано в табл. 3..

Таблиця 3.2

Параметри еквівалентної електричної схеми

Елемент U, В	R_s , Ом	C , мкФ	R , Ом	$W-R$, Ом	$W-T$, с	$W-P$, Ом·с ^{-1/2}
-0,2	0,75	183	3,4	6,04	4,34	0,5
-1,0	0,76	166	2,7	4,05	6,60	0,5

В представленій ЕЕС (рис. 3.9) використаний відкритий імпеданс Варбург (W_0). Ця версія елемента Варбурга має розімкнуте коло. На дуже низьких частотах Z'' зростає, подібно до ємнісної поведінки електрохімічної системи.

Даний елемент (W_o) описується трьома параметрами, які, звичайно, пов'язані з рівнянням імпедансу Варбурга $Z = R \frac{\coth[(iT\omega)^P]}{(iT\omega)^P}$: $W-R$ – дифузійний опір, $W-P$ – експоненціальний коефіцієнт (дорівнює 0,5); $W-T$ означає дифузію Варбурга. Його можна представити: $W-T = L^2/D$, де L – товщина дифузійного шару, а D – коефіцієнт дифузії і означає час дифузії вашої системи [56].

3.3. Структура та електропровідні властивості шпінелі $ZnMn_2O_4$

Оксиди перехідних металів є різновидом псевдоємнісних матеріалів, механізм роботи яких базується на окисно-відновному накопиченні заряду. Вони привертають велику увагу завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям, високій хімічній активності та інтерактивній поведінці [57]. Серед них оксид манганату-цинку $ZnMn_2O_4$, який має тетрагональну структуру шпінелі (рис. 3.10.) з просторовою групою $I41/amd$ [58]. У типовій структурі шпінелі атоми Zn і Mn розташовані відповідно на тетраедричній і октаедричній ділянках елементарної комірки. Це забезпечує привабливу можливість заміщення катіонів у його тетраедричних і октаедричних вузлах кристалічної решітки.

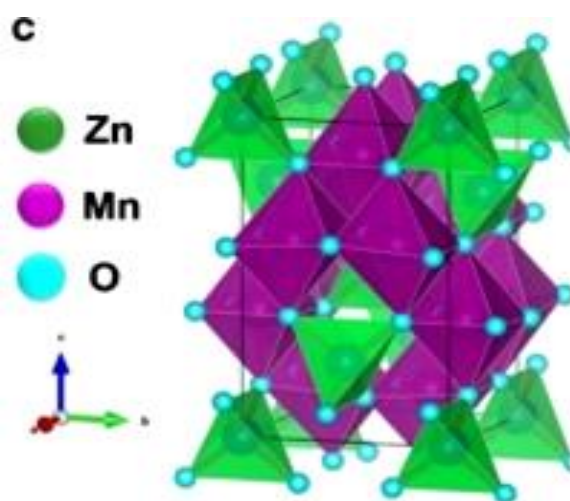


Рис. 3.10. Структура шпінелі $ZnMn_2O_4$ [56]

Ізотермічний переріз фазової діаграми Zn–Mn–O показаний на рис. 3.11. При досягненні термодинамічної стабільності системи визначені фази включають оксид марганцю (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 і MnO) і оксид марганцю цинку (ZnMn_2O_4 і $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$). Існує два шляхи до відновлення MnO_2 : (1) $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$, у якому немає участі Zn; (2) $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{ZnMn}_2\text{O}_4$ з участю Zn. Окислення ZnMn_2O_4 відбувається двома шляхами: Zn повністю виділяється з ZnMn_2O_4 для отримання MnO_2 або Mn частково видаляється з ZnMn_2O_4 для отримання $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$. І є лише один спосіб для відновлення $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$: $\text{Zn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{ZnMn}_2\text{O}_4$ [59].

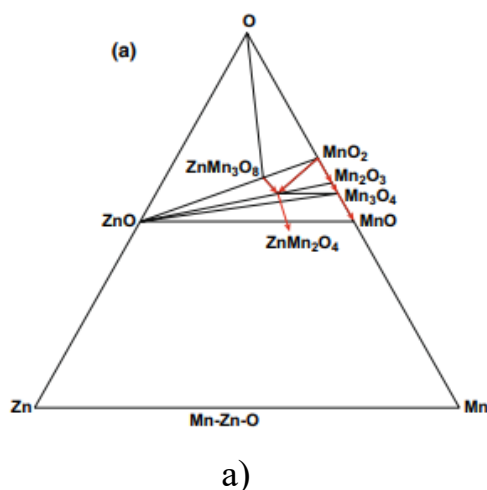


Рис. 3.11. Фазова діаграма Zn–Mn–O [59].

Оптимальні електродні матеріали повинні мати таку структуру і таку електронну будову, які забезпечували б процес інтеркалювання без дестабілізації зон провідності і виключали б можливості утворення інших, більш термодинамічно вигідних структурних комбінацій. Перевагою шпінельної структури є наявність в ній незаповнених катіонами окта- та тетрапорожнин, які формують просторову сітку, що визначає тривимірний характер дифузії йонів літію.

На рис. 3.12 показано рентгенограму для ZnMn_2O_4 . Піки ZnMn_2O_4 із рентгено-структурних досліджень відповідають тетрагональному ZnMn_2O_4 , що вказує на наявність наночастинок цинку і марганцю. Аналіз результатів

рентгенодифрактометричних досліджень синтезованої ZnMn_2O_4 вказує на двофазний стан – ZnMn_2O_4 (91,2 %) та ZnO (8,8 %).

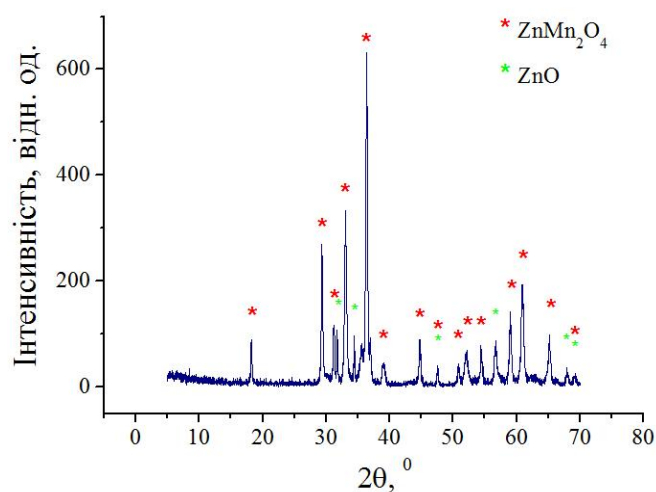


Рис. 3.12. Рентгенограми шпінелі ZnMn_2O_4

Для оцінки питомої площі поверхні та розподілу пор за розміром для отриманої шпінелі ZnMn_2O_4 проводили аналіз ізотерми адсорбції азоту (рис. 3.13(а)). Встановлено, що питома площа поверхні за БЕТ становить $\sim 1,6 \text{ м}^2/\text{г}$. Розподіл пор за розміром (рис. 3.13(б)), отриманий за допомогою методу нелокального функціоналу густини (модель щілинних/циліндричних пор), демонструє, що середнє значення розміру пор шпінельної структури в основному зосереджено на 1,2-1,3 нм.

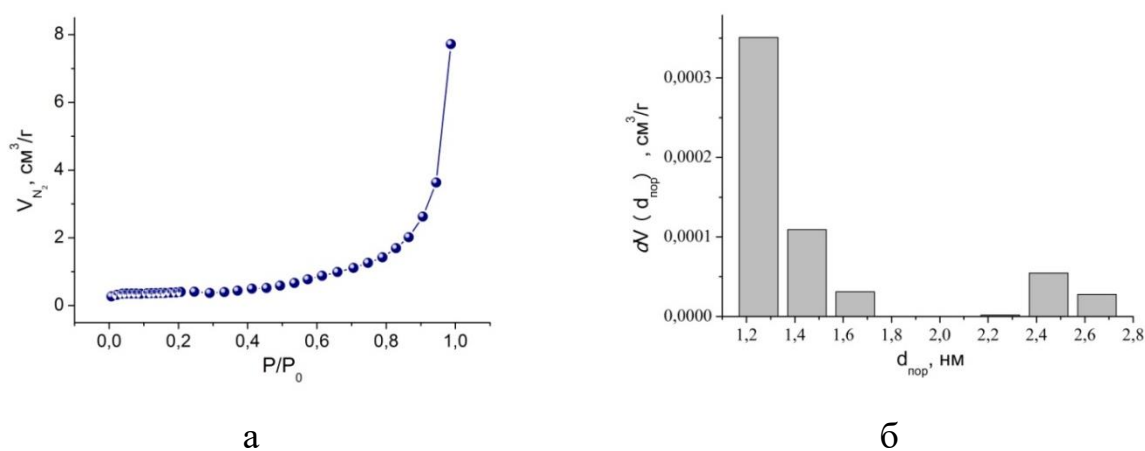


Рис. 3.13. Ізотерма адсорбції азоту (а) та розподіл пор за розміром (б) для отриманої шпінелі ZnMn_2O_4

Як відомо, величезна площа поверхні не тільки забезпечує більшу активну площу, коли зразок використовується в електрохімічних реакціях, але сприяє кореляції між активними матеріалами та електролітом. Крім того, важливо, що пориста структура також може ефективно сприяти швидкому іонному обміну між електролітом і активними матеріалами [60, 61].

Імпедансна спектроскопія є одним із методів, які можна використовувати для дослідження провідності матеріалу $ZnMn_2O_4$. Під час імпедансної спектроскопії вимірюють електричні властивості матеріалу, зокрема комплексний імпеданс, який включає опір (реальну частину імпедансу) та реактивну частину імпедансу. Через аналіз спектра імпедансу в залежності від частоти можна дізнатися різні характеристики провідності матеріалу. Аналіз спектра імпедансу дозволяє виявити залежність провідності матеріалу від частоти. Це може розкрити наявність різних механізмів провідності, таких як іонна провідність, електронна провідність, просторове перенесення заряду тощо.

Діаграма Найквіста системи мідний електрод / зразок / мідний електрод (рис. 2.3(a)) для дійсної та уявної складових опору для шпінелі $ZnMn_2O_4$ при кімнатній температурі наведені на рис. 3.14.

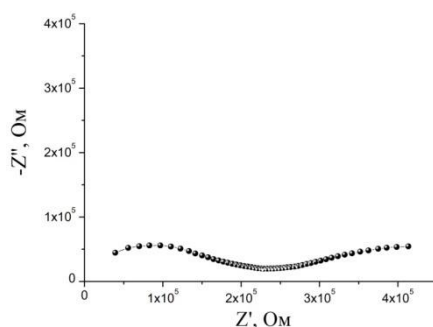


Рис. 3.14. Діаграма Найквіста для шпінелі $ZnMn_2O_4$

З рис. 3.14 видно, що спектр імпедансу чітко демонструє дугу кола певного радіусу та вихід на другу дугу. дуга на нижчій частоті пояснюється опором границі зерен, який домінує в матеріалі. При високій частоті немає повного півкола, проте дана поведінка вказує на обмежену провідність зерен. [62].

Залежність дійсної Z' і уявної Z'' частини імпедансу від частоти для ZnMn_2O_4 показано на рис. 3.15. Спостерігалось (рис. 3.15(а)), що дійсна частина імпедансу Z' зменшується зі збільшенням частоти, що означає меншу густину захоплених зарядів і посилення нерухомих частинок при низьких частотах [62].

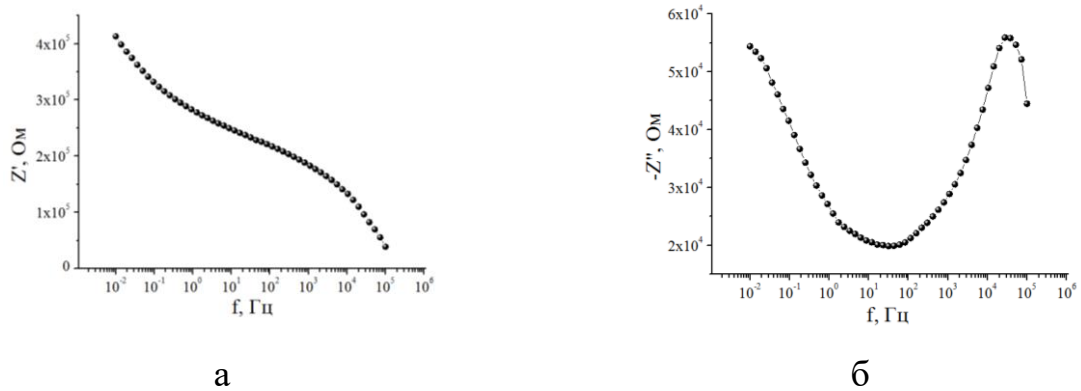


Рис. 3.15. Частотна залежність дійсної (а) і уявної (б) частини імпедансу для ZnMn_2O_4

На рис. 3.15(б) чітко видно пік зменшується при високих частотах, який пов'язаний з процесом релаксації в матеріалі. Зазвичай процес релаксації в оксидних матеріалах відбувається за рахунок наявності кисневої вакансії. При низькій температурі процес релаксації відбувається за рахунок вакансії кисню, а при високій температурі в результаті дефектів у матеріалі. Час релаксації для уявної частини імпедансу вираховується з максимального піку за допомогою формули $\tau = 1/2\pi f_{max}$ [62].

На рис. 3.16 представлено частотні залежності дійсної $\sigma'(f)$ уявної $\sigma''(f)$ і повної $\sigma^*(f)$ провідностей для ZnMn_2O_4 . Дійсна та повна провідності зростають зі збільшенням частоти у всьому діапазоні, що можна пояснити механізмом стрибків електронів між тетраедричними йонами А-сайту та октаедричними В-сайтом. Для уявної провідності збільшення відповідних значень спостерігається у діапазоні частот 10^2 - 10^5 Гц. Збільшення провідності змінного струму зі збільшенням частоти можна пояснити на основі теорії Максвелла-Вагнера [63,64]. Наявність зерна та межі зерна, де кожне зерно, як можна уявити, має насичений

киснем шар на поверхні межі [65]. Межі зерен більш активні на низькій частоті, отже, механізм стрибків слабкий, оскільки застосована частота збільшується, зерна стають більш активними, сприяючи стрибкам електронів між йонами [66]. Таким чином, відбувається збільшення провідності. Шляхом екстраполяції лінійної ділянки залежності $\sigma^*(f)$ в логарифмічних координатах було визначено повну провідність для $ZnMn_2O_4$ становить приблизно $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

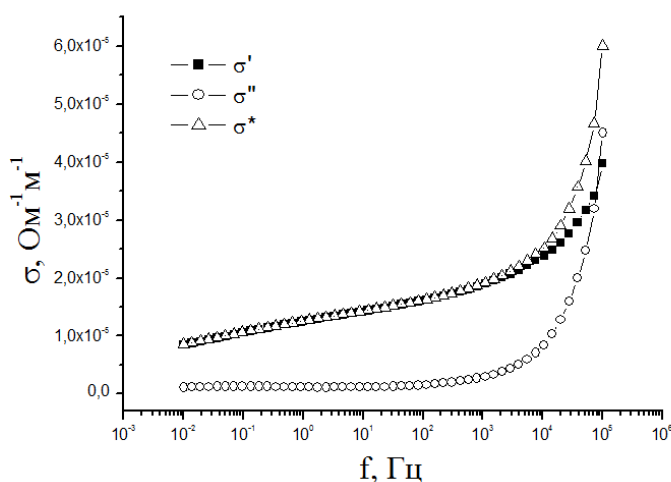


Рис. 3.16. Частотна залежність провідності для $ZnMn_2O_4$

Одна з відомих теоретичних моделей, яка пояснює залежність провідності від частоти, була запропонована у роботах [67,68]. Відповідно до цієї моделі шпінель можна розглядати як структуру, що складається з кількох шарів, які взаємодіють як багатошаровий конденсатор. У моделі враховується те, що кристали шпінелів мають різні провідні властивості в зернах та на міжзеренних границях.

Згідно з цією моделлю, полікристалічна структура шпінелів складається з великих областей зерна, які є явно високопровідними з питомим опором ρ та діелектричною проникністю ϵ . Ці зерна розділені тонкими шарами слабопровідної речовини з величинами, що мають низьку провідність, на границях між зернами. Зростання провідності з частотою пояснюється тим, що при певній частоті змінного електричного поля високочастотні міжзеренні межі "шунтуються" [69].

3.4. Електрохімічна поведінка цинк-манганової шпінелі у водному розчині КОН

Щоб проаналізувати перспективність використання отриманої шпінелі $ZnMn_2O_4$ як електродного матеріалу для ГСК, були досліджені її електрохімічні властивості в 33% водному розчині солі КОН.

Криві ЦВА (рис. 3.17) для $ZnMn_2O_4$ були отримані за допомогою трьохелектродної комірки (рис. 3.5) при швидкості сканування 5 мВ/с. Початкова напруга робочого електрода на основі отриманої шпінелі $ZnMn_2O_4$ відносно хлорсрібного ($Ag|AgCl$) електрода порівняння у 33% КОН становила -0,1 В. Для визначення робочого вікна напруги для досліджуваної цинк-манганової шпінелі, електрохімічну систему тестували у різних діапазонах напруг (рис. 3.17). Було встановлено, що робоче вікно напруг для електрохімічної системи $ZnMn_2O_4/33\%$ КОН слід контролювати в діапазоні -0,7 – 0,3 В для уникнення виділення O_2 і H_2 та деградації електроліту.

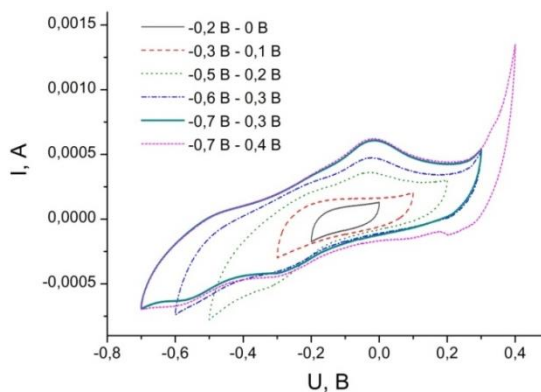


Рис. 3.17 Криві ЦВА для $ZnMn_2O_4$ відносно $Ag|AgCl$ електрода порівняння при $s = 5$ мВ/с

Визначивши діапазон робочих напруг (-0,7 В – 0,3 В) для електрохімічної системи $ZnMn_2O_4/33\%$ КОН, подальші потенціодинамічні дослідження проводилися при швидкостях сканування 1-20 мВ/с (рис. 3.18). На усіх ЦВА спостерігаються редокс-піки, які свідчать про те, що активний матеріал ($ZnMn_2O_4$) зазнав окисно-відновної реакції під час процесів заряду/розряду в 33% розчині КОН. Під час анодної розгортки з'являються нечіткий пік В з центром

близько $-0,5$ та пік при $-0,5$ В, що, швидше за все, відповідає поетапній електрохімічній деінтеркаляції Zn^{2+} зі структури шпінелі. Під час катодного сканування спостерігаються два піки приблизно при $-2,5$ та -5 В, які, ймовірно, пов'язані з поступовою інтеркаляцією Zn^{2+} у каркас шпінелі. Для шпінелі $LiMn_2O_4$ також можна спостерігати дві пари оборотних окислювально-відновних піків, що відповідає двоетапній деінтеркаляції/інтеркаляції Li^+ [70,71]. Подібним чином, можна припустити, що йони Zn деінтеркалюються/інтеркалюються крок за кроком із тетраедричних сайтів шпінелі $ZnMn_2O_4$, переходячи у стан, збагачений Zn , і стан, збіднений Zn . Крім того, ЦВА залишаються практично незмінними після тривалого циклювання (рис. 3.18(б)), демонструючи хорошу електрохімічну стійкість електрода до оборотних процесів деінтеркаляції/інтеркаляції йонів Zn .

При збільшенні значень швидкості сканування (рис. 3.18(в)), спостерігається зростання густини струму для системи $ZnMn_2O_4/33\%$ КОН та спостерігається незначне зміщення потенціалу для окисно-відновних піків, що може бути пов'язано з явищем електричної поляризації та деякими необоротними реакціями [72].

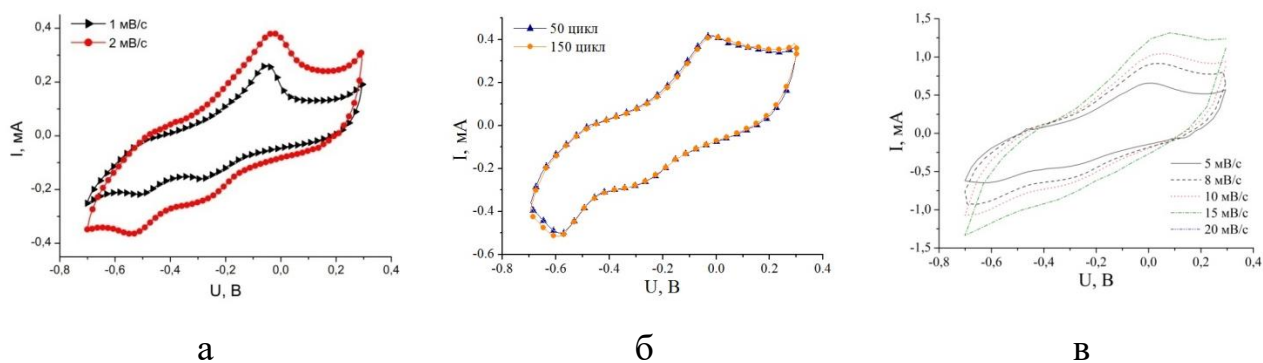


Рис. 3.18. Криві ЦВА для $ZnMn_2O_4$ відносно $Ag|AgCl$ електрода порівняння

Будучи бінарним оксидом металу, $ZnMn_2O_4$ є двокатіонною оксидною шпінелевою структурою нетунельного типу та належить до тетрагональної кристалічної системи, де Mn^{3+} займає октаедричне положення для утворення груп MnO_6 , а йони Zn^{2+} займають тетраедричні положення для утворення груп ZnO_4 (рис. 3.10). Ефект спотворення Яна-Теллера особливо виражений в октаедрично-

координованому Mn^{3+} . Марганець і цинк у $ZnMn_2O_4$ можуть діяти як буферні підкладки один для одного під час циклічного заряду-розряду через їхні різні електродні потенціали, що робить циклічний цикл заряд-розряд $ZnMn_2O_4$ кращим, ніж у одноосновних оксидів металів на основі марганцю [73]. Порівняно з одноосновними оксидами металів на основі марганцю ЗМО має вищу питому ємність. Ця характеристика вказує на те, що синергетичний ефект Zn і Mn може досягти кращого ефекту зберігання енергії.

Згідно з наведеним вище аналізом, можна припустити, що процес оборотної електрохімічної інтеркаляції / деінтеркаляції йонів цинку в $ZnMn_2O_4$ відповідає наступній реакції [72]:

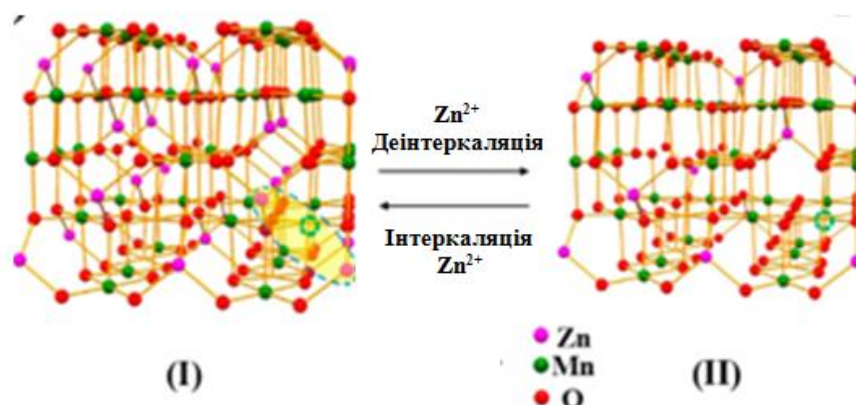
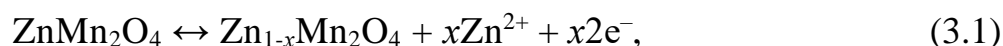


Рис. 3.19 Схематичне зображення деінтеркалюється / інтеркалюється йонів

Zn^{2+} під час заряду / розряду $ZnMn_2O_4$ -електроду

де x означає кількість оборотно інтеркальованих Zn^{2+} . Під час заряду / розряду Zn^{2+} деінтеркалюється / інтеркалюється в тетраедр Zn -O шпінелі $ZnMn_2O_4$ (рис. 3.19) [74]. У ідеальній шпінелі йони Zn^{2+} мігрують з однієї тетраедричної позиції (4a) до іншої, проходячи через незайняту октаедричну позицію (8c) і, таким чином, зазнають великого електростатичного відштовхування від катіонів Mn у сусідньому октаєдрі (8d), що значно перешкоджає дифузії йонів Zn^{2+} [75].

Для покращення дифузії йонів Zn та швидшої електродної кінетики, шпінель можна збагатити вакансіями Mn [74].

Величина піків на ЦВА визначає кількість перенесеного заряду під час протікання окисно-відновних реакцій. Аналіз кривих ЦВА (рис. 3.18) дозволив визначити величину даного заряду та розрахувати питому ємність $ZnMn_2O_4$ (рис. 3.20, а). Експериментально встановлено, що електрохімічна система $ZnMn_2O_4/33\% \text{ KOH}$ демонструє оборотну розрядну ємність близько 8 $\Phi/\text{г}$ протягом 300 циклів (рис. 3.20, б).

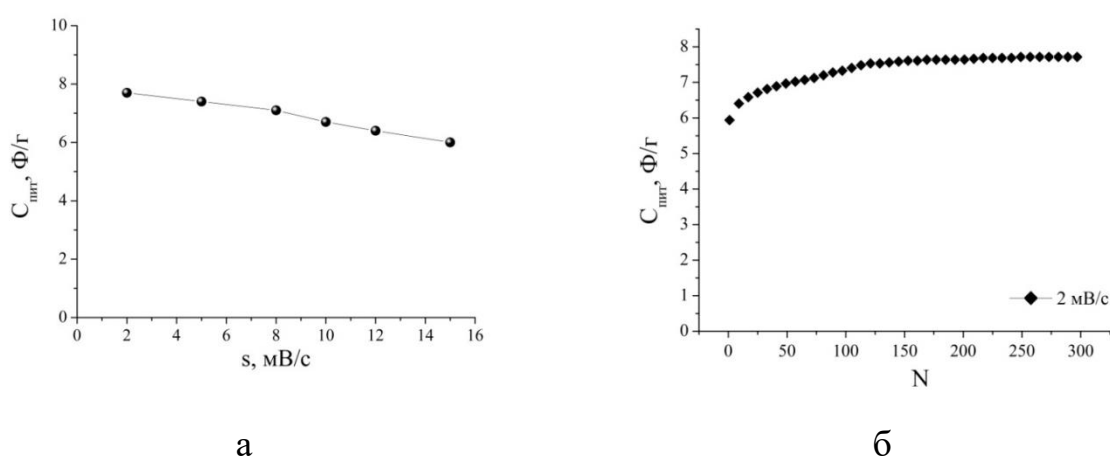


Рис. 3.20. Залежність питомої ємності шпінелі $ZnMn_2O_4$ у 33% KOH від швидкості сканування (а) та кількості циклів (б)

Імпедансні спектри для системи $ZnMn_2O_4/33\% \text{ KOH}$, отримані при напрузі відкритого кола (-0,1 В) та після заряду системи (0,3 В) представлені на рис. 3.21(а). На годографах присутнє у високочастотній області деформоване півколо невеликого радіусу, що може вказувати на процеси формування на міжфазній границі поверхневого твердотілого шару. У діапазоні середніх і низьких частот спостерігається похила пряма лінія, що відображає дифузійні процеси в електрохімічній системі. Враховуючи вищесказане, для наближення експериментальних імпедансних спектрів була запропонована ЕЕС, подана на рис. 3.21(б).

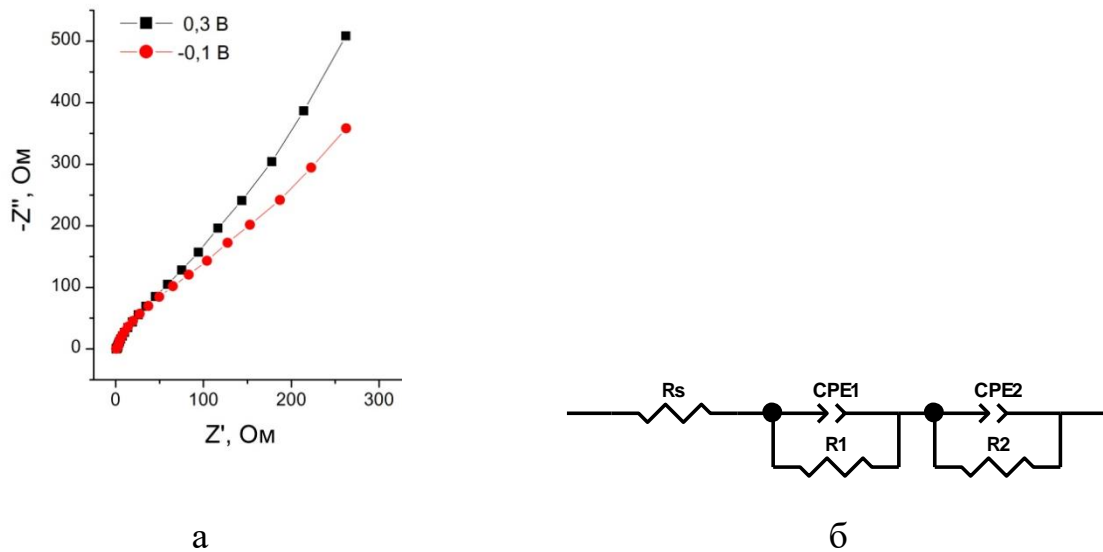


Рис. 3.21. Імпедансні спектри (а) та ЕЕС (б) для електрохімічної системи $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/33\% \text{ KOH}$

У даній ЕЕС R_s – це опір контактів та електроліту, CPE_1 та CPE_2 – елементи постійної фази ємнісного типу, що відображають ємність ПЕШ та псевдоємність відповідно, R_1 – дифузійний опір, який відображає, ймовірно, процес формування ПЕШ на електроді, R_2 – опір перенесення заряду. Розрахунок параметрів ЕЕС, які проводилися шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення модуля вимірюваного імпедансу від модуля імпедансу, розрахованого для запропонованої ЕЕС, представлені у табл. 3.3.

Таблиця. 3.3

Значення елементів ЕЕС для системи $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/33\% \text{ KOH}$

$U, \text{ B}$	$R_{\text{ел}}, \text{ Ом}$	$CPE_1\text{-T}, \text{ мФ}$	$CPE_1\text{-P}$	$R_1, \text{ Ом}$	$CPE_2\text{-T}, \text{ мФ}$	$CPE_2\text{-P}$	$R_2, \text{ Ом}$
-0,1	0,55	2	0,86	0,95	12	0,81	656
0,3	0,58	1	0,98	0,70	13	0,79	1726

РОЗДІЛ 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ АКТИВОВАНОГО ВУГЛЕЦЮ І ЦИНК-МАРГАНЦЕВОЇ ШПІНЕЛЬ

4.1. Формування та енергоємнісні характеристики електрохімічної системи симетричного ТАВ / ТАВ у водному електроліті

Для формування електродів електрохімічної системи симетричного типу, так званих СК чи електрохімічних конденсаторів з ПЕШ, зазвичай використовують нанопористі вуглецеві матеріали. Дані системи привертають все більше уваги як ефективні накопичувальні пристрої для електроенергії. ПЕШ, утворений на межі вуглецевий електрод/електроліт, зберігає електричні заряди, а ємність приблизно пропорційна площі поверхні електрода. Саме через високу площу поверхні пористі вуглецеві матеріали застосовуються як електродні матеріали для СК. Численні дослідження показали, що не тільки питома поверхня, але і розміри пор вуглецевого матеріалу мають великий вплив на ємність електрода. У СК зазвичай використовуються дві категорії пористого вуглецю: мікро- та мезопористий вуглець. Обидва види мають переваги та недоліки. Мікропори можуть відсівати більшість «зайвих» видів (включаючи сольватну оболонку йонів) і вибірково розміщувати ефективні носії заряду (йони) [76,77]. Однак проблемою для СК, що розряджається з високою швидкістю, є повільна кінетика переміщення йонів у мікропорах. Зі збільшенням швидкості розряду питома ємність мікропористого вуглецю загалом різко зменшується. Мезопористі вуглеці також мають таку поведінку, але тенденція до падіння ємності стає відносно повільною [78].

Універсальним методом для дослідження оборотності електродних реакцій і визначення механізмів накопичення заряду в електрохімічній системі є метод циклічної вольтамперометрії. Криві ЦВА для системи ТАВ/33% КОН/ТАВ в діапазоні 0-1 В (рис. 4.1) є симетричні для процесів заряду/розряду, мають майже прямокутну форму (при малих швидкостях сканування) та не демонструють

жодних піків ні в катодному, ні в анодному циклі. Це означає, що в пористому активованому вуглеці не відбувається специфічних процесів, пов'язаних з оборотним введенням K^+ (OH^-). Крім того, графіки ЦВА, отримані протягом двадцяти циклів, є оборотними, що свідчить про стабільне функціонування СК. При збільшенні швидкості сканування (рис. 4.1,б), ЦВА-криві починають відхилятися від прямокутної форми, оскільки зростає внутрішній опір СК, що пов'язано з обмеженням рухливості йонів K^+ і OH^- в ультра- і мікропорах вуглецевих електродів. Дані криві ЦВА є типовими для СК, які працюють за принципом фізичного поглинання поверхнею вуглецевого електрода йонів електроліту та формуванням ПЕШ.

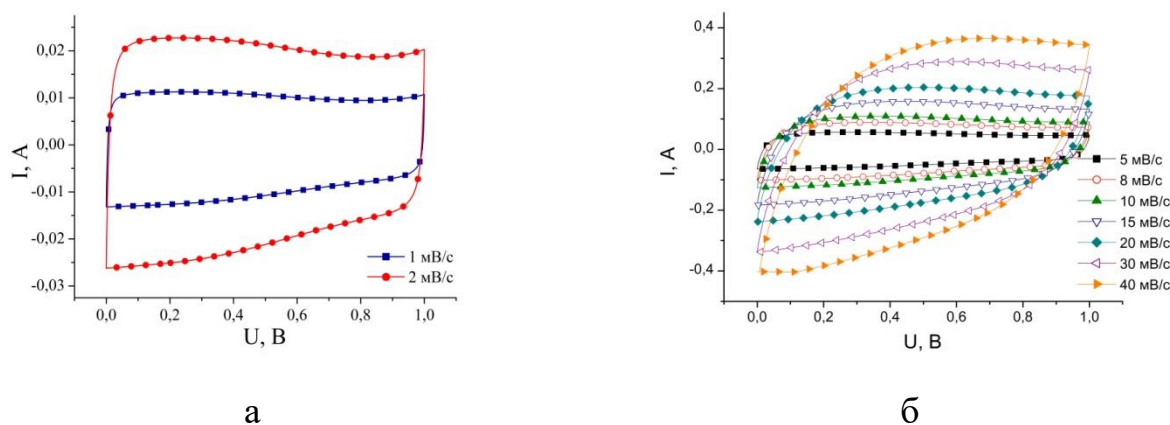


Рис. 4.1. Криві ЦВА для СК на основі термоактивованого вуглецю, отримані при різних швидкостях сканування

Електрохімічні дослідження проводилися у двохелектродній комірці. Питома ємність (Ф/г) СК, яка була оцінена з циклічних вольтамперограмм, розраховувалася за допомогою рівняння (2.3). На Рис. 4.2 представлено залежність питомої ємності СК системи ТАВ/ТАВ у 33% КОН від швидкості сканування s , розраховане на основі даних ЦВА в діапазоні 0-1 В. Значення питомої ємності для даного СК, визначене при низькій швидкості сканування 1 мВ/с, становить ~ 20 Ф/г та зменшується до 14 Ф/г при збільшенні швидкості сканування до 40 мВ/с. Зменшення питомої ємності при збільшенні швидкості сканування, можна пояснити йонною провідністю через дифузію, процес якої є

повільнішим процес електронної провідності, і така несинхронна провідність заряду стає значною при збільшенні s [79].

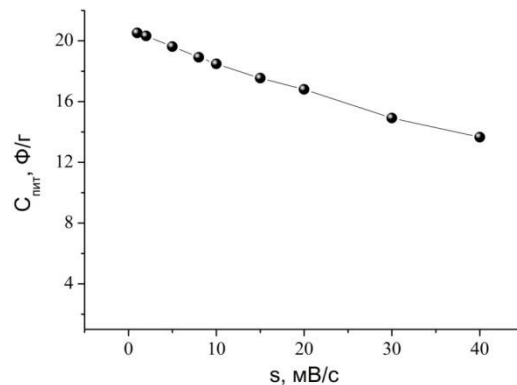


Рис. 4.2. Залежність питомої ємності СК ТАВ/33% КОН/ТАВ від швидкості сканування s

Для вивчення електрохімічних процесів, які відбуваються в СК під час заряду та розряду, визначення ємності та потужності СК, оцінки циклічної стабільності пристрою були проведені гальваностатичні дослідження. На рис. 4.3 показано гальваностатичний заряд/розряд системи ТАВ / 33% КОН / ТАВ у вигляді кривих залежності зніи напруги від часу розряду у діапазоні напруги 0-1 В при різних розрядних струмах. Профілі заряду були симетричними до профілів розряду.

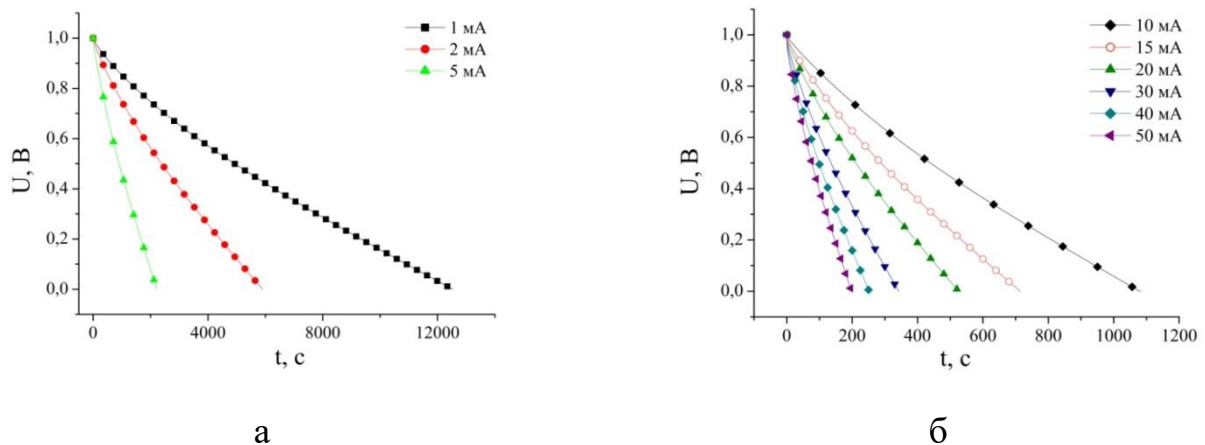


Рис. 4.3. Хроноамперограми для електрохімічної системи ТАВ/33% КОН/ТАВ

Розрядні криві були використані для визначення питомої ємності та внутрішнього опору СК (рис. 4.4), розрахунки проводилися згідно рівняння (2.4) і

(2.5) відповідно. Питома ємність становила 25 Ф/г при струмі розряду 1 мА і знизилася до 21 Ф/г при 20 мА і залишається в межах даного значення для розрядних струмів 20-50 мА (рис. 4.4,а). Поряд зі зменшенням питомої ємності, спостерігається незначне зростання внутрішнього опору системи від 1 до 1,15 Ом (рис. 4.4,б). Зменшення значень питомої ємності при збільшенні струму заряду/розряду, швидше за все, пов'язано з обмеженням дифузії йонів електроліту, тобто йони не мають достатньо часу, щоб досягти внутрішньої площі поверхні мікропор, що призвело до неповного використання всієї поверхні ТАВ [80,81].

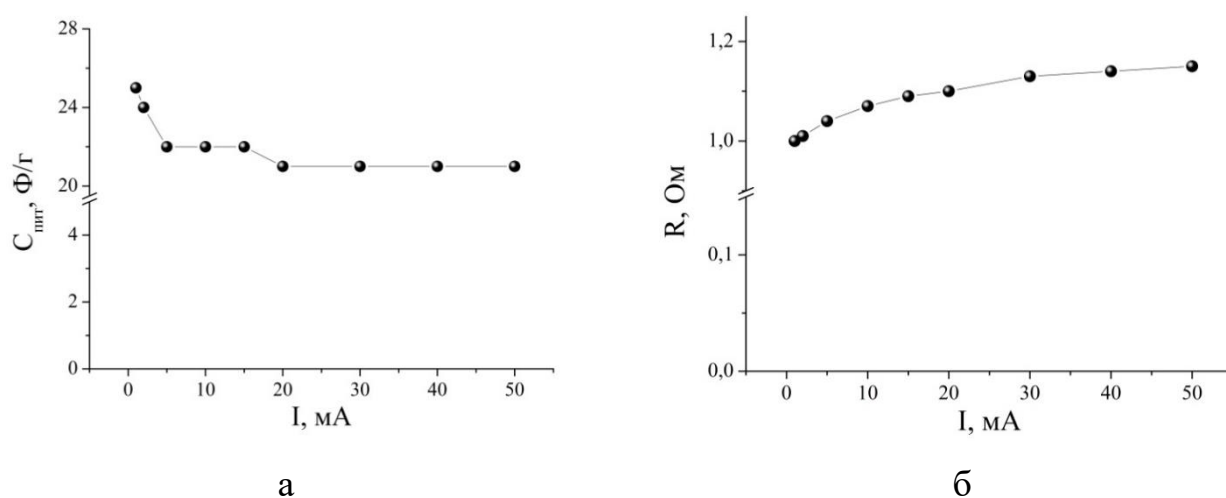


Рис. 4.4. Залежність питомої ємності (а) і внутрішнього опору (б) для СК системи ТАВ / 33% КОН / ТАВ від прикладеного струму заряду/розряду

На рис. 4.5. наведені Діаграми Найквіста для електрохімічної системи ТАВ / 33% КОН / ТАВ, отримані при напрузі відкритого кола (0 В – СК розряджений) та після зарядки СК – при напрузі 1 В. У двох випадках спостерігається невелике і слабо виражене півколо в діапазоні високих частот, що є наслідком опору між контактами, електродом та струмовідводом, а також про низьку електропровідність між частинками вуглецю [82]. У діапазоні високих частот півколо переходить у пряму, що відображає ємнісну поведінку матеріалу.

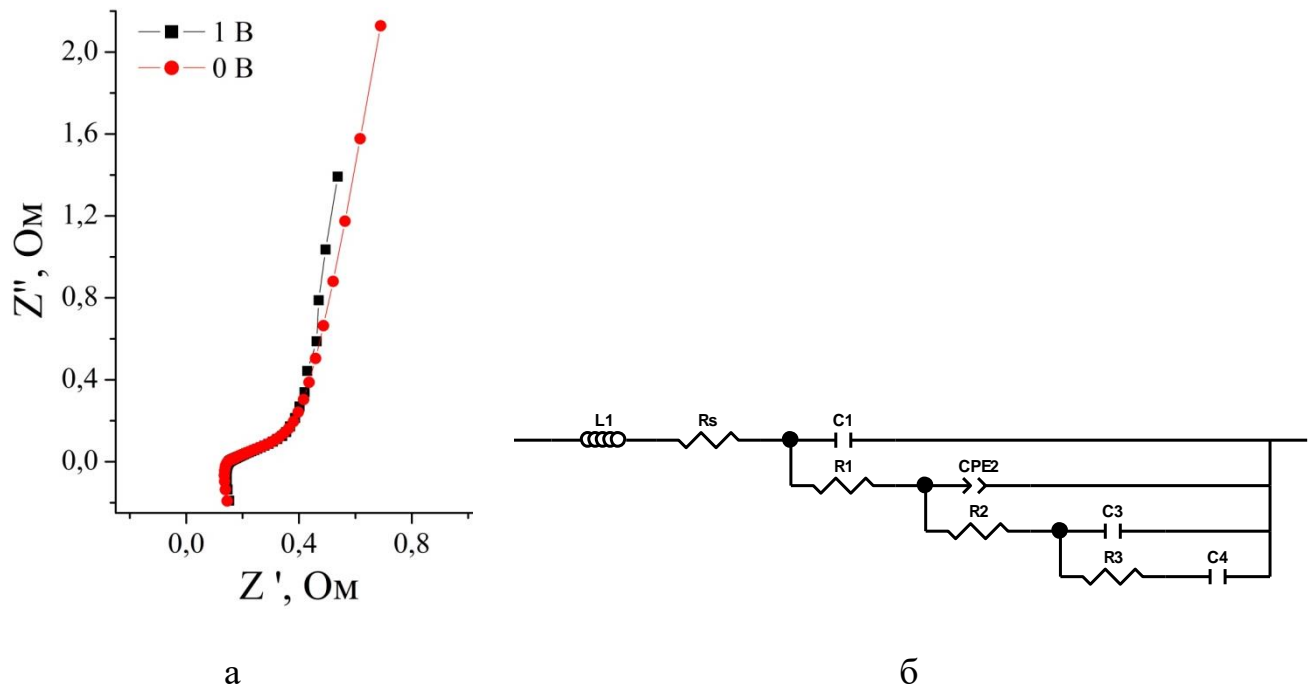


Рис. 4.5. Діаграми Найквіста системи ТАВ / 33% КОН / ТАВ (а) та ЕЕС для їх наближення (б)

Для наближення експериментальних імпедансних кривих (рис. 4.5, а), яка описує процеси накопичення заряду в СК, використовувалася ЕЕС, подана на рис. 4.5, б. У поданій ЕЕС елемент L – індуктивність провідників і підвідних контактів, R_s – опір, який зумовлений конструкцією комірки, а також це опір електроліту та матеріалу електродів. RC -ланки відповідають за накопичену ємність ПЕШ і опір електроліту в порах різного радіусу [83]. Значення параметрів моделювання ЕЕС подано в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Параметри ЕЕС для діаграм Найквіста СК

НВМ Напруга	L , мкГн	R_s , Ом	$C1$, Ф	$R1$, Ом	$CPE2-T$, Ом·с ^{-1/2}	$CPE2$ -P	$R2$, Ом	$C3$, Ф	$R3$, Ом	$C4$, Ф
0 В	0,3	0,14	0,002	0,022	0,875	0,6	0,2	1,8	0,38	3,1
1 В	0,3	0,15	0,022	0,016	1,134	0,6	0,2	2,3	0,28	5,4

Аналіз даних наближення (табл. 4.1) показав, що ємність СК ТАВ / 33% КОН / ТАВ значною мірою забезпечується мезо- і мікропорами (ланка C3||R3-C4), яка на три порядки перевищує ємність, накопичену в порах більших розмірів. Величина опору є найбільшою в мікропорах матеріалу і становить 0,38 Ом.

4.2. Формування та електрохімічні характеристики гібридного суперконденсатора ТАВ / ZnMn₂O₄

Поєднуючи в собі переваги батарейного (LiMn₂O₄, Li₂CoPO₄F, ZnMn₂O₄ тощо) і конденсаторного електродів (активованій вуглець, вуглецеві нанотрубки та ін.), гібридний суперконденсатор, може бути перспективною стратегією досягнення високої густини енергії без шкідливого впливу на високу потужність електрохімічної системи [84-86].

Використовуючи електрохімічні дані, встановлені вище для напівелементів ТАВ / КОН (розділи 3.2) і ZnMn₂O₄ / КОН (розділи 3.4), були сформовані ГСК (ТАВ / ZnMn₂O₄) у двоелектродній комірці шляхом з'єднання катода на основі ТАВ та анода на основі ZnMn₂O₄ у 33% водному розчині КОН. Для досягнення максимального значення питомих енергії і ємності, а також напруги для ГСК ТАВ / ZnMn₂O₄, були зроблені спроби збалансування зарядів на електродах ZnMn₂O₄ і ТАВ. На рис. 4.6 схематично показано механізм роботи гібридної комірки ZnMn₂O₄ / ТАВ. Під час процесу заряду ГСК йони Zn²⁺ виходять з структури шпінелі ZnMn₂O₄. Одночасно з цим, на поверхні вуглецевого електрода з електроліту накопичуються йони K⁺, а йони OH⁻ електроліту збираються на межі розділу ТАВ/K⁺, утворюючи подвійний електричний шар. Під час процесу розряду йони цинку входять в структуру шпінелі, а йони калію і OH⁻, виходячи з ПЕШ, який повністю розряджається, дифундують від поверхні вуглецевого.

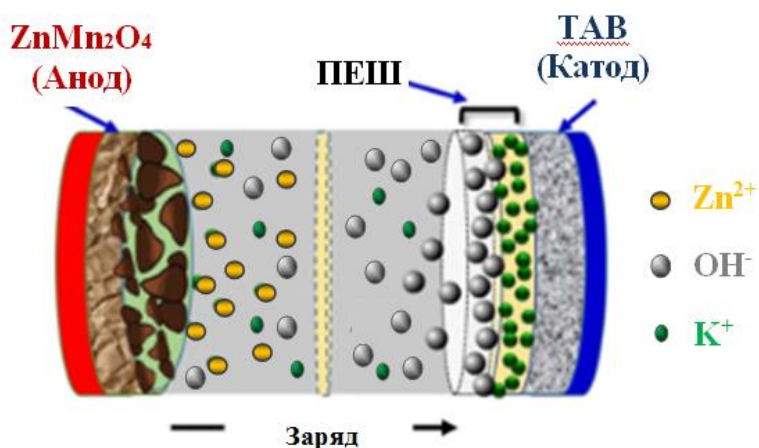
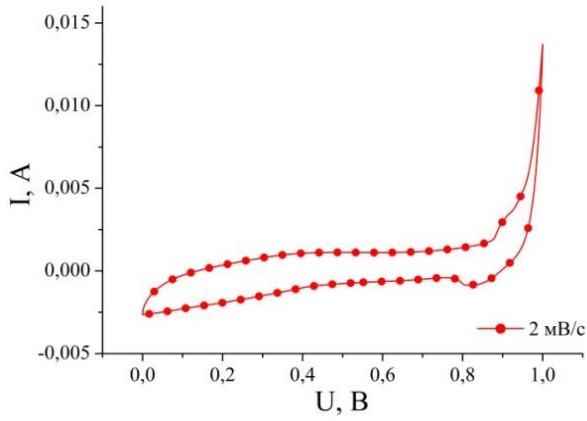
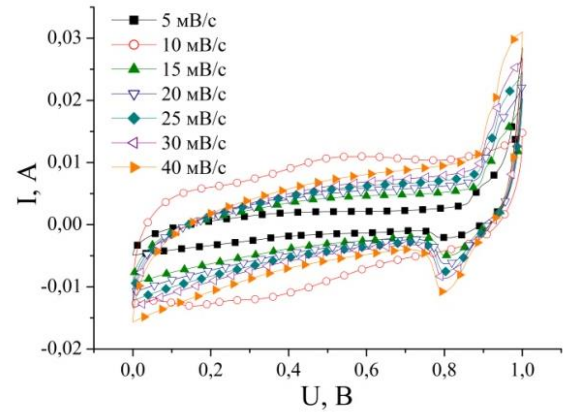


Рис. 4.6. Схема механізму накопичення енергії в гібридній комірці
 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4 / \text{KOH} / \text{TAB}$.

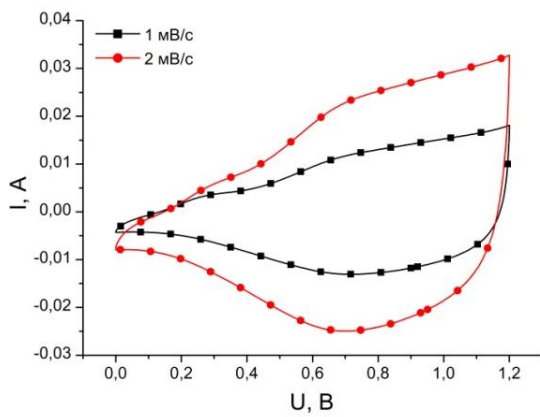
На рис. 4.7 показано графіки ЦВА для системи $\text{TAB} / \text{ZnMn}_2\text{O}_4$, записані при швидкостях сканування 1-40 мВ/с, що мають співвідношення мас активного матеріалу $m(\text{TAB}):m(\text{ZnMn}_2\text{O}_4)$, як 1:1 і 2:3. На отриманих кривих ЦВА при усіх швидкостях сканування помітні одночасні ємнісна поведінка ПЕШ, яка притаманна вуглецевому електроду, і піки, які відповідають окисно-відновним реакціям на шпінельному електроді. При низькій швидкості сканування полегшена дифузія великої кількості йонів сприяє максимальній ємності ГСК. Однак при високій швидкості сканування дифузія йонів через мікро- та мезопори утруднена, що призводить до зменшення питомої ємності ГСК (рис. 4.6, д). Слід зауважити, що значення максимальної напруги заряду та питома ємність ГСК з відношення мас електродів $\text{TAB}:\text{ZnMn}_2\text{O}_4=3:2$ є вищою, ніж для відношення мас 1:1. Тому подальші дослідження проводилися щодо тестування електрохімічної системи з відношенням мас електродів як 3:2.



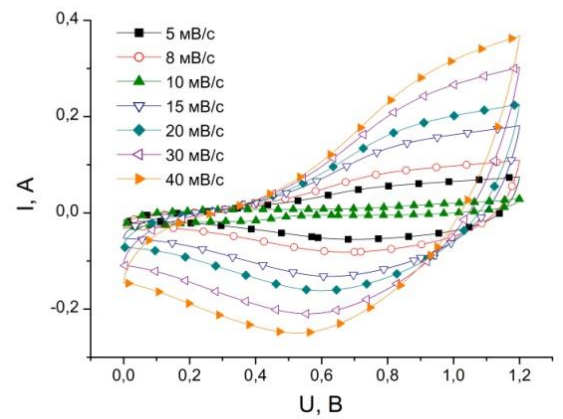
а



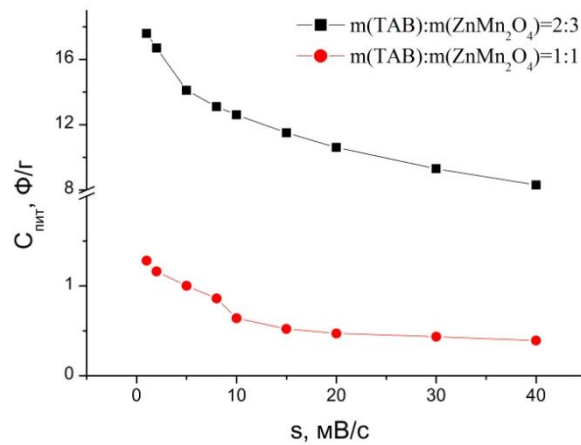
б



в



г



д

Рис. 4.7. Циклічні вольтамперограми для ГСК ТАВ / КОН / ZnMn_2O_4 для співвідношення мас активного матеріалу $m(\text{ТАВ}) : m(\text{ZnMn}_2\text{O}_4) = 1:1$ (а, б) і $m(\text{ТАВ}) : m(\text{ZnMn}_2\text{O}_4) = 2:3$ (в, г), отримані при різних швидкостях сканування та відповідні значення ємності (д)

На основі даних, отриманих методом ЦВА (рис. 4.7, д), було розраховано максимальну питому ємність C , яка включає в себе ємність ПЕШ ($C_{ПЕШ}$) та дифузійно-контрольовану ємність за рахунок фарадеївських зворотних окисно-відновних реакцій (C_F), для системи ТАВ / 33% КОН / ТАВ, використовуючи методику, представлену в роботі [87]. У кінетичній моделі [87] припущено, що при потенціодинамічних дослідженнях залежність швидкості сканування s від загальної питомої ємності C досліджуваної електрохімічної системи можна представити як :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{s=0}} + b\sqrt{s}, \quad (4.1)$$

$$C = C_{s \rightarrow \infty} + \frac{a}{\sqrt{s}}, \quad (4.2)$$

де $C_{s=0}$ – максимально можлива питома ємність електрохімічної системи, $C_{s \rightarrow \infty} = C_{ПЕШ}$, a і b – сталі величини. Екстраполяція C^{-1} від $s^{1/2}$ до осі Y (рис. 4.8, а) дала можливість визначити максимальну C системи ТАВ / КОН / $ZnMn_2O_4$ (3:2), яка становить близько 22 Ф/г, а екстраполяція залежностей C від $s^{-1/2}$ до осі Y (рис. 4.8, б) – питому ємність, яку забезпечує ПЕШ на межі розділу

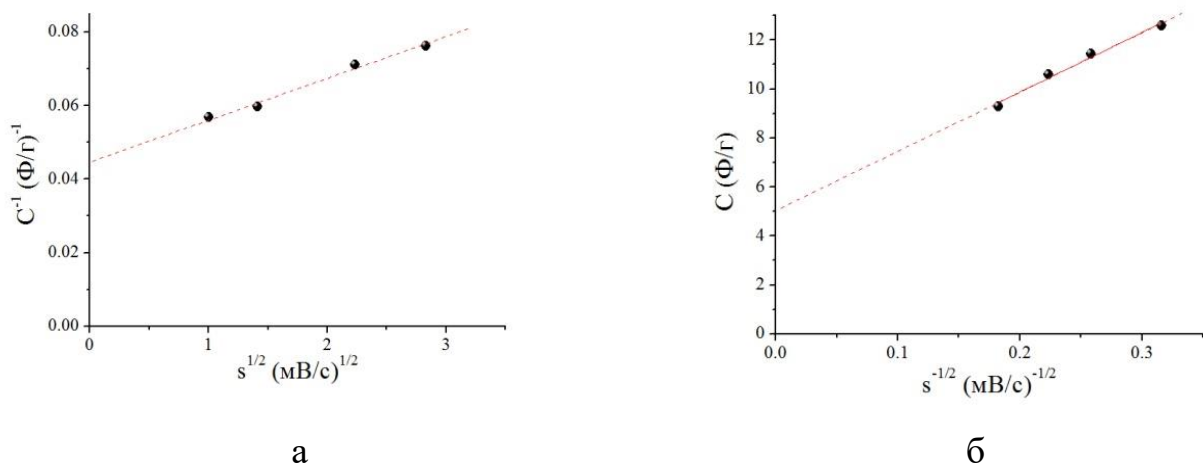
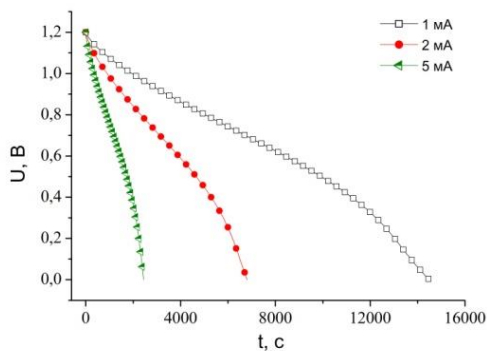


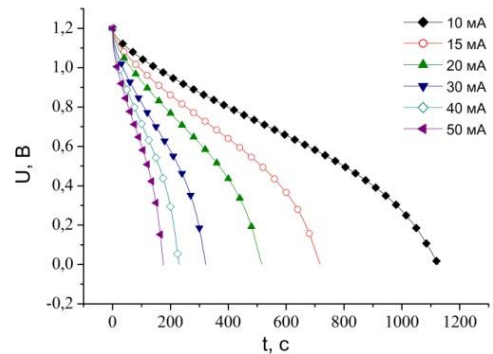
Рис. 4.8. Залежності C^{-1} від $s^{1/2}$ (а) і C від $s^{-1/2}$ для гібридної електрохімічної системи ТАВ / КОН / $ZnMn_2O_4$

електрод / електроліт і становить близько 5 Ф/г. Отже, аналізуючи отримані дані, можна зробити висновок, що ємність електрохімічної системи ТАВ / КОН / ZnMn_2O_4 в значній мірі (77 %) забезпечується за рахунок фарадеївських зворотних окисно-відновних реакцій, які відбуваються на ZnMn_2O_4 електроді.

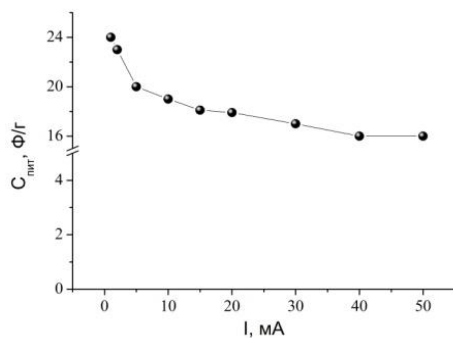
На рисунку 4.9 показані гальваностатичні розрядні криві (рис. 4.9, а,б) гібридної систем ТАВ / ZnMn_2O_4 , отримані при постійних струмах розряду 1-50 мА. Напруга в комірці демонструє лінійний профіль спаду, який схожий на поведінку суперконденсатора. Дані залежності дали змогу розрахувати питому ємність та внутрішній опір ГСК згідно співвідношень (2.4) і (2.5) відповідно (рис. 4.9, в,г).



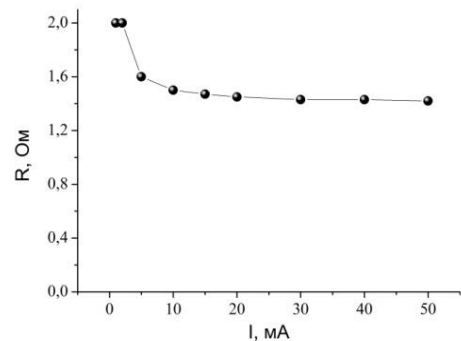
а



б



в



г

Рис. 4.9. Гальваностатичні розрядні криві (а,б), залежність питомої ємності (в) та внутрішнього опору (г) від прикладеного струму розряду для гібридної систем ТАВ / ZnMn_2O_4 у 33 % КОН

Питома потужність $P_{пит}$ (Вт/кг) та питома енергія $W_{пит}$ (Вт·год/кг) гібридні комірки ТАВ / КОН / $ZnMn_2O_4$ були розраховані на основі даних гальваностатичного тестування згідно наступних рівнянь:

$$P_{пит} = \frac{U_{роб} \cdot I}{m}, \quad (4.3)$$

$$W_{пит} = \frac{U_{роб} \cdot I \cdot (t_2 - t_1)}{m}. \quad (4.4)$$

де I – струм розряду (А); $(t_2 - t_1)$ – час розряду (с); $U_{роб}$ – робоча напруга (В); m – маса активного матеріалу, тобто сума мас двох електродів (г).

Отримані значення питомих енергії і потужності для ГСК є дещо вищими, ніж відповідні значення для СК на основі ТАВ, що можна пояснити оптимізацією масового навантаження та балансу заряду між вуглецевим та шпіненим електродами (табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Питомі енергетичні характеристики для симетричного і гібридного СК

Матеріал електродів (-/+)	Електроліт	Структура комірки	$U_{макс}$, В	$I_{розр}$, мА	j , мА/см ²	R, Ом	$C_{пит}$, Ф/г	$C_{пит}$, мА·год/г	$W_{пит}$, Вт·год/кг	$P_{пит}$, Вт/кг
ТАВ/ТАВ	33% КОН	Симетрична	1	1	0,3	1,00	25	7,0	7,0	2
				10	3	1,70	22	6,1	5,9	20
				50	16	1,15	21	5,8	5,2	96
ТАВ/ $ZnMn_2O_4$	33% КОН	Гібридна	1,2	1	0,3	2,0	24	7	9,6	2
				10	3	1,6	19	5	7,4	24
				50	16	1,4	16	4	5,5	113

На рис. 4.10 представлено імпедансні спектри для ГСК ТАВ / $ZnMn_2O_4$, з яких видно, що у височастотній області наявне невелика ділянка у вигляді деформованого півкола (вставка на рис. 4.10), яке може відображати опір твердотільної межі розділу шарів, що утворилася на поверхні електродів [88]. Похилі прямі на середніх частотах пов'язують з дифузійними процесами дифузії йонів цинку в структурі анодного матеріалу та йонів калію в порах катодного матеріалу [89].

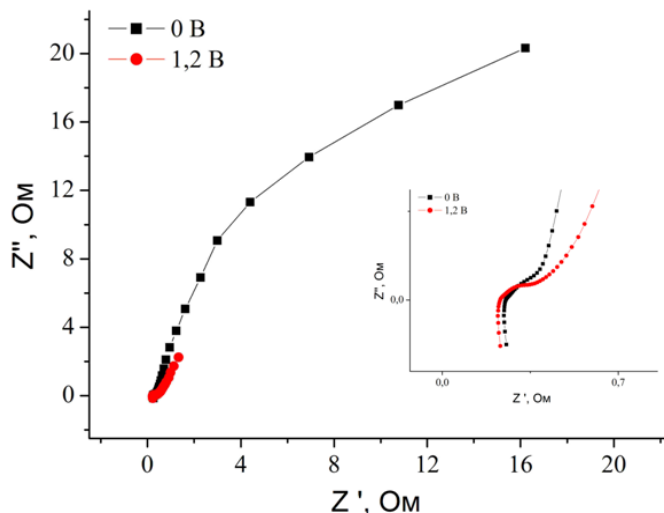


Рис. 4.10. Спектри ЕІС для електрохімічної системи ТАВ / ZnMn_2O_4 у 33 % КОН при напрузі відкритого кола (0 В – ГСК розряджений) та після зарядки ГСК – при напрузі 1,2 В.

Основним критерієм при виборі ЕЕС є забезпечення цілісності та фізичного змісту всіх її структурних компонентів при цьому досягаючи найкращого наближення до експериментальних годографів імпедансу. Значеннях параметрів запропонованої ЕЕС (рис. 4.11) розраховувалися, зводячи до мінімуму середньоквадратичне відхилення між модулем виміряного і модулем імпедансу, розрахованого для запропонованої ЕЕС в автоматичному режимі за допомогою програмного забезпечення ZView-2. При цьому значення коефіцієнта Крамерса-Кронінга не перевищували 0,001, і відмінність між експериментальними і модельними кривими $\leq 8\%$.

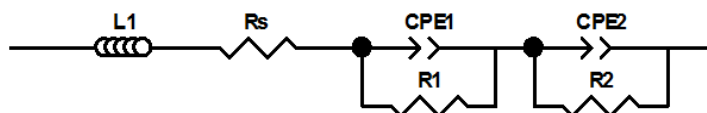


Рис. 4.11. ЕЕС для електрохімічної системи ТАВ / ZnMn_2O_4 у 33 % КОН

На поданій схемі (рис. 4.11) компонент L відповідає за індуктивність провідників і підвідних контактів, R_s – опір, зумовлений конструкцією комірки, опором електроліту та матеріалу електродів, ланки $\text{CPE}_1 \parallel R_1$ та $\text{CPE}_2 \parallel R_2$

описують процеси переносу заряду на границі контакту електроліту з електродом на основі $ZnMn_2O_4$ та ТАВ відповідно. Проаналізувавши дані, отримані шляхом моделювання (табл. 4.3), можна припустити, що CPE_1 – це елемент постійної фази, який відповідає за дифузійні процеси на шпінельному електроді, а CPE_2 , – це елемент постійної фази ємнісного типу, який відповідає за процеси, що відбуваються на межі розділу вуглецевий електрод/електроліт.

Таблиця 4.3

Значення елементів ЕЕС для системи ТАВ / $ZnMn_2O_4$

НВМ Напруга	L , мкГн	R_s , Ом	$CPE2-T$, Ом·с ^{-1/2}	$CPE2-P$	$R1$, Ом	$CPE2-T$, Ф	$CPE2-P$	$R2$, Ом
0 В	0,25	0,21	0,69	0,41	0,31	3,6	0,77	123
1,2 В	0,24	0,25	0,44	0,51	0,24	0,41	0,93	49

ВИСНОВКИ

1. Розглянуто принципи функціонування суперконденсаторів симетричного і гібридного типу та проаналізовані основні процеси, що відбуваються в даних системах. Розглянуто основні принципи формування гібридних суперконденсаторів та технічні вимоги до електродних матеріалів і електролітичних систем. Проаналізовано переваги та недоліки гібридних суперконденсаторів в порівнянні з класичними СК.

2. Методом температурної карбонізації з подальшою термічною активацією отримано термоактивованій вуглець та досліджено його структурно-морфологічні характеристиками. Визначено значення питомої площі поверхні, яка становить $461 \text{ м}^2/\text{г}$. Встановлено, що основний внесок в загальний об'єм пор вуглецевого матеріалу роблять пори діаметром $1,5$ та $3-10 \text{ нм}$.

3. Технологію золь-гель синтезу отримано шпінель ZnMn_2O_4 . Показано, що у синтезованому зразку присутня додаткова фаза (ZnO), проте переважаючою фазою є ZnMn_2O_4 . Визначено питому площу поверхні даного матеріалу, яка становить близько $1,6 \text{ м}^2/\text{г}$. З'ясовано, що середнє значення розміру пор шпінельної структури в основному зосереджено на $1,2-1,3 \text{ нм}$.

4. Методом імпедансної спектроскопії досліджено діелектричні властивості шпінелі ZnMn_2O_4 і термоактивованого вуглецю, та визначено значення провідності, які дорівнюють $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ та $45^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ відповідно.

5. За допомогою трьохелектродної комірки, досліджено електрохімічну поведінку отриманих матеріалів у 33% водному розчині КОН. Показано, що процес деінтеркаляції / інтеркаляції йонів K^+ з / в структуру шпінелі ZnMn_2O_4 не супроводжується деструкцією розчинника. Визначено питому ємність отриманих матеріалів у 33% КОН, яка становить 8 Ф/г для ZnMn_2O_4 і 110 Ф/г для вуглецю.

6. На основі отриманих електродних матеріалів сформовано симетричну та гібридну електрохімічні системи та досліджено їх енергоємнісні характеристики. Встановлено, що система $\text{ZnMn}_2\text{O}_4 / 33\% \text{ КОН} / \text{Вуглець}$ демонструє вищі (на $15-20\%$) значення питомих енергії і потужності, ніж аналогічна симетрична комірка

на основі вуглецевого матеріалу, а максимальна напруга гібридної електрохімічної системи становить 1,2 В.

7. Проаналізовано внесок ємності подвійного електричного шару в загальну ємність гібридного суперконденсатора та встановлено, що ємність, накопичена в подвійному електричному шарі, дорівнює близько 23 % від сумарної ємності електрохімічної системи, а максимальне значення ємності гібридного суперконденсатора може досягати ~ 22 Ф/г.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Zhu, G.-N., Wang, Y.-G., & Xia, Y.-Y. (2012). Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 5(5), 6652. doi:10.1039/c2ee03410g.
2. Ding, Z., Zhao, L., Suo, L., Jiao, Y., Meng, S., Hu, Y.-S., ... Chen, L. (2011). Towards understanding the effects of carbon and nitrogen-doped carbon coating on the electrochemical performance of Li₄Ti₅O₁₂ in lithium ion batteries: a combined experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(33), 15127. doi:10.1039/c1cp21513b.
3. Yi, T.-F., Yang, S.-Y., & Xie, Y. (2015). Recent advances of Li₄Ti₅O₁₂ as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(11), 5750–5777. doi:10.1039/c4ta06882c.
4. Choi, J. W., & Aurbach, D. (2016). Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nature Reviews Materials*, 1(4). doi:10.1038/natrevmats.2016.13.
5. Sharma, P., & Bhatti, T. S. (2010). A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and Management*, 51(12), 2901–2912. doi:10.1016/j.enconman.2010.06.031.
6. Wang, G., Zhang, L., & Zhang, J. (2012). A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, 41(2), 797–828. doi:10.1039/c1cs15060j.
7. González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., & Mysyk, R. (2016). Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1189–1206. doi:10.1016/j.rser.2015.12.249.
8. Kumar, A., & Jena, H. M. (2016). Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄. *Results in Physics*, 6, 651–658. doi:10.1016/j.rinp.2016.09.012.
9. Qidi Liang, Yaxuan Wang, Yanfan Yang, Ting Xu, Ying Xu, Qingshuang Zhao, Su-Hak Heo, Min-Seok Kim, Young-Hwan Jeong, Shuangquan Yao, Xueping

- Song, Sun-Eun Choi, Chuanling Si. Nanocellulose/two dimensional nanomaterials composites for advanced supercapacitor electrodes. *Sec. Bioprocess Engineering Volume 10 – 2022*, doi:10.3389/fbioe.2022.1024453.
10. Yu, A. *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery : fundamentals and applications*. (CRC press, 2013).
 11. Goodenough, J. B., & Park, K.-S. (2013). The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 135(4), 1167–1176. doi:10.1021/ja3091438
 12. Mekonnen, Y., Sundararajan, A., & Sarwat, A. I. (2016). A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries. *SoutheastCon 2016*. doi:10.1109/secon.2016.7506639.
 13. Deng, D. (2015). Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Science & Engineering*, 3(5), 385–418. doi:10.1002/ese3.95.
 14. Yoshino, A. (2012). The Birth of the Lithium-Ion Battery. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(24), 5798–5800. doi:10.1002/anie.201105006.
 15. Goodenough, J. B. (2018). How we made the Li-ion rechargeable battery. *Nature Electronics*, 1(3), 204–204. doi:10.1038/s41928-018-0048-6.
 16. Vlad, A., Singh, N., Rolland, J., Melinte, S., Ajayan, P. M., & Gohy, J.-F. (2014). Hybrid supercapacitor-battery materials for fast electrochemical charge storage. *Scientific Reports*, 4(1). doi:10.1038/srep04315
 17. <https://gnanomat.com/2019/05/16/innovative-energy-storage-systems/>
 18. Jong-Hoon Lee, Guijun Yang, Choong-Hee Kim, Roop L. Mahajan, Seul-Yi Lee, Soo-Jin Park. (2022). Flexible solid-state hybrid supercapacitors for the internet of everything . *Energy & Environmental Science*, 6. doi:10.1039/D1EE03567C.
 19. Choudhary, N., Li, C., Moore, J., Nagaiah, N., Zhai, L., Jung, Y., & Thomas, J. (2017). Asymmetric Supercapacitor Electrodes and Devices. *Advanced Materials*, 29(21), 1605336. doi:10.1002/adma.201605336.
 20. Hsu, L. C. & Sheibley, D. W. (1982). Inexpensive Cross-Linked Polymeric Separators Made from Water-Soluble Polymers. *Journal of The Electrochemical Society* 129, 251-254. doi:10.1149/1.2123807.

21. Yan, J., Wang, Q., Wei, T. & Fan, Z. (2014). Recent Advances in Design and Fabrication of Electrochemical Supercapacitors with High Energy Densities. *Advanced Energy Materials* 4, 1300816-n/a. doi:10.1002/aenm.201300816.
22. Jiang, H., Li, C., Sun, T. & Ma, J. (2012). A green and high energy density asymmetric supercapacitor based on ultrathin MnO₂ nanostructures and functional mesoporous carbon nanotube electrodes. *Nanoscale* 4, 807-812. doi:10.1039/C1NR11542A.
23. https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:eb3ba2f9c8c4751fb7ceecdce87ed213c32f662c/20190203154149//712396/index.html
24. Augustyn, V., Come, J., Lowe, M. A., Kim, J. W., Taberna, P.-L., Tolbert, S. H., ... Dunn, B. (2013). High-rate electrochemical energy storage through Li⁺ intercalation pseudocapacitance. *Nature Materials*, 12(6), 518–522. doi:10.1038/nmat3601.
25. Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M. & Wu, N. (2013). Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. *Nanoscale* 5, 72-88. doi:10.1039/C2NR32040A.
26. Dubal, D. P., Ayyad, O., Ruiz, V. & Gomez-Romero, P. (2015). Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries. *Chemical Society Reviews* 44, 1777-1790. doi:10.1039/C4CS00266K.
27. Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M. & Wu, N. (2013). Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. *Nanoscale* 5, 72-88. doi:10.1039/C2NR32040A.
28. N.M. Deraz, Omar H. Abd-Elkader, M.M. Selim, O. El-Shafey, A.A. El-Asmy. (2014). Preparation of Nano-Crystalline ZnMn₂O₄ System by Sol-Gel Route. *Asian Journal of Chemistry*, 26(7), 2125-2128. doi:10.14233/ajchem.2014.16499.
29. R. G. Burns and V. M. Burns. “Manganese Dioxide Symposium”, Vol. 2, I.C. MnO₂ Sample Office, Cleveland, Ohio, (1980) p. 97–112.
30. Julien, C. (2003). Raman spectra of birnessite manganese dioxides. *Solid State Ionics*, 159(3-4), 345–356. doi:10.1016/s0167-2738(03)00035-3.

31. Feng, Q., Kanoh, H., & Ooi, K. (1999). Manganese oxide porous crystals. *Journal of Materials Chemistry*, 9(2), 319–333. doi:10.1039/a805369c.
32. Cao, H., & Suib, S. L. (1994). Highly efficient heterogeneous photooxidation of 2-propanol to acetone with amorphous manganese oxide catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 116(12), 5334–5342. doi:10.1021/ja00091a044.
33. Chen, L., Horiuchi, T., & Mori, T. (2001). On the promotional effect of Sn in Co–Sn/Al₂O₃ catalyst for NO selective reduction. *Catalysis Letters*, 72(1/2), 71–75. doi:10.1023/a:1009053614743.
34. Ferraris, G., Fierro, G., Lo Jacono, M., Inversi, M., Dragone, R. (2003). Catalytic activity of copper-zinc manganites for the reduction of NO and N₂O by hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, 45(2), 91–101. doi:10.1016/s0926-3373(03)00175-9.
35. Fierro, G., Lo Jacono, M., Inversi, M., Dragone, R., & Ferraris, G. (2001). Preparation, characterization and catalytic activity of Co–Zn-based manganites obtained from carbonate precursors. *Applied Catalysis B: Environmental*, 30(1-2), 173–185. doi:10.1016/s0926-3373(00)00232-0
36. Polcari, D., Dauphin-Ducharme, P. & Mauzeroll, J. (2016). Scanning Electrochemical Microscopy: A Comprehensive Review of Experimental Parameters from 1989 to 2015. *Chemical Reviews* 116, 13234-13278. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00067.
37. https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2018/04/Lecture_7.pdf
38. Alice V. Llewellyn, Alessia Matruglio, Dan J. L. Brett, Rhodri Jervis, Paul R. Shearing. Using In-Situ Laboratory and Synchrotron-Based X-ray Diffraction for Lithium-Ion Batteries Characterization: A Review on Recent Developments. *Condens. Matter* 2020, 5(4), 75; <https://doi.org/10.3390/condmat5040075>.
39. Brunauer, Stephen; Emmett, P. H.; Teller, Edward (1938). "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". *Journal of the American Chemical Society*. 60 (2): 309–319. [Bibcode:1938JChS..60..309B. doi:10.1021/ja01269a023](https://doi.org/10.1021/ja01269a023).

40. Van Mourik, Tanja; Gdanitz, Robert J. (2002). A critical note on density functional theory studies on rare-gas dimers. *Journal of Chemical Physics* 116 (22): 9620–9623. doi:10.1063/1.1476010.
41. Hend S. Magar, Rabeay Y. A. Hassan, Ashok Mulchandani. (2021). Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications. *Sensors*, 21(19), 6578; <https://doi.org/10.3390/s21196578>.
42. І. М. Гасюк, Л. С. Кайкан, Т. В. Грабко. (2007). Вплив заміщення магнієм та режимів термообробки на провідні властивості залізо-літійової шпінелі. *Фізика і хімія твердого тіла*, 8(1), 28-34.
43. Lemaire-Potteau, E.; Perrin, M.; Genies, S.; edited by Garche, J. (2009) Charging Methods, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*; Elsevier: Amsterdam, 413-423.
44. Bonnick, P., & Dahn, J. R. (2012). A Simple Coin Cell Design for Testing Rechargeable Zinc-Air or Alkaline Battery Systems. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(7), A981–A989. doi:10.1149/2.023207jes.
45. Aristov, N. & Habekost, A. (2015). Cyclic Voltammetry - A Versatile Electrochemical Method Investigating Electron Transfer Processes. *World Journal of Chemical Education* 3, 115-119, doi:10.12691/wjce-3-5-2.
46. Bard, A. & Faulkner, L. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. (John Wiley & Sons, Inc, 2001).
47. Abureden, S., Hassan, F. M., Lui, G., Sy, S., Batmaz, R., Ahn, W., ... Chen, Z. (2017). Modified chalcogens with a tuned nano-architecture for high energy density and long life hybrid super capacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(16), 7523–7532. doi:10.1039/c7ta00897j.
48. І.М. Будзуляк, М.В. Вишиванюк, Б.І. Рачій, Н.Я. Іванічок, М.М. Кузишин, В.І. Мандзюк, Р.І. Мерена, Р.П. Лісовський, А.М. Гамарник. (2011). Вплив структурних характеристик нанопористого вуглецевого матеріалу на електрохімічні властивості конденсаторних систем типу С / Li₂SO₄ / С. *Фізика і хімія твердого тіла*, 12(4), 944–948.

49. Рачій Б.І. (2010). Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.18 “Фізика і хімія поверхні”. Івано-Франківськ, 20 с.
50. Sing, K. S. W., & Williams, R. T. (2004). Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials. *Adsorption Science & Technology*, 22(10), 773–782. doi:10.1260/0263617053499032.
51. Грег, С. (1984) Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 310 с.
52. Петров, Ю. И. (1986) Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 368 с.
53. E. Barsoukov, J.R. Macdonald. (2005). *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications*. John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1002/0471716243.
54. П.Т. Орешкин. (1977) Физика полупроводников и диэлектриков. Москва: Высшая школа, 448 с.
55. Mei, B.-A., Munteshari, O., Lau, J., Dunn, B., & Pilon, L. (2017). Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(1), 194–206. doi:10.1021/acs.jpcc.7b10582.
56. Григорчак І. І., Понеділок Г. В. Імпедансна спектроскопія: навч. Посібник. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2011. – 352 с.
57. Zhai, Z.; Zhang, L.; Du, T.; Ren, B.; Xu, Y.; Wang, S.; Miao, J.; Liu, Z. (2022) A Review of Carbon Materials for Supercapacitors. *Mater. Des.*, 221, 111017. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111017>.
58. Vinoth, S., Govindasamy, M., Wang, S.-F., Allothman, A. A., & Alshgari, R. A. (2021). Hydrothermally synthesized cubical zinc manganite nanostructure for electrocatalytic detection of sulfadiazine. *Microchimica Acta*, 188(4). doi:10.1007/s00604-021-04768-3.
59. Huang, Y., Mou, J., Liu, W., Wang, X., Dong, L., Kang, F., & Xu, C. (2019). Novel Insights into Energy Storage Mechanism of Aqueous Rechargeable Zn/MnO₂ Batteries with Participation of Mn²⁺. *Nano-Micro Letters*, 11(1). doi:10.1007/s40820-019-0278-9.

60. Feng, Y., Zhang, H., Zhang, Y., Bai, Y., & Wang, Y. (2016). Novel peapod NiO nanoparticles encapsulated in carbon fibers for high-efficiency supercapacitors and lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(9), 3267–3277. doi:10.1039/c5ta09699e.
61. Huang, Y., Huang, X., Lian, J., Xu, D., Wang, L., & Zhang, X. (2012). Self-assembly of ultrathin porous NiO nanosheets/graphene hierarchical structure for high-capacity and high-rate lithium storage. *Journal of Materials Chemistry*, 22(7), 2844. doi:10.1039/c2jm15865e.
62. Lobo, L. S., & Ruban Kumar, A. (2016). Investigation of structural and electrical properties of ZnMn₂O₄ synthesized by sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(7), 7398–7406. doi:10.1007/s10854-016-4714-z.
63. Wagner, K. W. (1914). Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen. *Archiv Für Elektrotechnik*, 2(9), 371–387. doi:10.1007/bf01657322.
64. Acharya, N., & Sagar, R. (2019). Influence of frequency on dielectric and electrical behavior of ZnMn₂O₄. *Materials Today: Proceedings*. doi:10.1016/j.matpr.2019.11.206.
65. Acharya, N., & Sagar, R. (2019). Influence of temperature on frequency dependent electrical behavior of FeMn₂O₄. *Journal of Physics: Conference Series*, 1172, 012020. doi:10.1088/1742-6596/1172/1/012020.
66. R. Sagar, R.L. Raibagkar. (2013). Complex impedance and modulus studies of cerium doped barium zirconiumtitanate solid solution. *J. Alloys Comps*, 549, 206–212.
67. Mazen, S. A., & Zaki, H. M. (1995). AC conductivity of Li-Ge ferrite. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28(4), 609–613. doi:10.1088/0022-3727/28/4/002.
68. Koops, C. G. (1951). On the Dispersion of Resistivity and Dielectric Constant of Some Semiconductors at Audiofrequencies. *Physical Review*, 83(1), 121–124. doi:10.1103/physrev.83.121.

69. Малышев А.В. (2006). Электрическая релаксационная поляризация литий-титановой ферритовой керамики: дис. канд. физ.-мат. наук: 0.104.07 / Малышев Андрей Владимирович. Томск, 170 с.
70. Kim, H., Hong, J., Park, K.-Y., Kim, H., Kim, S.-W., & Kang, K. (2014). Aqueous Rechargeable Li and Na Ion Batteries. *Chemical Reviews*, 114(23), 11788–11827. doi:10.1021/cr500232y.
71. Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C.; Xu, K. (2015). "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science*, 350, 938-943.
72. Sassin, M. B., Helms, M. E., Parker, J. F., Chervin, C. N., DeBlock, R. H., Ko, J. S., ... Long, J. W. (2021). Elucidating zinc-ion battery mechanisms in freestanding carbon electrode architectures decorated with nanocrystalline ZnMn₂O₄. *Materials Advances*, 2(8), 2730–2738. doi:10.1039/d1ma00159k.
73. Meng, X.; Cheng, Z.; Li, L. (2023). The Promotion of Research Progress of Zinc Manganate Cathode Materials for Zinc-Ion Batteries by Characterization and Analysis Technology. *Molecules*, 28, 4459. <https://doi.org/10.3390/molecules28114459>.
74. Zhang, N., Cheng, F., Liu, Y., Zhao, Q., Lei, K., Chen, C., ... Chen, J. (2016). Cation-Deficient Spinel ZnMn₂O₄ Cathode in Zn(CF₃SO₃)₂ Electrolyte for Rechargeable Aqueous Zn-Ion Battery. *Journal of the American Chemical Society*, 138(39), 12894–12901. doi:10.1021/jacs.6b05958.
75. Knight, J. C., Therese, S., & Manthiram, A. (2015). Chemical extraction of Zn from ZnMn₂O₄-based spinels. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(42), 21077–21082. doi:10.1039/c5ta06482a.
76. Chmiola, J., Largeot, C., Taberna, P. L., Simon, P., & Gogotsi, Y. (2010). Monolithic Carbide-Derived Carbon Films for Micro-Supercapacitors. *Science*, 328(5977), 480–483. doi:10.1126/science.1184126.
77. Largeot, C., Portet, C., Chmiola, J., Taberna, P.-L., Gogotsi, Y., & Simon, P. (2008). Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer

- Capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, 130(9), 2730–2731. doi:10.1021/ja7106178.
78. Wang, D.-W., Li, F., Liu, M., Lu, G. Q., & Cheng, H.-M. (2008). 3D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon Material for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(2), 373–376. doi:10.1002/anie.200702721.
79. Feng, J., Chernova, N. A., Omenya, F., Tong, L., Rastogi, A. C., & Stanley Whittingham, M. (2017). Effect of electrode charge balance on the energy storage performance of hybrid supercapacitor cells based on LiFePO₄ as Li-ion battery electrode and activated carbon. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22(4), 1063–1078. doi:10.1007/s10008-017-3847-1.
80. F. Wu, M. Zhang, Y. Bai, X. Wang, R. Dong, C. Wu. (2019). Lotus seedpod-derived hard carbon with hierarchical porous structure as stable Anode for sodium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 12554–12561, <https://doi.org/10.1021/acsami.9b01419>.
81. N. Ganfoud, A. Sene, M. Haefele, A. Marin-Laflèche, B. Daffos, P.-L. Taberna, M. Salanne, P. Simon, B. Rotenberg. (2019). Effect of the carbon microporous structure on the capacitance of aqueous supercapacitors. *Energy Storage Mater.*, 21, 190–195, <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.047>.
82. Chen, X. L., Li, W. S., Tan, C. L., Li, W., & Wu, Y. Z. (2008). Improvement in electrochemical capacitance of carbon materials by nitric acid treatment. *Journal of Power Sources*, 184(2), 668–674. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.05.073.
83. Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, М.М. Кузишин, Б.І. Рачій, Р.А. Заторський, Р.П. Лісовський, В.І. Мандзюк. (2013). Азотовмісне нанопористе вугілля для електродів суперконденсаторів. *Журнал нано- та електронної фізики*, 5(3) 03049-1–03049-6.
84. Cericola D., Novák P., Wokaun A., Kötz R. (2011). Hybridization of electrochemical capacitors and rechargeable batteries: an experimental analysis of the different possible approaches utilizing activated carbon, Li₄Ti₅O₁₂ and

- LiMn₂O₄. J. Power Sources. 196(23): 10305–10313.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.032> 18.
85. Karthikeyan, K., Amaresh, S., Kim, K. J., Kim, S. H., Chung, K. Y., Cho, B. W., & Lee, Y. S. (2013). A high performance hybrid capacitor with Li₂CoPO₄F cathode and activated carbon anode. *Nanoscale*, 5(13), 5958. doi:10.1039/c3nr00760j.
86. Li S, Chen J, Cui M, Cai G, Wang J, Cui P, Gong X, Lee PS (2017) A high-performance lithium-ion capacitor based on 2D nanosheet materials. *Small* 13(6):1602893–1602902. <https://doi.org/10.1002/sml.201602893>.
87. Ardizzone, S., Fregonara, G., & Trasatti, S. (1990). “Inner” and “outer” active surface of RuO₂ electrodes. *Electrochimica Acta*, 35(1), 263–267. doi:10.1016/0013-4686(90)85068-x.
88. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. (1991). Электрохимический импеданс. М.: Наука, 331 с.
89. Zhang, Z. R., Liu, H. S., Gong, Z. L., & Yang, Y. (2004). Electrochemical performance and spectroscopic characterization of TiO₂-coated LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ cathode materials. *Journal of Power Sources*, 129(1), 101–106. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.11.01.