

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Hk, 73.63.Bd, 82.45.Yz, 82.47.Uv, 82.47.Wx, 84.32.Tt

## Інтеркаляційна здатність шпінелей $\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$ та $\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$ у водному розчині літійвмісного електроліту

Т. Я. Бойчук, І. М. Будзуляк, Н. Я. Іванічок\*, Б. І. Рачій

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57,

76025 Івано-Франківськ, Україна

\*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,

бульв. Акад. Вернадського, 36

03680, МСП, Київ-142, Україна

В даній роботі проведено дослідження інтеркаляційної здатності активної речовини Фарадейового електрода гібридних суперконденсаторів на основі нанорозмірних фракцій літій-манганових шпінелей, заміщених Ферумом. На основі X-променевого дослідження встановлено їхній фазовий склад, параметри ґратниці та розподіл катіонів за підґратницями. Показано, що підвищення температури відпалу при золь-гель-синтезі до 1073 К сприяє формуванню однофазних сполук із розмірами зерен близько 70 нм. При цьому для ступеня заміщення  $y = 0,2$  за температури 873 К зафіксовано появу фази гематиту, яка зникає при підвищенні температури відпалу. Встановлено взаємозв'язок локалізації синтезно введеного Феруму із електрохімічними властивостями досліджуваних шпінелей у водному розчині літійвмісного електроліту. Розраховане значення питомої ємності є максимальним для зразка зі ступенем заміщення  $y = 0,05$ , одержаним за температури 1073 К. Це пов'язано зі сприятливими структурними умовами (мала концентрація Літію в тетрапідґратниці) для міграції Літію в порожнинах шпінелі, а також є наслідком великого внеску інтеркаляції в процесі накопичення електричної енергії.

In this paper, the intercalation-capacity studies of Faraday electrode active material of hybrid supercapacitors based on nanoscale fractions of lithium-manganese spinels doped with iron are presented. Phase composition, lattice parameters, and the cations' distribution in sublattices of the material are determined by X-ray diffraction. As shown, the increase of the annealing temperature in sol-gel synthesis up to 1073 K leads to single-phase compounds with grains' size of about 70 nm. Additionally, for the degree of doping of  $y = 0.2$  at the temperature of 873 K, the appearance of hematite phase is observed. This phase disappears with increasing of the annealing temperature. The relation between localization of introduced iron and electrochemi-

cal properties of iron spinels in aqueous lithium-containing electrolyte is determined. The calculated value of specific capacity is the maximum for the sample with a degree of doping equal to 0.05 and obtained at the temperature of 1073 K. This is due to favourable structural conditions (low concentration of lithium within the tetrahedral sublattice) for easy lithium penetration into the spinel cavities and great contribution of intercalation in the process of electricity (electric-energy) accumulation.

В даній роботі проведені дослідження інтеркаляційної здатності активного речовини фарадеевського електрода гібридних суперконденсаторів на основі нанорозмерних фракцій литій-марганцевих шпинелів, заміщених залізом. На основі рентгеновських досліджень встановлено їх фазовий склад, параметри решітки і розподіл катіонів по подрешіткам. Показано, що підвищення температури отжига при сольгель-синтезі до 1073 К сприяє формуванню однофазних сполучень з розмірами з'єрн около 70 нм. При цьому для ступені заміщення  $y = 0,2$  при температурі 873 К зафіксовано появу фази гематиту, яка зникає при підвищенні температури отжига. Встановлено зв'язок локалізації синтезованого заліза з електрохімічними властивостями досліджуваних шпинелів в водному розчині литійсодержачого електроліта. Розраховане значення удільної ємкості є найбільшим для зразка з ступенню заміщення  $y = 0,05$ , отриманою при температурі 1073 К. Це пов'язано з сприятливими структурними умовами (мала концентрація литію в тетраподрешітці) для міграції литію в порожнинах шпинелі і є наслідком великого внеску інтеркаляції в процеси накоплення електричної енергії.

**Ключові слова:** шпинель, гібридний суперконденсатор, катіонне заміщення, X-променеви аналіз, інтеркаляція.

*(Отримано 28 квітня 2015 р.)*

## 1. ВСТУП

В даний час все актуальнішою постає проблема створення портативних пристроїв генерування та накопичення енергії, зокрема гібридних електрохімічних конденсаторів (ГЕК), що зумовлено їх застосуванням для живлення сучасної електроніки та транспорту з електричним приводом. У зв'язку з цим, вони мають володіти як високою ємністю і потужністю, так і витримувати велику кількість циклів роботи в поєднанні з економічною ефективністю та екологічністю. Для того щоб задовольнити такі вимоги, необхідно підібрати оптимальний набір матеріалів для катодної, анодної та електролітної підсистем, які здатні працювати сумісно, забезпечуючи при цьому високу напругу та питомі характеристики ГЕК.

Важливою проблемою на сучасному етапі є пошук матеріалу для Фарадейового електрода ГЕК. Перспективним в цьому плані є ви-

користання літій-манганової шпінелі  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [1–3]. Специфічна структура якої містить тетра- та октапустоти і дає можливість йонам літію впроваджуватися в дані «гостьові» позиції. Проте є ряд проблем деградації структури, які, як правило, вирішуються катіонною модифікацією вихідної сполуки. В роботах [4, 5] показано, що заміщення залізом сприяє покращенню електричних властивостей шпінелі та підвищує коефіцієнт електростимульованої дифузії літію. Для цього необхідно використовувати такі матеріали частинки яких володіють поверхнею з оптимальною морфологією. В зв'язку з цим катіонна модифікація поєднується з новітніми методами синтезу, що уможливають одержати монофазні матеріали зі стабільною структурою та високим ступенем дисперсності.

У роботі проведено дослідження інтеркаляційної здатності шпінелей загального складу  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$  у водному розчині електроліту.

## 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для досліджень поведінки електродних матеріалів у водному розчині електроліту використовували трьохелектродну комірку (рис. 1). В якості робочого електроду (1) використовували нанодисперсні зразки залізозаміщеної літій-манганової шпінелі. Допоміжним (3) служив платиновий електрод, а електродом порівняння (2) — хлорсрібний електрод ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), який був в контакті з робочою камерою через агар-агаровий місток (5). В якості електроліту використовувався 1 М розчин  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  у воді. Електрохімічні дослідження проводилися з використанням спектрометра Autolab (6) методами циклічної вольтамперометрії та хронопотенціометрії.

Вихідною композицією для електродів ГЕК була суміш (маса ~ 25 мг) активного матеріалу і сажі у відношенні 75:25 відповідно. Су-

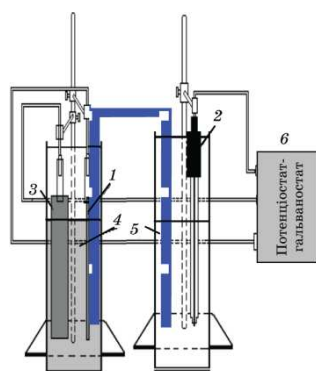


Рис. 1. Схема триелектродної комірки для електрохімічних досліджень.

міш запресовувалася в нікелеву сітку; розмір робочого електроду —  $0,5 \times 0,5$  см.

Синтез досліджуваних матеріалів проводився за методикою, описаною в [6]. Було одержано матеріали зі ступенем заміщення залізом  $y = 0,05$  та  $y = 0,2$ . Вибір такого вмісту заліза мотивований тим, що кінцеві сполуки синтезу мають бути однофазними та зберегти просторову сітку каналів, які можуть руйнуватися при великих ступенях заміщення. Для визначення структури та фазового складу одержані зразки досліджувалися X-променевою дифракційною методою за кімнатної температури за допомогою дифрактометра ДРОН-3 ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінення) в діапазоні кутів  $15^\circ < 2\theta < 65^\circ$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати обробки експериментальних дифрактограм від синтезованих зразків у програмі FullProf представлені на рис. 2, 3.

Відпал за температур у 873 К і 1073 К для зразків  $\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$  ( $y = 0,05$ ) приводить до утворення однофазних шпінельних сполук, причому підвищення температури впливає на ширину рефлексів на дифрактограмах (рис. 2). Зростання ступеня заміщення до величини  $y = 0,2$  приводить до утворення двофазної системи при температурі відпалу у 873 К. Додатковою фазою є гематит, вміст якого становить порядку 12%. Проте при спіканні за температури у 1073 К ця фаза зникає, що показано на дифрактограмах (рис. 3).

В таблиці 1 представлено параметри уточнення структур досліджуваних зразків. В ній подано очікувані склади відповідно до шихти та розрахований за повнопрофільним Рітвелдовим аналізом реальний вміст катіонів у межах підґратниць шпінельної фази.

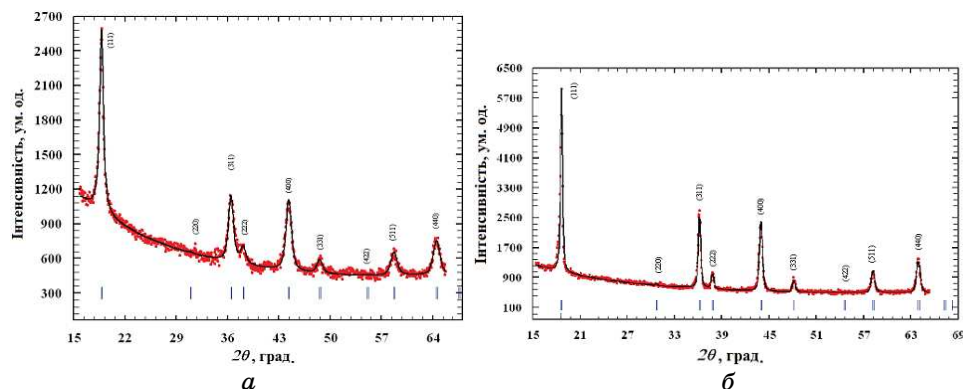


Рис. 2. Дифрактограми зразка  $\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$  за температури відпалу у 873 К (а) та 1073 К (б).

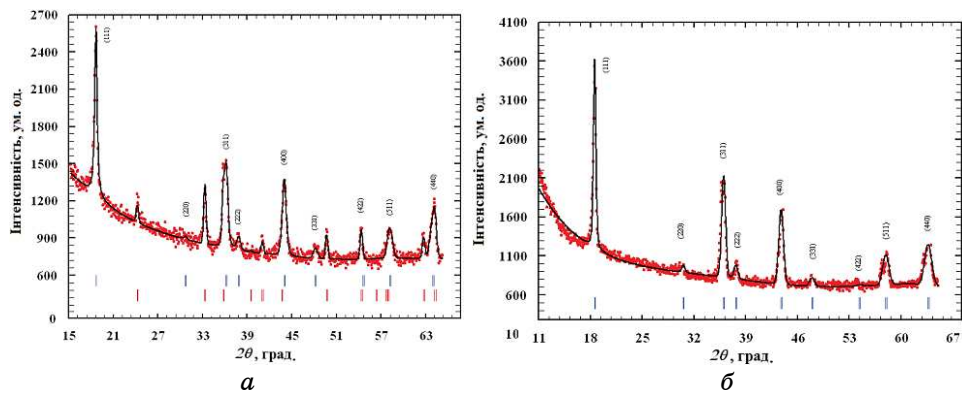


Рис. 3. Дифрактограми зразка  $\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$  за температури відпалу у 873 К (а) та 1073 К (б).

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри уточнення структур досліджуваних зразків.

Маркування	Склад (за шихтою)	Додаткова фаза	Стала ґратниці шпінелі	Розподіл катіонів (А — тетра-, В — октапозиції)
S05_873	$\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$	—	8,1689	$(\text{Li}_{0,96}\text{Fe}_{0,04})_A [\text{Fe}_{0,02}\text{Mn}_{1,94}\text{Li}_{0,04}]_B\text{O}_4$
S05_1073	$\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$	—	8,2354	$(\text{Li}_{0,96}\text{Fe}_{0,04})_A [\text{Fe}_{0,02}\text{Mn}_{1,94}\text{Li}_{0,04}]_B\text{O}_4$
S20_873	$\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$	гематит(7%)	8,2315	$(\text{Li}_{0,88}\text{Fe}_{0,11})_A [\text{Fe}_{0,07}\text{Mn}_{1,81}\text{Li}_{0,11}]_B\text{O}_4$
S20_1073	$\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$	—	8,2691	$(\text{Li}_{0,83}\text{Fe}_{0,16})_A [\text{Fe}_{0,04}\text{Mn}_{1,81}\text{Li}_{0,15}]_B\text{O}_4$

Зразки зі ступенем заміщення  $y = 0,05$  однофазні як при температурі 873 К, так і при температурі 1073 К. Для зразків із ступенем заміщення  $y = 0,2$  при температурі 873 К проявляється додаткова фаза гематиту. Стала ґратниці зростає зі збільшенням температури відпалу і ступеня заміщення залізом. Крім того, зростання температури відпалу приводить до зміни відношення кількості йонів заліза, що займають окта- і тетрапозиції.

Температура відпалу також впливає на розміри частинок та величину питомої поверхні. Зразки, що відпалені при температурі 1073 К, володіють більшими частинками (середній розмір кристалітів — 70 нм), ніж зразки, відпалені при температурі 873 К (40 нм), що пояснюється процесами агломерації кристалітів за високої температури.

Для визначення питомих характеристик досліджуваних матеріалів та можливості їх використання в гібридних суперконденсато-

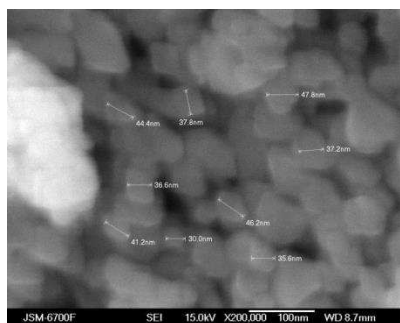


Рис. 4. СЕМ-зображення синтезованого матеріялу, якого відпалено при 873 К.

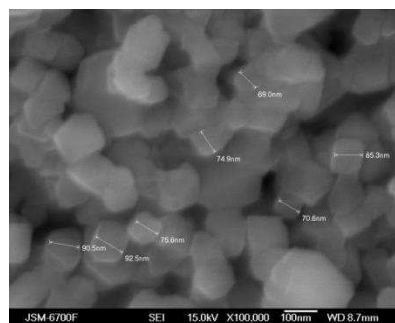


Рис. 5. СЕМ-зображення синтезованого матеріялу, якого відпалено при 1073 К.

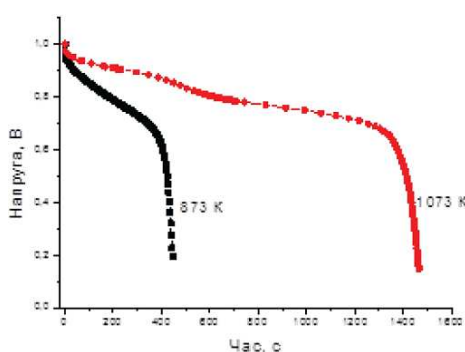


Рис. 6. Розрядні криві для зразка  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ .

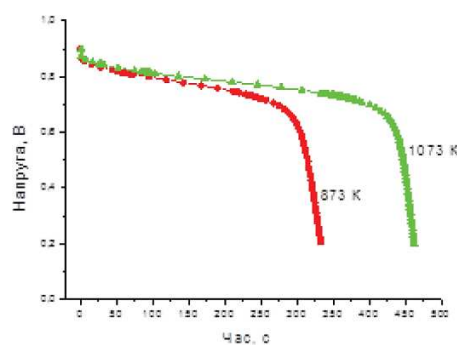


Рис. 7. Розрядні криві для зразка  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ .

рах були проведені електрохімічні дослідження за триелектродною схемою, робочий електрод яких був сформований на їх основі. Для всіх систем розрядні криві були одержані з водним електролітом  $1\text{M Li}_2\text{SO}_4$  при струмі у  $2\text{ mA}$ .

Як видно з рис. 6 і рис. 7, досліджувані матеріяли зі ступенем заміщення залізом  $y = 0,05$  мають довший час розряду, ніж матеріяли зі ступенем заміщення  $y = 0,2$ . Це свідчить про те, що інтеркаляційна здатність сполуки  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$  є вищою, навіть при температурі відпалу у  $873\text{ K}$ . Шпінель  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$  (температура відпалу —  $873\text{ K}$ ) показує нижчі характеристики у зв'язку з більш розвинутою поверхнею та низькими значеннями сталої ґратниці. Це ускладнює дифузію Літію в зерна шпінелі і призводить до його осідання на поверхні частинок. При підвищенні температури спікання стала ґратниці зростає, і підвищується інтенсивність міграції гостьових йонів Літію в структурних порожнинах шпінелі. Зразок  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ , відпалений при  $873\text{ K}$ , містить додатково фазу гема-

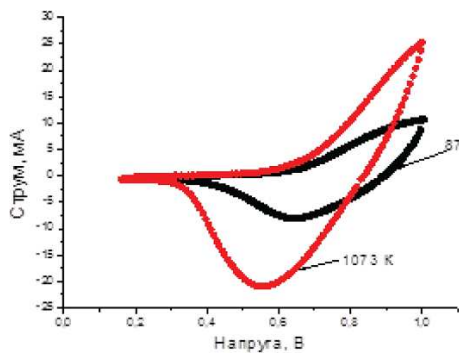
титу; відповідно, вміст шпінельної фази, яка відповідає за інтеркаляцію Літію, зменшується. Для матеріялу  $\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$ , відпаленого при температурі 1073 К, питома ємність зростає, проте вона є істотно нижчою, ніж для  $\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$ , одержаного при аналогічній температурі. Це пов'язано з більш розупорядкованою структурою при цьому вмісті Феруму та деформацією кристалічної ґратниці, про що свідчить зростання її параметра. На всіх кривих можна виділити полого плато в діапазоні напруг 0,8–0,9 В, якого було взято для розрахунку питомої потужності та енергії. Зростання температури відпалу приводить до підвищення питомої ємності та енергії (табл. 2).

Циклічні вольтамперограми при розгортці потенціалу у 5 мВ/с представлено на рис. 8, 9.

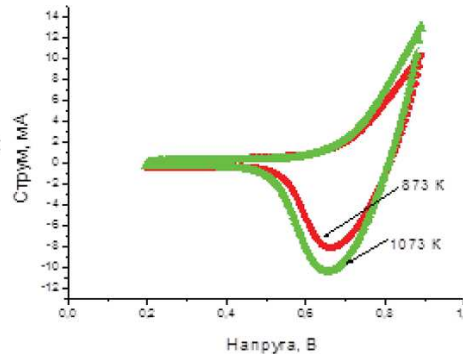
Чіткі піки характерні для всіх потенціодинамічних кривих. Різні значення величини струму в положенні піка вказують на відмінності в інтенсивності Фарадейових процесів. Найменш інтенсивний пік спостерігається для матеріялу  $\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$ , відпаленого при температурі 873 К. Це підтверджує наші припущення про поляризаційну складову втілення Літію, що полягає в його осіданні на по-

**ТАБЛИЦЯ 2.** Питомі параметри розряду триелектродної комірки.

Ступінь заміщення	Температура відпалу, К	Питома ємність $C$ , мА·год/г	Питома енергія $W$ , Вт·год/кг	Питома потужність $P$ , Вт/кг
$y = 0,05$	873	16,6	13,3	106,6
	1073	54,8	46,5	113,3
$y = 0,2$	873	12,2	8,5	93,3
	1073	17,4	13,9	106,6



**Рис. 8.** Циклічні вольтамперограми для зразка  $\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$ .



**Рис. 9.** Циклічні вольтамперограми для зразка  $\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$ .

верхні зерен шпінелі.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Встановлено залежність питомих енергетичних характеристик ГЕК від умов синтезу шпінелей  $\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$  й  $\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$  та ступеня заміщення Ферумом. Показано, що максимальною питомою ємністю (54,8 мА·год/г) володіє зразок  $\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$ , відпалений при температурі 1073 К, що пов'язане з низьким вмістом Феруму в тетрапозиціях.

2. Виявлено, що збільшення вмісту Феруму до величини 0,2 на формульну одиницю шпінелі знижує її питому ємність за рахунок розупорядкування структури, яке проявляється в деформації тетрапідґратниці внаслідок розміщення в ній значної кількості Феруму.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Б. К. Остафійчук, І. М. Будзуляк, Н. Я. Іванічок, *Фізична інженерія поверхні*, **10**, № 1: 72 (2012).
2. Yong-gang Wang and Yong-Yao Xia, *Electrochemistry Communications*, **7**: 1138 (2005).
3. Lei Tian and Anbao Yuan, *Journal of Power Sources*, **192**: 693 (2009).
4. А. М. Бойчук, М. Я. Січка, П. О. Сулим, В. А. Цап, М. І. Гасюк, *Фізика і хімія твердого тіла*, **13**, № 2: 357 (2012).
5. І. М. Гасюк, А. М. Бойчук, Л. С. Кайкан, Т. Я. Бойчук, *Спосіб підвищення електропровідності катодного матеріалу на основі  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$*  (Патент 84493 (Україна), МПК (2013.01) С 25 С 5/00, Опубл. 25.10.2013. № u 2013 04536).
6. І. М. Гасюк, А. М. Бойчук, Т. Я. Бойчук, І. П. Яремій, Л. С. Кайкан, В. В. Угорчук, *Фізична інженерія поверхні*, **12**, № 4: 535 (2014).

#### REFERENCES

1. B. K. Ostafiychuk, I. M. Budzulyak, and N. Ya. Ivanichok, *Fizychna Inzheneriya Poverkhni*, **10**, No. 1: 72 (2012).
2. Yong-gang Wang and Yong-Yao Xia, *Electrochemistry Communications*, **7**: 1138 (2005).
3. Lei Tian and Anbao Yuan, *Journal of Power Sources*, **192**: 693 (2009).
4. A. M. Boychuk, M. Ya. Sichka, P. O. Sulym, V. A. Tsap, and M. I. Gasyuk, *Fizyka i Khimiya Tverdogo Tila*, **13**, No. 2: 357 (2012).
5. I. M. Gasyuk, A. M. Boychuk, L. S. Kaykan, and T. Ya. Boychuk, *Sposib Pidvyshchennya Elektroprovidnosti Katodnogo Materialu na Osnovi  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$* : (Patent 84493 (Ukrayina), MPK (2013.01) C 25 C 5/00, Publ. 25.10.2013. No. u 2013 04536).
6. I. M. Gasyuk, A. M. Boychuk, T. Ya. Boychuk, I. P. Yaremiy, L. S. Kaykan, and V. V. Uhorchuk, *Fizychna Inzheneriya Poverkhni*, **12**, No. 4: 535 (2014).