PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 22, No. 4 (2021) pp. 644-654
Section: Physics

DOI: 10.15330/pcss.22.4.644-654

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 22, № 4 (2021) С. 644-654
Фізико-математичні науки

PACS: 82.45.Aa, 81.05.Uw, 82.47.Uv ISSN 1729-4428

Г.М. Колковська[1], Б.І. Рачій[1], П.І. Колковський[1], І.П. Яремій[1], Н.Я. Іванічок[1], Р.П. Лісовський[2], Н.Р. Ільницький[2]

Механізми накопичення заряду в електрохімічній системі $LaMnO_3$ /AB

[1]*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна, Pkolkovskyy@gmail.com*
[2]*Івано-Франківський національний медичний університет, Івано-Франківськ, Україна, Rlisovsky@ifnmu.edu.ua*

У даній роботі проаналізовано процеси, які відбуваються у електрохімічних системах на основі перовскітного матеріалу $LaMnO_3$ та нанопористого вуглецевого матеріалу у водному розчині сульфату літію, а також показано доцільність сумісного функціонування даних матеріалів, як електродів гібридного електрохімічного конденсатора. Встановлено, що значення питомої ємності досліджуваної електрохімічної системи $LaMnO_3$/електроліт/АВ становить 52 Ф/г при розряді системи до 1 В та значення питомої енергії 112,1 Дж/г при струмі розряду 1 мА.

Ключові слова: манганіт $LaMnO_3$, активований вуглець, Li_2SO_4 електроліт, питома ємність.

Подано до редакції 18.07.2021; подано до друку 2.09.2021.

Вступ

Одними з найперспективніших накопичувачів електричної енергії є електрохімічні конденсатори (ЕК). Вони заповнюють проміжок між акумуляторами та звичайними конденсаторами, демонструючи відносно високу питому енергію та потужність, а також здатність працювати при значній кількості циклів заряд/розряду [1]. Проте існують певні обмеження щодо збільшення питомої енергії ЕК. Ці обмеження є основним поштовхом для реалізації нестандартних рішень щодо проблем, які пов'язані із значеннями параметрів акумуляторних батарей, зокрема відносно невеликою кількістю циклів заряду/розряду та недостатньо високою питомою потужністю та питомою енергією. Одним з таких нестандартних рішень є концепція гібридного електрохімічного конденсатора (ГЕК), що являє собою змішану батарейно-конденсаторну електрохімічну систему. Для ГЕК характерні два механізми накопичення заряду: за рахунок фарадеївського процесу та у подвійному електричному шарі (ПЕШ). Перший механізм здійснюється за рахунок окислювально-відновної реакції на поверхні електрода за допомогою іонного процесу інтеркаляції/деінтеркаляції [2]. Другий механізм характеризується утворенням подвійного електричного шару на межі розділу електродного матеріалу та електроліту [3]. Збільшення ємності та стабільності заряд-розрядного циклу є основними причинами для пошуку нових електродних матеріалів як для ЕК так і ГЕК. Останнім часом, у якості електродних матеріалів для електрохімічних конденсаторів велику увагу приділяють матеріалам зі структурою перовскіту. Перовскітні матеріали мають хімічну формулу ABO_3, де в позиції А виступає рідкоземельний іон, наприклад лантан (La), неодим (Nd), а в позиції В – іони перехідних металів, що мають 6-кратну координацію. Якщо позицію В займають іони марганцю, то такі сполуки називають манганітами [4, 5]. Особливістю перовскітної структури є її здатність до можливих комбінацій із фрагментами інших структур, в результаті чого можуть виникати нові каркасні або шаруваті композитні структури і суттєво покращуватися їхні характеристики [6]. Також матеріали цього типу

широко вивчаються як функціональні матеріали електронної техніки, лазерні матеріали, сенсори, каталізатори [7] та матеріали для сонячних елементів [8]. Стійкість цих матеріалів до високих температур дозволяє використовувати їх як електродні матеріали у пристроях накопичення та перетворення енергії [9, 10, 11]. Серед найбільш використовуваних перовскітних матеріалів, велика увага приділяється манганіту лантану ($LaMnO_3$), який характеризується екологічною й економічною доступністю та достатньо високими електрохімічними показниками [12]. Унікальна структура перовскітних матеріалів дозволяє покращувати ємність матеріалу через наявність вакансій в катіонній і аніонній підгратках. Ємність матеріалу можна генерувати завдяки зміні ступенів окислення перехідного металу. Сполука $LaMnO_3$ стехіометричного складу містить тільки катіони Mn^{3+} , а порушення стехіометрії призводить до зміни валентності у деякої частини катіонів марганцю [13]. Перетворення Mn^{3+} в Mn^{4+} можна досягти присутністю нестехіометричного кисню δ в нелегованих манганітах $LaMnO_{3+\delta}$. У нестехіометричній сполуці $LaMnO_{3+\delta}$ марганець перебуває у трьох станах Mn^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{4+} . Кисневий індекс для манганітів лежить в межах від 2,5 до 3,29 [14]. Надлишок кисню (δ>0) в сполуці призводить до збільшення вмісту іонів Mn^{4+}, а з дефіцитом кисню (δ<0) – з'являються аніонні вакансії і іони Mn^{3+} окислюються до Mn^{2+}. Вакансія кисню та здатність до іонної інтеркаляції є важливою характеристикою структури перовскітного матеріалу і значно впливає на показники питомої ємності наночастинок $LaMnO_3$. [15]. Автори роботи [16] повідомляють, що електрохімічні характеристики матеріалу $LaMnO_3$ можна покращити завдяки пористостій структурі, яка залежить від методу синтезу матеріалу. Мезопори та мікропори у високопористому $LaMnO_3$ створюють канали для дифузії електролітів. Відповідно швидка кінетика передачі заряду призводить до збільшення електрохімічної ємності.

Електрохімічні властивості перовскітного матеріалу залежать також від концентрації та типу іонів електроліту. При збільшенні концентрації іонів електроліту спостерігається збільшення вакансій кисню, що в свою чергу збільшує величину фарадеївської ємності у матеріалах зі структурою перовскіту [17].

Останнім часом з'явилося багато перовскітно-вуглецевих композитів, таких як $LaMnO_3$ / вуглець [18], легований $LaNiO_3$ / N-вуглець [19], $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ / графен [20], RGO/$LaAlO_3$ [21], $La_2NiO_{4+\delta}$@Ag//AB [22], $CaTiO_3$/ активований вуглець [23], які отримували різними методами, включаючи твердофазний синтез, хімічне осадження, золь-гель метод, автогоріння та інші.

Варто звернути увагу на те, що вуглецеві матеріали, вважаються найкращими матеріалами для ЕК. Вони недорогі, прості в отриманні, мають високі питомі енергоємнісні характеристики, хімічно та електрохімічно стійкі [24]. Якщо поєднувати вуглецеві матеріали з іншими сполуками, наприклад зі шпінелями [25] чи оксидом марганцю [26] то спостерігається значне покращення електрохімічних параметрів таких систем. Активований вуглець (AB) використовується як активний електродний матеріал для суперконденсаторів завдяки відносно низькій вартості та високій питомій площі поверхні близько 1000-2000 $м^2/г$ [27]. Його отримують із збагачених вуглецем органічних попередників шляхом карбонізації (термічної обробки) в інертній атмосфері з подальшим окисленням у CO_2, водяній парі або KOH для збільшення питомої площі поверхні та об'єму пор. Природні або синтетичні матеріали, такі як кокосова шкаралупа, деревна смола, вугілля або полімери, можуть бути використані як попередники. Шляхом активації вуглецю можна отримати матеріал з наявними мікропорами (<2 нм), мезопорами (2–50 нм) та макропорами (<50 нм). Широкий розподіл пор за розмірами характерний для пористої структури вуглецю. Більш висока температура або довший час активації призводить до збільшення розміру пор [28].

Таким чином, поєднуючи вуглецеві матеріали з перовскітними структурами, можна отримати гібридні електродні матеріали для суперконденсаторів, які характеризуються низькою вартістю, високими значеннями електропровідності та хімічної стабільності. Тому за для вирішення проблеми низької питомої енергії, питомої потужності та тривалості терміну служби звичайних суперконденсаторів, у даній роботі ми досліджуємо новий тип електрохімічних систем - гібридний електрохімічний конденсатор на основі композиту $LaMnO_3$/активований вуглець.

I. Методика експерименту

1.1 Синтез $LaMnO_3$

Складний оксид $LaMnO_3$ синтезували золь-гель методом за участі автогоріння, процедуру якого детально описано в роботі [29]. Таким чином, 0.01 М нітрату лантану ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), 0.01 М нітрату марганцю ($Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) та 0.02 М лимонної кислоти ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) розчиняли в деіонізованій воді і безперервно перемішували на магнітній мішалці. Для встановлення рівня pH = 7 в отриманий розчин додавали невелику кількість 25 %-го водного розчину аміаку, отримуючи при цьому розчин молочно-рожевого кольору. Після безперервного перемішування розчину протягом 4 годин, отримали розчин темно бордового кольору (фіолетового).

Отриманий золь поміщали в піч при 400 К впродовж 10 - 12 годин до повного висихання. Під час процесу зневоднення між лимонною кислотою та нітратами металів відбулася реакція поліконденсації з утворенням гелю. Потім отриманий матеріал нагрівали до 570 К. Через кілька хвилин відбувся процес автогоріння ксерогелю, в результаті чого було отримано сипучий продукт $LaMnO_3$.

1.2. Методи дослідження

Морфологію отриманого матеріалу $LaMnO_3$ вивчали за допомогою польового емісійного скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) JSM - 6700F. Зображення вторинних електронів отримували на зразках, покритих досліджуваним

матеріалом $LaMnO_3$, в робочих умовах прискорювальної напруги 10 кВ та струму пучка 0,75 нА.

Кристалічну структуру зразка проводили за допомогою дифракції рентгенівського випромінювання (XRD), використовуючи дифрактометр ДРОН 3.0 з відфільтрованим Cu(Kα)-випромінюванням (λ = 1,5418 Å) в діапазоні 15º-70º. Результати отриманих дифрактограм проводили шляхом повнопрофільного аналізу методом Рітвельда за допомогою програми «FullProf». З аналізу даних Х-променевого структурного аналізу визначено розмір нанокристалітів досліджуваного зразка та його фазовий склад.

Морфологічні характеристики вуглецевого матеріалу та манганіту $LaMnO_3$ визначались за допомогою аналізатора сорбції газів NOVA Quantachrome 2200e шляхом аналізу ізотерм сорбції азоту при температурі T = 77 K. Суть досліджень полягає у визначенні об'єму адсорбованого (десорбованого) азоту досліджуваним зразком при температурі його кипіння і подальшому розрахунку його морфологічних характеристик різними методами. Зразки заздалегідь дегазували у вакуумній камері із залишковим тиском ~1,3 Па при температурі 470 K протягом 18 годин. Значення питомої площі поверхні визначали за допомогою методу BET (S_{BET}) при лінійній залежності $1/[W(p_0/p)-1]$ від p_0/p в діапазоні ізотерми адсорбції для відношення p_0/p в межах від 0.05 до 0.35. Крім того, для визначення загальної площі поверхні перовскитного матеріалу $LaMnO_3$, було використано методи Ленгмюра (S_L) та метод DFT (S_{DFT}). Площу мікропор визначено t-методом ($S_{t\text{-}micro}$), а мезопор методом BJH ($S_{BJH\text{-}meso}$). Загальний об'єм пор (V_{total}) розрахований за кількістю адсорбованого азоту при $P/P_0 \sim 1.0$, об'єм мікропор (V_{micro}) визначали використовуючи t-метод.

1.3. Електрохімічні характеристики

Для досліджень поведінки електрохімічних систем $LaMnO_3$/електроліт та АВ/електроліт використовували трьохелектродну комірку. Вихідною композицією активного матеріалу для робочого електрода служила суміш досліджуваний матеріал/ ацетиленова сажа/ полівініліденфторид (розчин у етанолі) у масовому співвідношенні 85:10:5. Суміш була запресована в нікелеву сітку з розміром робочого електроду $0,5 \times 0,5$ см^2. Потім такий зразок просушувався у печі при 350 K протягом 3 годин. Масу активного матеріалу $LaMnO_3$ та активованого вуглецю, яка у даному випадку становила 20 мг та 40 мг відповідно, визначали зважуванням зразків Ni-сітки до і після покриття робочого електрода. Допоміжним слугував платиновий електрод, а електродом порівняння - хлор-срібний електрод (Ag/AgCl). В якості електроліту використовувався 3 M Li_2SO_4.

Електрохімічні дослідження проводились з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2 в діапазоні частот від 10 мГц до 100 кГц. За допомогою методу циклічної вольтамперометрії отримано питомі ємнісні параметри систем $LaMnO_3$/електроліт. За допомогою рівняння (1) було обчислено питому ємність з інтегральної площі кривих циклічної вольтамперометрії [30]:

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{\int_{V_2}^{V_1} IdV}{m \cdot \Delta V \cdot S} \quad (1)$$

де C_m (Ф/г) – питома ємність, $\int_{V_2}^{V_1} IdV$ – інтегральна площа кривої CVA, I (мА) – струм, S (мВ/с) – швидкість сканування, $\Delta V = V_2 - V_1$ – вікно потенціалу (В), m (г) – маса активного матеріалу.

Для порівняння отриманих результатів здійснено вимірювання питомої ємності гальваностатичним методом при робочих струмах від 1 мА до 8 мА. Вимірювання питомої ємності C_m з кривої GCD обчислювали за допомогою рівняння (2) [30] :

$$C_m = \frac{C}{m} = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (2)$$

де C_m (Ф/г) – питома ємність, I(мА) – струм заряд-розряду, Δt (с) – час розряду, ΔV (В) – потенціал під час розряду, m (мг) – маса активного матеріалу.

Дослідження поведінки ГЕК системи $LaMnO_3$/електроліт/АВ проводили у двохелектродній комірці. Електроди ГЕК формували за тією самою методикою. Сформовані електроди розділяли сепаратором та поміщали у електрохімічну комірку, яку після заливки електролітом герметично закривали.

II. Результати та їх обговорення

Сполука $LaMnO_3$ утворюється внаслідок проходження хімічної реакції:

$$36La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 36Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + 50C_6H_8O_7 \cdot H_2O \xrightarrow{NH_3 \cdot H_2O} 36LaMnO_3 + 90N_2 \uparrow + 300CO_2 \uparrow + 682H_2O \uparrow \quad (3)$$

Технологія та особливості синтезу досліджуваного матеріалу описані в роботі [31].

На рис. 1а показані дифрактограми отриманого $LaMnO_3$. З експериментальної Х-променевої дифрактограми встановлено, що пікова дифракція (2θ = 23, 32, 40, 46, 52, 58, 68) для отриманого матеріалу

добре індексується з кубічною фазою $LaMnO_3$.

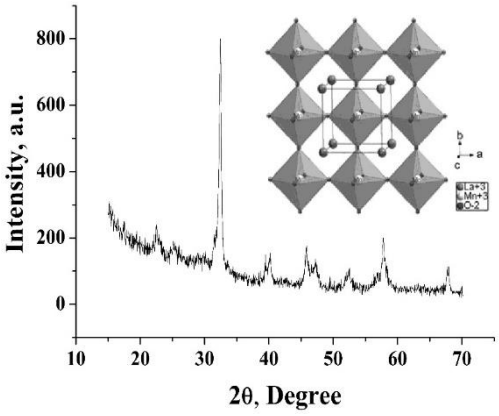


Рис. 1. Дифрактограми матеріалу LaMnO3 (a) та модель кристалічної структури LaMnO3 (вигляд вздовж осі c) (b).

Таким чином, можна вважати, що досліджуваний матеріал має структуру перовскіту просторової групи Pm – 3m. На рис.1б зображено модель кристалічної структури синтезованого $LaMnO_3$ (вигляд вздовж осі c), з якої видно, що катіон Mn перебуває в октаедричному оточенні аніонів O^{2-}. Згідно даних моделювання, встановлено, що сформовані зв'язки Mn-O в екваторіальній площині та аксіальних вершинах мають довжину близько 1,944 Å, а довжина зв'язків O-O через аксіальні вершини становить близько 2,7492 Å. Йони La розміщені між однаково орієнтованими октаедрами. Координаційний многогранник має форму кубооктаедра. Стала гратки синтезованого матеріалу становить a = 3,945 Å, а об'єм – V = 61.38 $Å^3$. Згідно Х-променевого аналізу густина матеріалу становить ρ = 6,54 г/$см^3$. Середній розмір областей когерентного розсіяння 24 нм.

Типові СЕМ зображення поверхні отриманого матеріалу при різних збільшеннях показані на рис. 2. Встановлено, що синтезований $LaMnO_3$ має мезопористу структуру з розмірами частинок 40 - 60 нм.

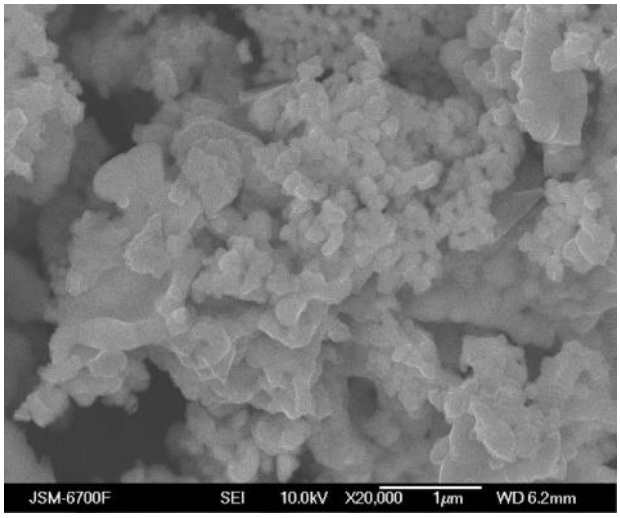


Рис. 2. СЕМ мікрофотографії $LaMnO_3$.

Із СЕМ зображень високої роздільної здатності видно чітку кристалічність отриманого матеріалу. На рис. 3а представлено ізотерми адсорбції-десорбції азоту матеріалом $LaMnO_3$.

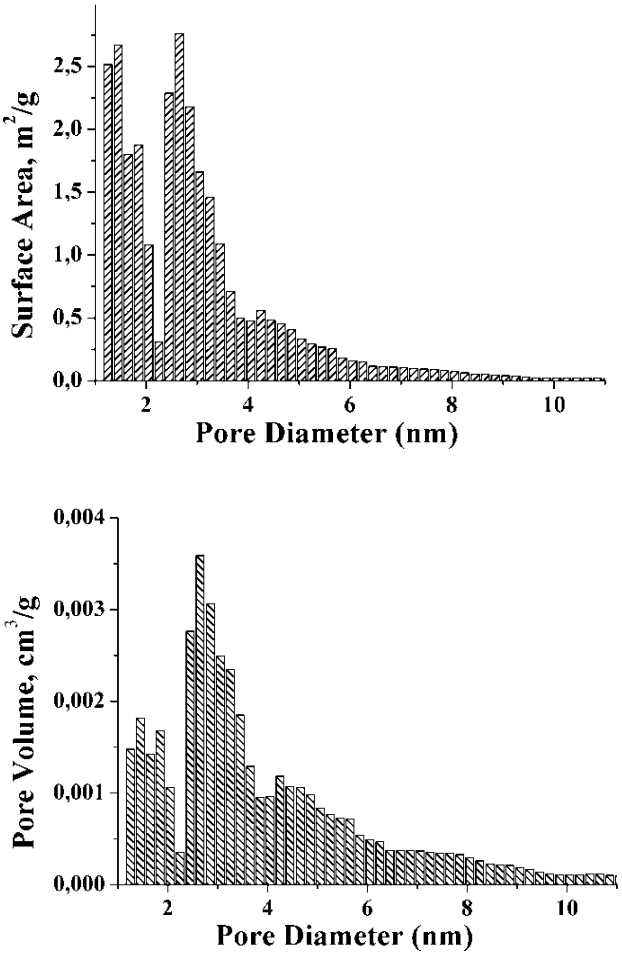


Рис. 3. Розподіл пор за розмірами зразка LaMnO3

За допомогою методу BET визначено питому площу поверхні синтезованого матеріалу, яка становить 42 $м^2$/г. Розподіл пор за розміром згідно методу BJH представлено на рис. 3б. Матеріал є мезопористим з розміром порожнин від 5 до 12 нм. Отримані результати свідчать про те, що мезопориста структура матеріалу $LaMnO_3$ сприятлива для дифузії йонів електроліту.

Якщо припустити, що частинки утвореної фази мають сферичну форму, то середній діаметр частинок d_c і питома площа поверхні S_n пов'язані співвідношенням:

$$d_C = \frac{6}{\rho S}, \qquad (4)$$

де ρ – густина матеріалу. З отриманої рентгенівської густини синтезованого матеріалу та виміряної питомої площі поверхні методом BET встановлено, що середній розмір частинок становить 22 ± нм. Таким чином можна вважати, що синтезований матеріал складається з частинок розміром 20 нм, які агрегатуються у частинки розміром 50 - 60 нм.

Методом низькотемпературної порометрії

встановлено, що ізотерми адсорбції/десорбції отримані для АВ є типовими для мікропористих вуглецевих матеріалів [32]. Об'єм сорбованого азоту збільшується до 450 см^3/г при зростанні відносного тиску до одиниці і поступово зменшується при десорбції утворюючи петлю гістерезису при високих тисках. З розподілу об'єму та площі пор за розмірами було встановлено, що значний вклад у питому площу поверхні і загальний об'єм пор роблять мікропори розміром 0,5 - 2 нм. Мезопори розміром 2 - 6 нм утворюють пористий об'єм 0,28 см^3/г [32].

Кількісні характеристики пористої структури АВ представлено у таблиці 1. Отриманий активований вуглецевий матеріал є мікропористим з мезопорами, що становлять до 15 % загальної площі поверхні. Площа поверхні рівна 1236 м^2/г визначена трьома методами корелює в межах похибки, яка становить 10%. Об'єм мікропор визначений t-методомстановить 0,41 см^3/г, що становить близько 60 % загального об'єму пор визначеного при максимальному тиску. Мезопори відіграють роль транспортних каналів для потрапляння адсорбату чи електроліту в мікропори.

2.1. Електрохімічні характеристики

Електрохімічну поведінку синтезованого матеріалу $LaMnO_3$ досліджували за допомогою циклічної вольтамперометрії у потенціальному діапазоні 0 – 1 В відносно Ag/AgCl електроду порівняння в діапазоні швидкостей сканування від 1 мВ/с до 20 мВ/с.

ЦВА криві для системи $LaMnO_3$/електроліт при різних швидкостях сканування показані на рисунку 4.а. ЦВА криві є асиметричними з наявними окисно-відновними піками поблизу 0.7 В на анодній та 0.5 В на катодній гілках, які при збільшенні швидкості сканування зсуваються в бік менших потенціалів. Швидкість сканування суттєво впливає на значення питомої ємності електродів. Залежність питомої ємності отриманого матеріалу $LaMnO_3$ від швидкості сканування наведено на рис 4.б. Максимальне значення питомої ємності системи $LaMnO_3$/електроліт становить 35 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с.

У матеріалах зі структурою перовскіту накопичення та зберігання заряду відбувається завдяки дифузії аніонів. Механізм аніон-дифузії та окислювально-відновні реакції для $LaMnO_3$ в процесі заряду / розряду можна представити за допомогою рівнянь реакцій (5) і (6) та рис. 5 [33].

$$La[Mn_{2\delta}^{2+}; Mn_{1-2\delta}^{3+}]O_{3-\delta} + 2\delta OH^- \leftrightarrow LaMn^{3+}O_3 + 2\delta e^- + \delta H_2O \quad (5)$$

$$LaMn^{3+}O_3 + 2\delta OH^- \leftrightarrow La[Mn_{2\delta}^{4+}; Mn_{1-2\delta}^{3+}]O_{3+\delta} + 2\delta e^- + H_2O \quad (6)$$

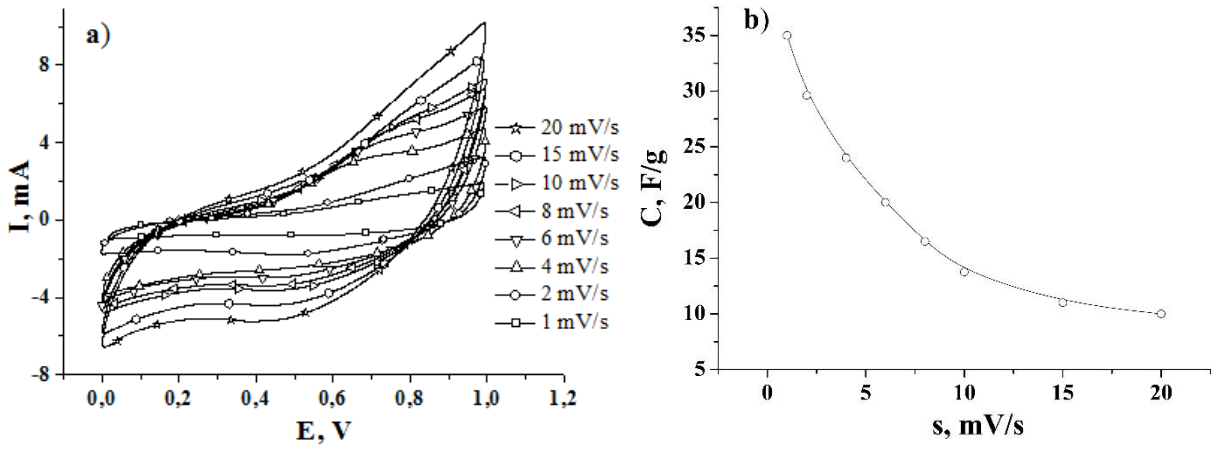
Під час процесу окислення, на першому етапі киснево-дефіцитний $La[Mn_{2\delta}^{2+}; Mn_{1-2\delta}^{3+}]O_{3-\delta}$ поглинає іони ОН групу з електроліту, що утворює O^{2-} і H_2O.

Врезультаті, іони O^{2-} дифундують вздовж октаедричних граней кисню перовскітної решітки і займають вакансії кисню в об'ємній структурі матеріалу. Таким чином в перовскітній струрі відбувається перехід Mn^{2+} до Mn^{3+}, формуючи остаточно нейтральний $LaMn^{3+}O_3$. На другому етапі іони мангану відхиляються від центру октаедра

Таблиця 1

Сорбційні характеристики АВ і $LaMnO_3$

Sample	S_{BET}, m^2/g	S_L, m^2/g	S_{DFT}, m^2/g	$S_{t\text{-micro}}$, m^2/g	$S_{BJH\text{-meso}}$, m^2/g	S_{micro}, %	V_{total}, cm^3/g	V_{micro}, cm^3/g
AC	1236	1405	1085	1040	160	84	0,69	0,41
$LaMnO_3$	42	44	28	12	20	28	0.05	0.01



а) **б)**

Рис. 4. Потенціодинамічні криві отримані для системи $LaMnO_3$/електроліт при швидкостях сканування 1 -20 мВ/с а) та залежність питомої ємності системи від швидкості сканування б

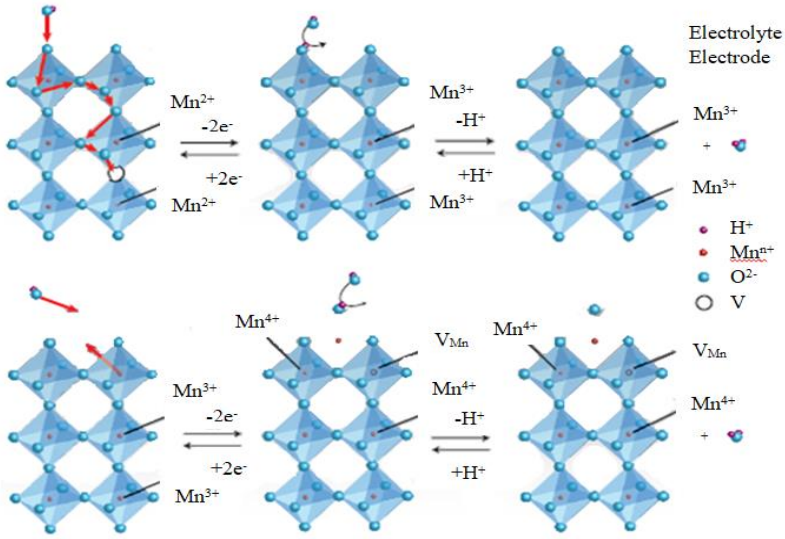


Рис. 5. Механізм дифузії ОН груп в $LaMnO_{3\pm\delta}$.

кисню, а надлишок кисню дифондує на поверхні, в наслідок чого іони Mn^{3+} окислюються до Mn^{4+}, утворюючи надлишок кисню $La[Mn^{4+}_{2\delta}; Mn^{3+}_{1-2\delta}]O_{3+\delta}$ [33].

Із рисунку 4.б видно, що із збільшенням швидкості сканування зменшується ємність матеріалу. Використовуючи отриману залежність С від s, загальну ємність досліджуваного матеріалу можна розділити на ємність подвійного електричного шару ($C_{ПЕШ}$) і дифузійно-контрольовану окисно-відновну ємність за рахунок фарадеївських оборотніх редокс реакцій ($C_Ф$): $C = C_{ПЕШ} + C_Ф$ [34]. У кінетичній моделі [34], припущено, що швидкість сканування впливає на загальну питому електрохімічну ємність системи, оскільки дифузійна складова ємності (C_F) є функцією від часу проходження реакції.

Отже швидкість сканування можна вважати оберненою до часу протікання дифузії. Таким чином у випадку протікання напівнескінченної лінійної дифузії загальна ємність пов'язана із швидкістю сканування наступним рівнянням: $C = C_{s=\infty} + a\frac{1}{\sqrt{s}}$, де a – стала величина, а $C_{ПЕШ} = C_{s=\infty}$. Як слідує із рис. 6. а, питома ємність матеріалу $LaMnO_3$ лінійно залежить від $s^{-1/2}$. Екстраполяція залежностей С від $s^{-1/2}$ до осі Y (рис. 6.а) дала можливість визначити окисно-відновну ємність за рахунок фарадеївських оборотніх редокс-реакцій та ємність ПЕШ досліджуваних матеріалів (табл. 2).

Таблиця 2

Питомі ємнісні характеристики системи $LaMnO_3$/електроліт

C_F, F/g	44,83
C_{max}, F/g	50,00
C_F/C_{max}	0,89

Залежність питомої ємності системи $LaMnO_3$/електроліт від швидкості сканування також можна екстраполювати в іншу сторону до $s = 0$, використовуючи функціональну залежність від s. Оскільки C лінійно зростає з $s^{-1/2}$, тоді $1/C$ повинна лінійно зменшуватися із $s^{1/2}$. Тоді $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{s=0}} + b\sqrt{s}$, де $C_{s=0}$ – максимальна питома ємність яку можна отримати, b – стала величина (рис. 6.б). Як слідує із рис. 6.б величина обернена до питомої ємності лінійно залежить від $s^{1/2}$. Екстраполяція залежностей C^{-1} від $s^{1/2}$ до осі Y (рис. 6.б) дала можливість визначити максимальну питому ємність досліджуваної системи $LaMnO_3$/електроліт (табл. 2).

ЦВА криві системи АВ/електроліт є типовими для ЕК з ПЕШ (рис. 7, а). З ростом швидкості сканування від 1 до 10 мВ/с потенціодинамічні криві відхиляються від прямокутної форми, внаслідок зростання внутрішнього опору системи.

Форма отриманих ЦВА кривих є типовою для ЕК з вуглецевими електродами у водних електролітах [35]. При низьких швидкостях сканування ЦВА криві мають симетричну наближену до прямокутної форму і, що типово, є відсутніми піки, які відповідають за перебіг окисно-відновних процесів у даній системі. Максимальне значення величини питомої ємності (рис.7, б) вуглецевого електрода у Li_2SO_4 електроліті становить 45 Ф/г.

Як видно з рис. 7, б значення питомої ємності системи АВ/електроліт монотонно зменшується зі збільшенням швидкості сканування. Можна зауважити, що зміна питомої ємності від швидкості сканування для обох систем є практично однаковою, що є позитивним при роботі даних систем при сумісному функціонуванні.

На основі досліджень електрохімічної поведінки вуглецевого матеріалу у від'ємній області потенціалів та перовскитного матеріалу $LaMnO_3$ у додатній, було сформовано гібридну електрохімічну систему типу АВ/Li_2SO_4/$LaMnO_3$. Використання в електрохімічній системі матеріалів із різною природою накопичення заряду дозволяє їй функціонувати при вищих напругах, а, відповідно, і

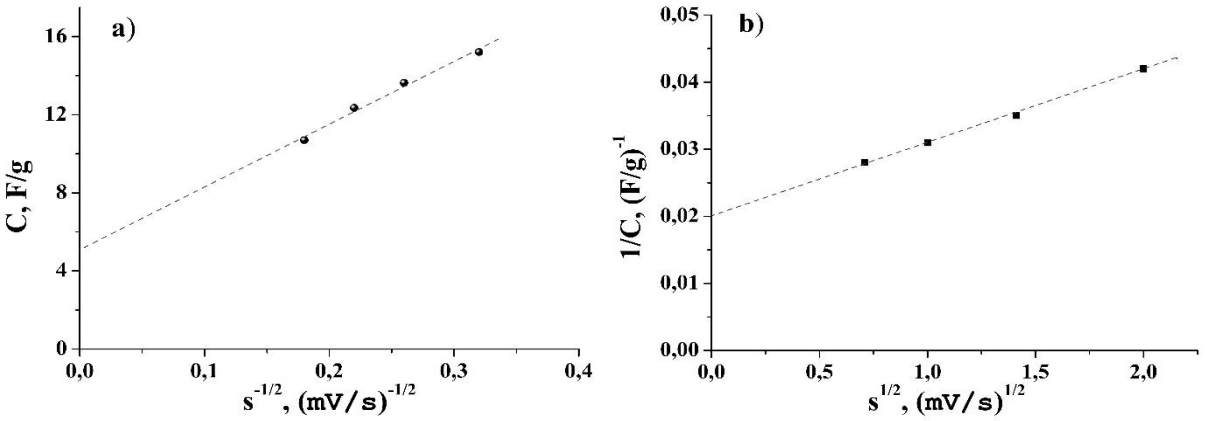


Рис. 6. Залежність питомої ємності системи $LaMnO_3$/електроліт від $s^{-1/2}$ а) та 1/C від $s^{1/2}$ б)

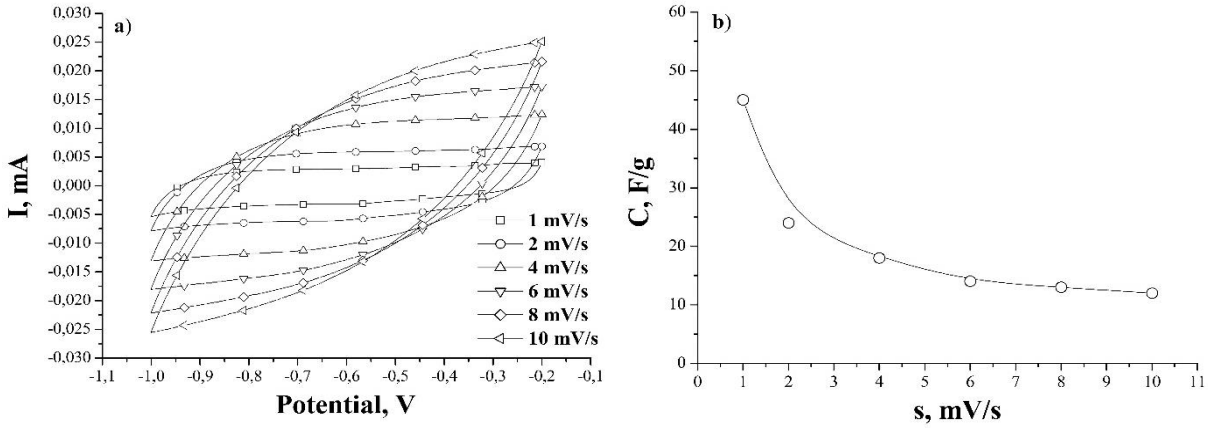


Рис. 7. Потенціодинамічні криві отримані для системи АВ/електроліт а) та залежність питомої ємності системи від швидкості сканування б).

підвищує енергетичні характеристики електрохімічної комірки. Дослідження сумісного функціонування електродних матеріалів у гібридній електрохімічній системі здійснювалося потенціодинамічним методом. З метою визначення оптимальної робочої напруги одиничного елемента потенціодинамічні дослідження проводили з поступовим збільшенням максимальної напруги з кроком 0,2 В в діапазоні 0 – 2 В (рис.8). У всьому діапазоні напруг робота електрохімічної системи була стабільною, тому подальші електрохімічні дослідження виконувались у даному потенціальному діапазоні.

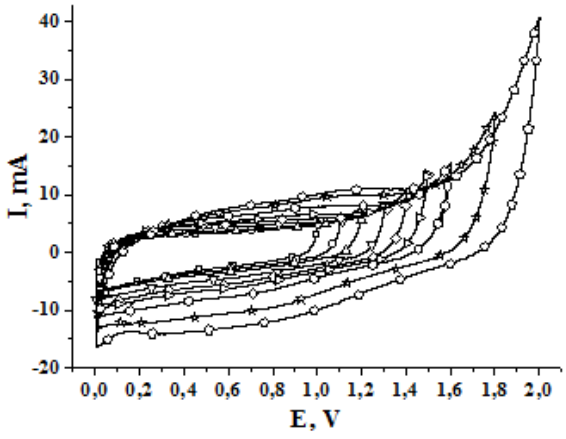


Рис.8. Потенціодинамічні криві системи AB/Li2SO4/LaMnO3 при швидкості сканування 1 мВ/с.

Всі ЦВА криві (рис. 9 а) характеризуються наявністю окисно-відновних піків, які відповідають за проходження редокс-реакцій, в основному, за схемою:

З експериментально отриманих потенціодинамічних кривих (рис. 9 а) визначено залежність питомої ємності ГЕК системи $AB/Li_2SO_4/LaMnO_3$ від швидкості сканування (рис. 9 б). Максимальне значення питомої ємності становить 53 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с. Макет ГЕК проявив стабільність роботи в діапазоні напруг 0–2 В протягом більше 500 циклів.

Розрядні криві досліджуваних електрохімічних систем представлено на рис. 10. Розрядні криві для системи $LaMnO_3$/електроліт у додатній області потенціалів (рис. 10, а) характеризуються двома лінійними ділянками з різними кутами нахилу, що свідчить про два різних механізми накопичення електричної енергії. Із заряд-розрядної кривої для системи $LaMnO_3$/електроліт видно, що час розряду зменшується із збільшенням струму. Це, можливо, пов'язано з тим, що при великих струмах розряду не вистачає часу, щоб іони електроліту повністю проникали всередину електродних матеріалів і входили у вакансії. Для електрохімічної системи АВ/електроліт у від'ємній області потенціалів (рис. 10, б) спостерігається лінійна залежність напруги від часу, при сталому струмі, що свідчить про електростатичне накопичення заряду.

Використання матеріалів з різною природою

накопичення заряду і у різних областях потенціалів дозволило сконструювати гібридну електрохімічну систему, що працює при максимальній напрузі 2 В у водному електроліті (рис. 11, а).

При низьких робочих струмах на розрядних кривих (рис. 11, а) практично відсутній спад напруги при розряді, що вказує на мінімальний внутрішній опір сконструйованої електрохімічної системи. Досліджувана система є електрохімічно стійкою в даному діапазоні напруг, про що свідчить незмінна величина кулонівської ефективності протягом більш ніж 500 робочих циклів. З отриманих розрядних кривих (рис. 10 та рис. 11, а) визначено питомі енергетичні характеристики досліджуваних систем

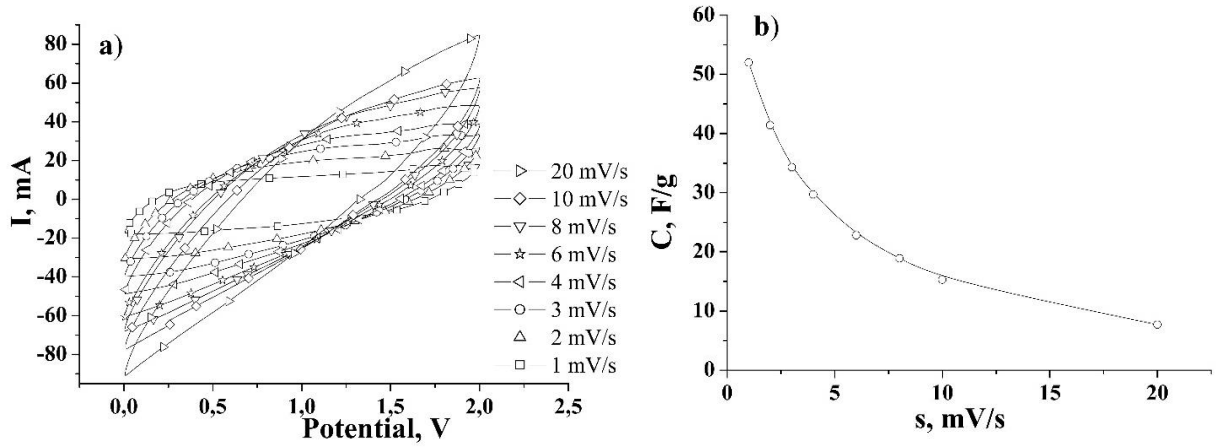


Рис.9. Потенціодинамічні криві системи АВ/Li_2SO_4/$LaMnO_3$ у діапазоні напруг 0 - 2 В при швидкостях сканування 1-20 mV/s а) та залежність питомої ємності системи від швидкості сканування б).

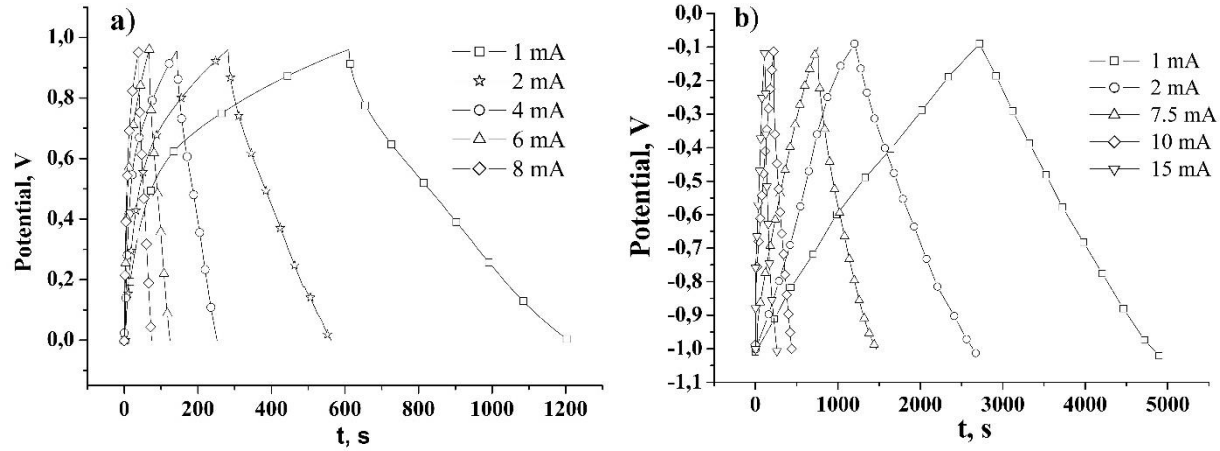


Рис. 10. Криві заряду-розряду для системи $LaMnO_3$/Li_2SO_4 а) та АВ/ Li_2SO_4 б) при різних струмах.

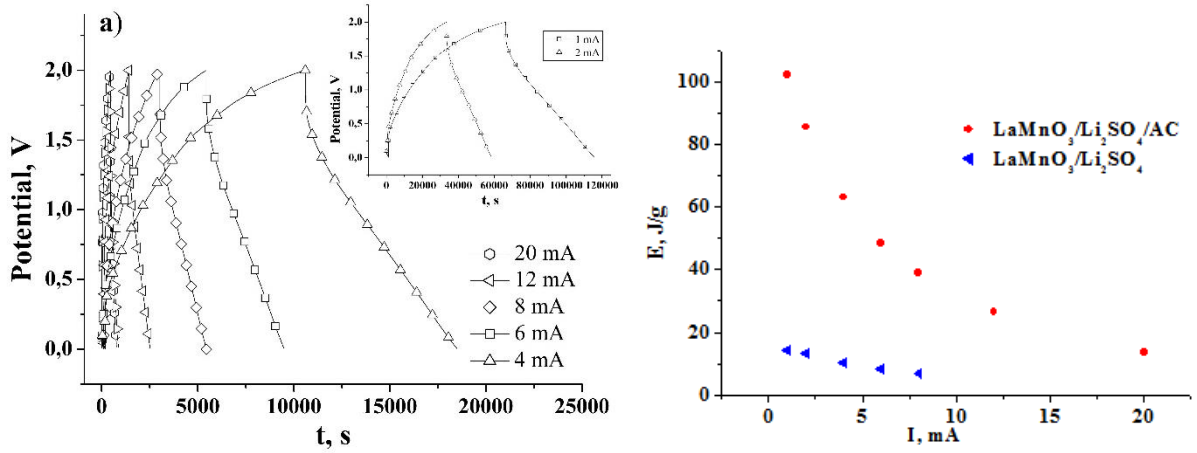


Рис. 11. Заряд/розрядні криві для ГЕК АВ/Li_2SO_4/$LaMnO_3$ (а) та залежність питомої енергії від струму розряду (б).

(рис. 11, б), а саме залежності питомої енергії від струму розряду. Максимальні значення питомої енергії для систем $LaMnO_3$/електроліт, АВ/електроліт та ГЕК з електродами на основі АВ/Li_2SO_4/$LaMnO_3$ становлять 14.3, 73.9 та 112.1 Дж/г відповідно.

Висновки

За допомогою Х-променевого структурного аналізу та з аналізу зображень електронного мікроскопа встановлено, що отриманий матеріал $LaMnO_3$ має структуру перовскіту з нанорозмірними розмірами частинок.

Проведено електрохімічні дослідження системи $LaMnO_3$/Li_2SO_4 та визначено питому ємність досліджуваного матеріалу, яка у даному випадку становить 35 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ /с.

З наведених вище результатів видно, що гібридний електрохімічний конденсатор з електродами на основі манганіту $LaMnO_3$ та активованого вуглецю у Li_2SO_4 показує досить високі енергоємнісні параметри, що ймовірно пов'язано з структурними особливостями електродних матеріалів. Завдяки пористості структури вуглецевого матеріалу питома площа поверхні може досягати до 1200 $м^2$/г), а середній розмір пор 2 - 6 нм. З іншого боку, перовскитна структура $LaMnO_3$ забезпечує швидкий йонний механізми перенесення заряду, а також перебіг окилювально-відновної реакції та циклічності процесів, а отже, призводить до зростання питомої ємності електрохімічної системи.

Подяка

Робота виконана за підтримки Національного фонду досліджень України (проєкт № 2020.02/0043).

Колковська Г.М. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Рачій Б.І. – професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, д.ф.-м.н.;
Колковський П.І. - докторант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Яремій І.П. – професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, д.ф.-м.н.;
Іванічок Н.Я. - к.ф.-м.н, старший спеціаліст кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Лісовський Р.П. – професор кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики, д.ф.-м.н.;
Ільницький Н.Р. – студент.

[1] F. Wang, X. Wu, X. Yuan, Z. Liu, Y. Zhang, L. Fu, Y. Zhu, Q. Zhou, Y. Wu, W. Huang, Chemical Society Reviews 6(22), 6816 (2017); https://doi.org/10.1039/c7cs00205j.
[2] V. Boychuk, V. Kotsyubynsky, B. Rachiy, K. Bandura, A. Hrubiak, S. Fedorchenko, Materials Today: Proceedings 6(2), 106 (2019); https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.082.
[3] M. Salanne, B. Rotenberg, K. Naoi, K. Kaneko, P.L. Taberna, C. P. Grey, B. Dunn, P. Simon, Nature Energy 1, 16017 (2016); https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.70.
[4] R.Y. Shvets, I.I. Grygorchak, A.K. Borysyuk, S.G. Shvachko, A.I. Kondyr, V.I. Baluk, A.S. Kurepa, B.I. Rachiy, Physics of the Solid State 56(10), 2021 (2014); https://doi.org/10.1134/S1063783414100266.
[5] L.L. Zhang, X.S. Zhao, Chemical Society Reviews 38(9), 2520 (2009); https://doi.org/10.1039/B813846J.
[6] E. Arendt, A. Maione, A. Klisinska, O. Sanz, M. Montes, S. Suarez, J. Blanco, P. Ruiz, Applied Catalysis A: General 339(1), 1 (2008); https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.01.016.
[7] Y. Tokura, Colossal Magnetoresistive Oxides (Amsterdam, Gordon and Breach Science and Publishers, 2000).
[8] D. Munoz, N.M. Harrison, F. Illas, Physical Review B 69, 8 (2004); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.085115.
[9] S.A. Veldhuis, P.P. Boix, N. Yantara , M. Li, T.C. Sum, N. Mathews, S.G. Mhaisalkar, Advansed Materials 28(32), 6804 (2016); https://doi.org/10.1002/adma.201600669.
[10] N.G. Park, Materials today 18(2), 65 (2015); https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.07.007.
[11] Y. Li, S. Yao, L. Xue, Y. Yan, Journal of Materials Science 44(16), 4455 (2009); https://doi.org/10.1007/s10853-009-3673-7.
[12] C. Jin, X. Cao, L. Zhang, C. Zhang, R. Yang, J. Power Sources 241, 225 (2013); doi:org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.116.
[13] J. Hu, L. Shi, Q. Liu, H. Huang, T. Jiao, RSC Advances 5, 92096 (2015); https://doi.org/10.1039/c5ra14928b.
[14] P.P. Ma, Q.L. Lu, N. Lei, Y.K. Liu, B. Yu, J.M. Dai, S.H. Li, G.H. Jiang, Electrochimica Acta 332, 135489 (2020); https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135489.
[15] H. Nan, X. Hu, H. Tian, Materials Science in Semiconductor Processing 94, 35 (2019); https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.01.033.
[16] E.L. Nagaev, Uspekhi Phys. Nauk 166(8), 833 (1996) doi: 10.3367/UFNr.0166.199608b.0833 .
[17] A.O. Novokhatska, Influence of excess manganese on the formation of the structure and magnetoresistive properties of doped manganites (Kyiv, 2018).

[18] Z.A. Elsiddig, H. Xu, D. Wang, W. Zhang, X. Guo, Y. Zhang, Z. Sun, J. Chen, Electrochimica Acta 253, 422 (2017).
[19] P Muhammed Shafi, A Chandra Boseand, Ajayan Vinu, Chem. Electro Chem. 5(23), 3723 (2018); https://doi.org/10.1002/celc.201801053.
[20] K.C. Tsay, L. Zhang, J. Zhang, Electrochimica Acta 60, 428 (2012); https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.087.
[21] J. Liu, X. Jin, W. Song, F. Wang, N. Wang, Y. Song, Chinese Journal of Catalysis 35(7), 1173 (2014); https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60066-8.
[22] W.G. Hardin, D.A. Slanac, X. Wang, S. Dai, K.P. Johnston, K.J. Stevenson, The Journal of Physical and Chemistry Letters 4(8), 1254 (2013); https://doi.org/10.1021/jz400595z.
[23] J. Hu, L. Wang, L. Shi, H. Huang, Journal of Power Sources 269, 144 (2014); https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.004.
[24] T.N. Vinuth Raj, Priya A. Hoskeri, H.B. Muralidhara, C.R. Manjunatha, K. Yogesh Kumar, M.S. Raghu, Journal of Electroanalytical Chemistry 858, 113830 (2020); https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113830.
[25] Mingrui Wei, Wei Chea, Haizhao Li, Zhihao Wang, Fuwu Yan, Yihui Liu, Applied Surface Science 484, 551 (2019); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.015.
[26] X.-Li Cao, T-Zh Ren, Z-Y Yuan, T. J. Bandosz, Electrochimica Acta 268, 73 (2018); https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.069.
[27] B.I. Rachiy, I.M. Budzulyak, V.M. Vashchynsky, N.Y. Ivanichok, M.O. Nykoliuk, Nanoscale Research Letters 11(1), 18 (2016); https://doi.org/10.1186/s11671-016-1241-z.
[28] T.Y. Boychuk, I.M. Budzulyak, N.Y. Ivanichok, R.P. Lisovskiy, B.I. Rachiy, Journal of Nano- and Electronic Physics 7(1), 01019 (2015).
[29] B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, R.P. Lisovsky, V.I. Mandzyuk, P.I. Kolkovsky, R.I. Merena, M.V. Berkeshchuk, L.V. Golovko, Journal of Nano- and Electronic Physics 9(5), 05001 (2017); https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05001.
[30] Ahmed Afif, Sheikh MH Rahman, Atia Tasfiah Azad, Juliana Zaini, Md Aminul Islan, Abul Kalam Azad, Journal of Energy Storage 25, 100852 (2019); https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100852.
[31] B.K. Ostafiychuk, R.P. Lisovskiy, A.-S.A.H. Zamil, V.O. Kotsyubynsky, P.I. Kolkovsky, R.I. Merena, A.B. Hrubiak, Journal of Nano- and Electronic Physics 11(3), 03036 (2019); https://doi.org/10.21272/jnep.11(3).03036.
[32] B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, V.M. Vashchynsky, V.I. Mandzyuk, R.P. Lisovsky, L.O. Shyyko, Nanoscale Research Letters 10(1), 65 (2015); https://doi.org/10.1186/s11671-015-0762-1.
[33] I. Yaremiy, S. Yaremiy, V. Fedoriv, O. Vlasii, A. Lucas, Eastern-European Journal of Enterprise Technologies 5(5(95)), 61 (2018); https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.142752.
[34] V.S. Bushkova, S.I. Mudry, I.P. Yaremiy, V.I. Kravets, Journal of Physical Studies 20(1/2), 1702 (2016); https://doi.org/10.30970/jps.20.1702.
[35] K. Krishnamoorthy, G.K. Veerasubramani, S. Radhakrishnan, S.J. Kim, Chemical Engeneering Journal 251, 116 (2014); https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.006.
[36] A. Wang, H. Wang, S. Zhang, C. Mao, J. Song, H. Niu, B. Jin, Y. Tian, Applied Surface Science 282, 704 (2013); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.038.
[37] Y. Li, L. Xue, L. Fan, Y. Yan, Journal of Alloys and Compounds 478(1-2), 493 (2009); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.068.
[38] D. Freik, T. Parashchuk, B. Volochanska, Journal of Crystal Growth 402, 90 (2014); https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.05.005.
[39] R. Ahiska, D. Freik, T. Parashchuk, I. Gorichok, Turkish Journal of Physics 38(1), 125 (2014).
[40] I.V. Horichok, L.I. Nykyruy, T.O. Parashchuk, S.D. Bardashevska and M.P. Pylyponuk, Modern Physics Letter B 30(16), 1650172 (2016); https://doi.org/10.1142/S0217984916501724.
[41] O. Cherniushok, R. Cardoso-Gil, T. Parashchuk, Y. Grin, K.T. Wojciechowski, Inorganic Chemistry 60(4), 2771 (2021); https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03549.
[42] J.T. Mefford, W.G. Hardin, S. Dai, K.P. Johnston, K.J. Stevenson, Nature Materials 13(7), 726 (2014); https://doi.org/10.1038/nmat4000.
[43] M.W. Xu, L.B. Kong, W.J. Zhou, H.L. Li, Journal of Physical Chemistry C 111(51), 19141 (2007); https://doi.org/10.1021/jp076730b.

H.M. Kolkovska[1], B.I. Rachiy[1], P.I. Kolkovskyi[1], I.P. Yaremiy[1], N.Ya. Ivanichok[1], R.P. Lisovskiy[2] , N.R. Ilnytskyi[2]

Mechanisms of Charge Accumulation of the Electrochemical System $LaMnO_3$ / AC

[1]*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, e-mail: Pkolkovskyy@gmail.com*
[2]*Ivano-Frankivsk National Medical University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, Rlisovsky@ifnmu.edu.ua*

In this work, the electrochemical behavior of $LaMnO_3$ perovskite material and nanoporous carbon material in an aqueous solution of lithium sulfate are studied. The regularities of the expediency of the joint functioning of these materials as electrodes for a hybrid electrochemical capacitor are determined. It was found that the value of the specific capacity of the investigated electrochemical system of $LaMnO_3$ / electrolyte / AC is 52 F/g during the discharge of the system to 1 V and the value of specific energy is 112.1 J/g at a discharge current of 1 mA.

Keywords: $LaMnO_3$ manganite, activated carbon, Li_2SO_4 electrolyte, specific capacity.