

Л.В. Мохнацька<sup>1</sup>, В.О. Коцюбинський<sup>1</sup>, В.М. Бойчук<sup>1</sup>, М.Л. Мохнацький<sup>1</sup>,  
Х.В. Бандура<sup>2</sup>, А.І. Качмар<sup>1</sup>, М.А. Годлевська<sup>1</sup>, В.В. Бачук<sup>3</sup>

## Ультрадисперсні $\beta$ -FeOOH та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, отримані методом осадження: порівняльний аналіз електричних та електрохімічних властивостей

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна, [liliamokhnatska@gmail.com](mailto:liliamokhnatska@gmail.com)

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний медичний університет, Івано-Франківськ, Україна, [banduracristina@gmail.com](mailto:banduracristina@gmail.com)

<sup>3</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, Україна

Ультрадисперсні порошки  $\beta$ -FeOOH та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з питомими площами поверхні 101 та 135 м<sup>2</sup>/г, відповідно, отримувалися методом осадження. Частотні залежності (10<sup>-2</sup> - 10<sup>5</sup> Гц) питомої провідності цих матеріалів аналізувалися в діапазоні температур 20 - 150 °С. Встановлено, що обидва матеріали проявляють суперлінійну поведінку частотної залежності питомої провідності. Енергії активації провідності для постійного струму, переходу до електричної провідності, що описується степеневим законом Джоншера та переходу до суперлінійної поведінки провідності, складають 0,55; 0,51 і 0,16 eV та 0,22; 0,21 і 0,1 eV для зразків  $\beta$ -FeOOH та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, відповідно. За даними циклічної потенціометрії при зміні швидкості сканування в діапазоні від 1 - 50 мВ/с матеріал  $\beta$ -FeOOH демонструє питому ємність до 80 Ф/г, в той час як ємність матеріалу Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сягає 32 Ф/г. Гальваностатичні вимірювання проводились для струмів розряду 0,05 - 0,25 А/г. Для матеріалу  $\beta$ -FeOOH досягається максимальна питома енергія 8 Вт год/кг при значенні питомої потужності 20 Вт/кг, для матеріалу Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до 3,5 Вт/кг.

**Ключові слова:** оксиди заліза, суперлінійна залежність, електродний матеріал, суперконденсатор, імпедансна спектроскопія, електропровідність, циклічна вольтамперометрія, питома ємність.

Подано до редакції 20.11.2020; прийнято до друку 15.12.2020.

### Вступ

На сьогоднішній день важливим питанням є покращення потужності та енергетичних характеристик накопичувачів енергії, актуальним питанням є також зниження витрат на виробництво з використанням екологічно чистих матеріалів, які володіють великою ємністю за умови збільшення робочої напруги. Суперконденсатори вважаються оптимальним рішенням у галузі накопичення електроенергії завдяки таким характеристикам, як тривалий термін заряд-розряду, низький внутрішній опір та висока густина потужності [1]. Оксиди та оксигідроксиди заліза є перспективними

електродними матеріалами, що задовольняють всі вищезазначені вимоги, з можливістю реалізації двох механізмів накопичення заряду: формування подвійного електричного шару на межі розділу електрод-електроліт та швидкі поверхневі окисно-відновні реакції (псевдоємність) [2]. Важливою характеристикою, що визначатиме ефективність механізмів накопичення заряду є електрична провідність електродних матеріалів. В нашій роботі електропровідність ультрадисперсних  $\beta$ -FeOOH та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, володіє суперлінійною поведінкою. Отримані матеріали тестувалися в якості електродного матеріалу для гібридних суперконденсаторів.

## I. Техніка експерименту

Ультрадисперсні порошки  $\beta$ -FeOOH та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> отримували осадженням солей заліза у водних розчинах. Матеріал  $\beta$ -FeOOH отримували з використанням водного розчину FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. pH = 6,0 - 6,5 контролювали додаванням 25 % гідроксиду амонію (NH<sub>4</sub>OH). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> отримували з використанням водних розчинів FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O та FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O за умови співвідношення Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> = 1/2, далі додавали 25 % гідроксиду амонію до встановлення рівня pH = 10,5 - 11,0. Обидва розчини витримували при 65 °C протягом 24 годин, центрифугували, промивали дистильованою водою і сушили при 85 - 95 °C до стабілізації ваги.  $\beta$ -FeOOH та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> були позначені як S1 та S2 відповідно.

Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра DRON-3.0 в Cu (K $\alpha$ ) випромінюванні в кутовому діапазоні 10 - 60°. Аналіз дифрактограм здійснювався з використанням програмного забезпечення "FullProf".

Морфологія отриманих матеріалів досліджували методом низькотемпературної адсорбції азоту за допомогою аналізатора NOVA Quantachrome 2200e. Значення питомої поверхні розраховували методом BET.

Імпедансні спектри зразків  $\beta$ -FeOOH та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> вимірювалися в діапазоні температур (20 - 150) °C за допомогою спектрометра Autolab PGSTAT12 / FRA-2 (частота 0,01 - 100 кГц). Зразки готували шляхом формування циліндрів висотою 0,3 см і площею перерізу 2,54 см<sup>2</sup> та пресуванням (навантаження 60 кН, використовували прес Р-10).

Оптичні спектри поглинання в діапазоні довжин хвиль 200 - 700 нм отримували при кімнатній температурі за допомогою УФ-спектрофотометра ULAB 102.

Дослідження циклічної вольтамперометрії та гальваностатичні вимірювання проводили на робочій станції Autolab PGSTAT/FRA2 з використанням триелектродної комірки з 1M водним розчином Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в якості електроліту. Комірка складалася з робочого електроду, електрода порівняння (Ag/AgCl) та протиелектрода (платина). Робочий електрод складався з 85 мас. % активного матеріалу, 10 мас. % ацетиленової сажі і 5 мас.% PVDF в N-метилпіролідоні, нанесеного на нікелеву сітку. Електрохімічні дослідження проводили в діапазоні потенціалів від -0,85 до -0,1 В.

## II. Результати та їх обговорення

Зразки  $\beta$ -FeOOH та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> із тунельною та шпінельною структурою, відповідно, були отримані методом осадження за методикою, близькою до [3]. Відповідно до рентгеноструктурного аналізу, матеріал S1 має структурну впорядкованість  $\beta$ -FeOOH (JCPDS #34-1266) [4]. Спостерігається уширення рефлексу (310) порівняно з (400) та (211) рефлексами. Цей факт може свідчити про стержневидні частинки зі структурою акаганіту [5]. Для матеріалу S2

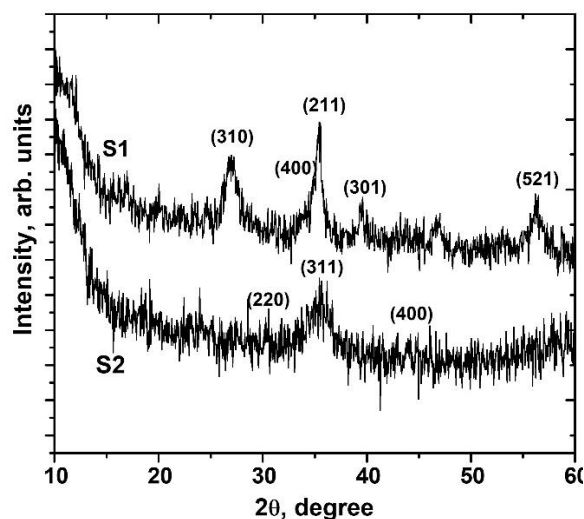


Рис. 1. Рентгенограми матеріалів систем S1 і S2.

дифрактограма вказує на стан, близький до аморфного з мотивами структури шпінелі, про що свідчить максимально інтенсивний рефлекс (311) [6] (Рис. 1).

Рис. 2. демонструє частотні залежності питомої електропровідності та частотні залежності дійсної складової електропровідності (в діапазоні температур 20 - 150 °C) для зразків  $\beta$ -FeOOH та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Для матеріалу S1 електропровідність монотонно зростає (до значень частоти 10<sup>2</sup> - 10<sup>3</sup> Гц) із збільшенням частоти струму для дійсної частини провідності та загальної провідності. У той же час частотні залежності загальної питомої провідності для зразка S2 характеризуються піком на певних частотах для кожного значення температури (Рис. 2, б.).

Обидва зразки демонструють нелінійну температурну залежність електропровідності. Для зразка S1 провідність зростає до температури 100 °C, а потім зменшується при температурі 150 °C (Рис. 2, а, в). Зразок S2 демонструє наявність максимуму при температурі 75 °C з подальшим зниженням провідності (Рис. 2 б, d).

Для феритів зміна температури впливає на рухливість носіїв заряду і майже не впливає на концентрацію таких носіїв. Носії заряду локалізовані на магнітних іонах (іонах заліза). Таким чином, електропровідність забезпечується обміном 3d електронів між Fe<sup>2+</sup> та Fe<sup>3+</sup>. Переважаючим є стрибковий механізм електропровідності [7].

Частотні залежності дійсної частини провідності для  $\beta$ -FeOOH та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> інтерпретувались законом Джоншера (JPL) [8]:  $\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n$ , де  $\sigma_{dc}$  – частотно незалежний компонент електропровідності, A і n – константи. Показник степеня n є мірою сили іонної взаємодії і характеризує відхилення від Дебайвської поведінки [8]. З наближень JPL отримуємо показник 1 < n < 2. (Рис. 3), тобто матеріал демонструє суперлінійну поведінку і може бути описаний суперлінійним законом (SPL).

Зміна параметра n з температурою характеризує зміну ступеня взаємодії рухомих іонів та решітки

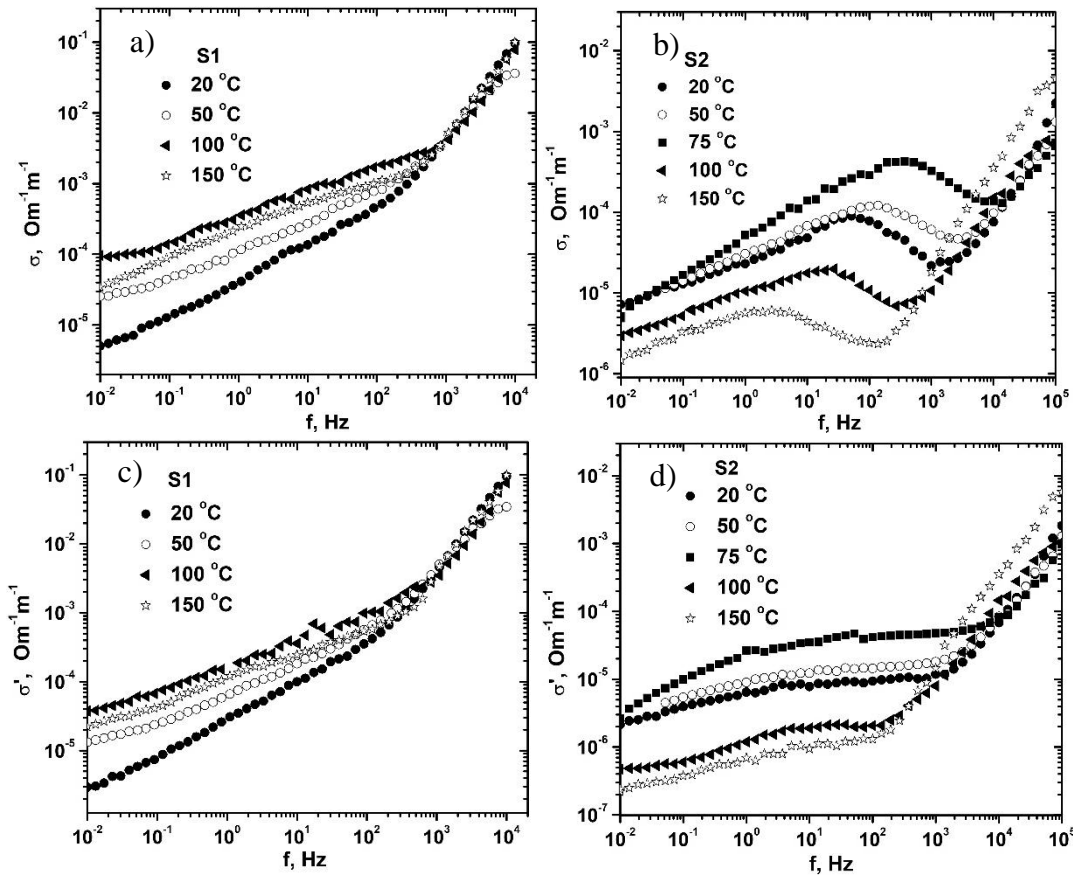


Рис. 2. Залежності питомої провідності ( $\sigma$ ) (а, б) та реальної частини спектрів провідності ( $\sigma'$ ) (с, д) для S1 та S2 при різних температурах.

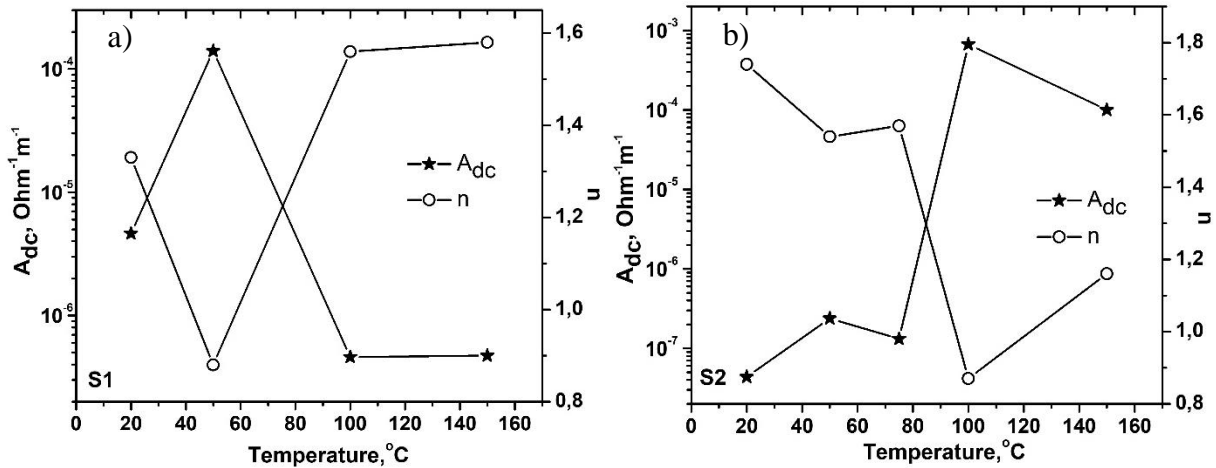


Рис. 3. Залежність характеристикних параметрів ( $A$  і  $n$ ) степенного закону Джоншера від температури для  $\beta$ -FeOOH (а) та  $Fe_3O_4$  (б).

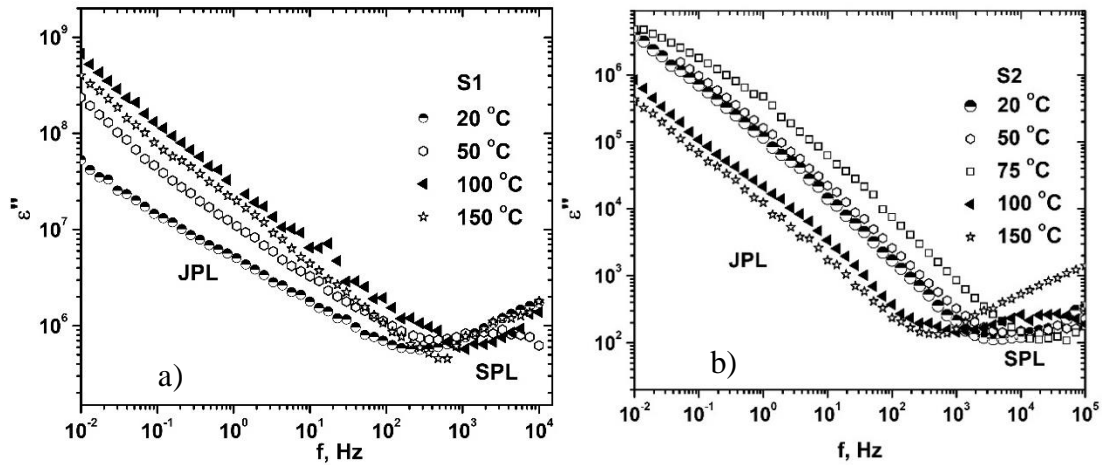
навколо них (Рис. 3). Зниження  $n$  з підвищенням температури (при 20 - 50 °C для зразка S1 та при 20 - 100 °C для зразка S2) є свідченням того, що механізм перколяції великих поляронів є переважачим [10]. Зміна параметра  $n$  може бути спричинена ефектами локалізації та делокалізації носіїв заряду.

Це можливо за умови, якщо енергія електронів менша, ніж електростатична енергія, прикладена до міжзеренних меж. Формування ланцюгів  $Fe^{3+}-O-Fe^{2+}$  забезпечує формування каналів електропровідності для локалізованих переходів d-електронів.

SPL-поведінка найкраще демонструється залежністю діелектричних втрат від частоти  $\epsilon''(f)$ ,  $\epsilon''(v) = \frac{\sigma'}{2\pi\epsilon_0 v}$ , де  $\epsilon_0$  – діелектрична проникність,  $\epsilon''(\omega)$  –

уявна частина діелектричної проникності. Наявність мінімуму на частотній залежності діелектричної проникності розділяє JPL та SPL поведінку [[11], [12]] (Рис. 4).

Якщо  $1 < n < 2$  то спектри провідності можна описати модифікованим законом JPL у вигляді:



**Рис. 4.** Частотна залежність діелектричних втрат для  $\beta$ -FeOOH (a) та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b) при різних температурах; наявність мінімуму в частотній характеристиці розділяє поведінку JPL і SPL.

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A(T)\omega^n + B(T)\omega^m \quad (1)$$

де  $\sigma_{dc}$  – постійна провідність, другий доданок з  $n < 1$  вказує на JPL поведінку та третій доданок  $B(T)$  – температурно залежний параметр з  $m > 1$  вказує на SPL поведінку, завдяки дворівневим системам [[13]] або низькоенергетичні режими збудження вібрацій [[14]].

Модифікований закон для опису реальної частини провідності змінного струму [15]:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} \left[ 1 + (\omega/\omega_{p1})^n + (\omega/\omega_{p2})^m \right] \quad (2)$$

де,  $\omega_{p1}$  – частота переходу від dc до JPL, а  $\omega_{p2}$  – частота переходу від JPL до SPL. Температурні залежності  $\sigma_{dc}$ ,  $\omega_{p1}$  і  $\omega_{p2}$  демонструють поведінку Арреніуса наступним чином:

$$\sigma_{dc} T = \sigma_0 \exp(-E_{dc}/k_B T) \quad (3)$$

$$\omega_{p1} = \omega_{01} \exp(-E_{p1}/k_B T) \quad (4)$$

$$\omega_{p2} = \omega_{02} \exp(-E_{p2}/k_B T) \quad (5)$$

де  $T$  – абсолютна температура,  $E_{dc}$ ,  $E_{p1}$  та  $E_{p2}$  – енергія активації при постійній електропровідності, при частота переходу для JPL та частоті переходу для SPL відповідно,  $k_B$  – стала Больцмана.

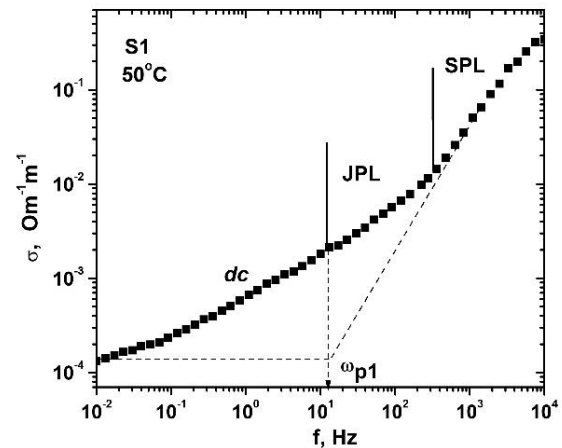
Згідно з теорією Купса [16],[17], електропровідність феритів демонструє дисперсію на частотах вище  $10^4$  Гц, що вказує на наявність зерен з високою провідністю та міжзеренних меж з високим значенням опору. Енергію стрибка можна розрахувати як:  $W_H = E_\mu + E_\sigma$ , де  $E_\mu$  – це теплова енергія активації руху  $E_\sigma$  – енергія активації електропровідності згідно зонної теорії напівпровідників, яка обчислюється за рівнянням Арреніуса:  $\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_\sigma}{kT}\right]$ . Енергія перескоку

$W_n$  збігається з енергією  $E_{dc}$  переходу від dc- до JPL-поведінки. Частоту  $\omega_{p1}$  визначали з графіку  $\ln(\sigma)$  vs  $\ln(f)$  (Рис. 5). Де  $\omega_{p1}$  – точка перетину двох лінійних областей (показана пунктирними лініями), як аналогічно до [18].

Частота переходу  $\omega_{p1}$  для матеріалу Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, збігається з піковою частотою загальної провідності

на рис. 2,b. Частота переходу  $\omega_{p2}$  визначали з частотної залежності діелектричних втрат (мінімум на графіку) (Рис. 4).

Усі ділянки побудови Арреніуса були лінеаризовані в діапазоні температур 20 - 100 °C для матеріалу  $\beta$ -FeOOH та 20-75°C для матеріалу Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



**Рис. 5.** Частотна залежність електропровідності для зразка S1 при 50 °C (ті самі дані, що на рис. 1), що демонструє частоту переходу від постійної електропровідності до області JPL та до області SPL.

**Таблиця 1**

Частоти переходу  $\omega_{p1}$  та  $\omega_{p2}$  для зразків  $\beta$ -FeOOH та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Температура, °C	$\omega_{p1}$ , Гц $\beta$ -FeOOH	$\omega_{p1}$ , Гц Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\omega_{p2}$ , Гц $\beta$ -FeOOH	$\omega_{p2}$ , Гц Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
20	3,4	72	272	3727
50	12,3	139	480	5180
75		268		7197
100	255	27	1096	1000
150	55	2,4	630	372

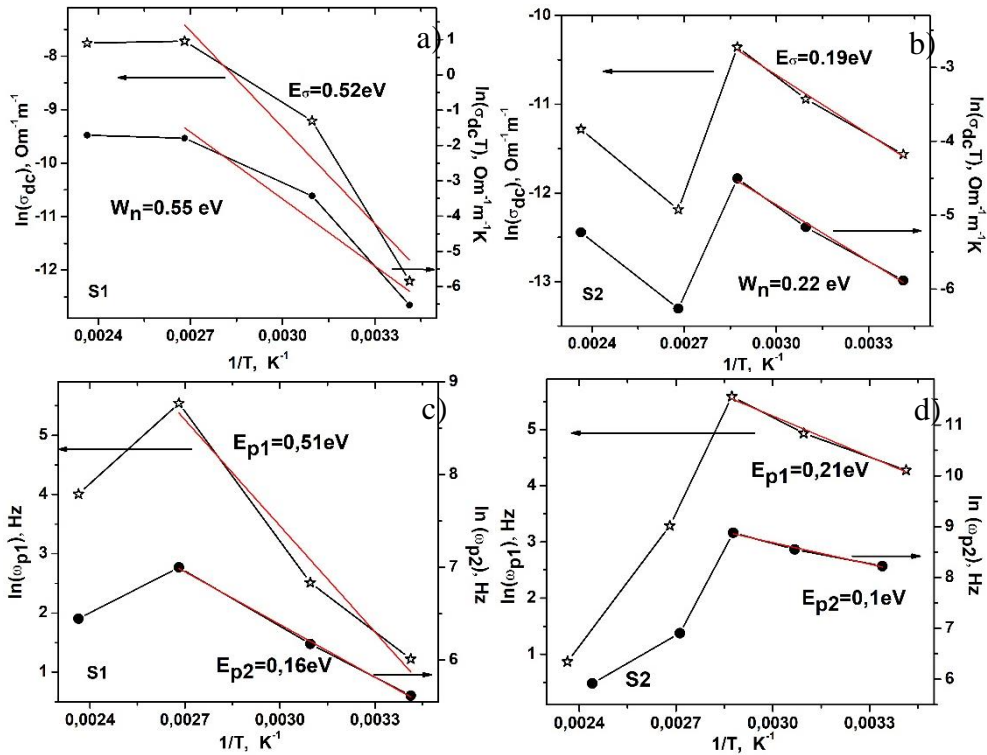


Рис. 6. Поведінка Арреніуса перескокового механізму провідності та частоти переходу від dc до JPL та від JPL до SPL для зразків  $\beta$ -FeOOH та  $Fe_3O_4$ .

Таблиця 2

Activation energies obtained from Arrhenius plots для зразків  $\beta$ -FeOOH та  $Fe_3O_4$ .

Зразок	$W_n, E_{dc}$	$E_\sigma$	$E_{p1}$	$E_{p2}$
$\beta$ -FeOOH	0,55 eV	0,52 eV	0,51 eV	0,16 eV
$Fe_3O_4$	0,22 eV	0,19 eV	0,21 eV	0,1 eV

(Рис. 6, а, с) та (Рис. 6, b, d). Розраховані енергії  $W_n$ ,  $E_\sigma$ ,  $E_{dc}$ ,  $E_{p1}$ ,  $E_{p2}$  наведено в табл. 2.

Автори [19] отримали подібні залежності між значеннями енергій активації  $E_{dc}$ ,  $E_{p1}$  та  $E_{p2}$ .

SPL-поведінка провідності описується моделлю подвійної асиметричної потенціальної ями (ADWP). Модель ADWP застосовується в області низьких частот і низьких температур [20], однак автори [21] зазначають, що можливе застосування при температурах, аналогічних до застосованих нами. Модель базується на припущенні, що у системі атомів/іонів реалізується одне з двох нееквівалентних енергетичних положень. Енергії активації  $E_{p1}$  та  $E_{p2}$  – це енергії висоти енергетичних бар'єрів асиметричної потенціальної ями, а їх різниця - енергія асиметрії.

Енергію ширини забороненої зони  $E_g$  для зразків S1 та S2 розраховували за моделлю Таука. Експоненціальна залежність коефіцієнта адсорбції  $\alpha$  відповідає емпіричному рівнянню:

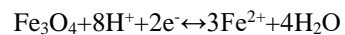
$$\alpha = \frac{const}{h\nu} [h\nu - E_g]^m \quad (6)$$

де  $h$  - стала Планка,  $\nu$  – частота падаючого світла.

Побудувавши графік  $(ah\nu)^2$  як функцію енергії фотона ( $h\nu$ ), було визначено величину енергії забороненої зони для прямого переходу  $E_{g1}^{opt}$ .

Для зразка S1 величина ширини забороненої зони становить 3,39 eV, що більше, ніж ця величина для об'ємного акаганіту ( $E_g$  близько 2,0 - 2,1 eV [22], [23]). Для цього зразка існує прямозонний оптичний перехід.

ЦВА криві (Рис. 8) і електрода на основі  $\beta$ -FeOOH мають прямокутну форму при низьких значеннях швидкості сканування, що вказує на домінуючий внесок ПЕШ-механізму накопичення заряду. Зі збільшенням швидкості сканування крива СВА перетворюється на еліптичну, що обумовлено вкладом псевдоємнісної компоненти. Криві ЦВА для електрода на основі  $Fe_3O_4$  демонструють два незначні окислювально-відновлювальні піки (анодний і катодний), що вказує на перебіг редокс реакцій на поверхні електрода. Окисно-відновлювальні процеси в електроліті обумовлені переходами  $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ :



Ріст пікових густин струму зі збільшенням швидкості сканування свідчить про ріст швидкості транспорту під час окисно-відновної реакції. Спостерігається зміщення анодного піку в бік вищих потенціалів, а катодного – в бік нижчих значень потенціалу, що визначається ростом необоротності редокс-реакцій зі збільшенням швидкості сканування потенціалу.

Рис. 9 демонструє лінійну залежність  $i_p$  ( $\nu^{1/2}$ ), що вказує на "виснаження" ємності електрода, а процеси

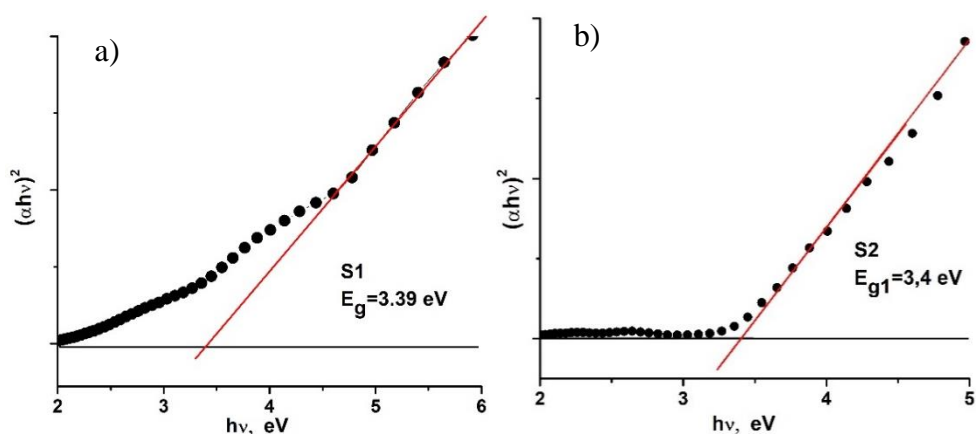


Рис. 7. Визначення енергії ширини забороненої зони для прямого переходу  $E_{g1}^{opt}$  для S1 та S2.

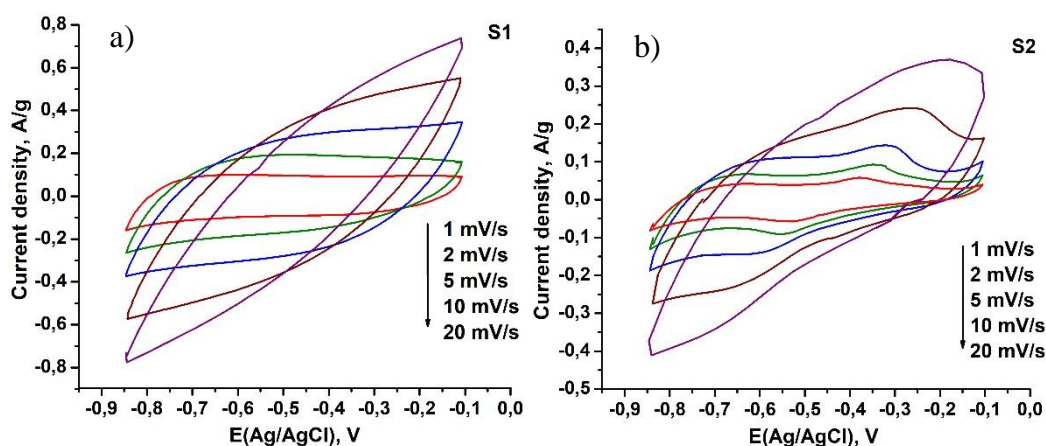


Рис. 8. ЦВА криві для  $\beta$ -FeOOH/Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> систем при швидкостях сканування від 1 до 20 mV/s.

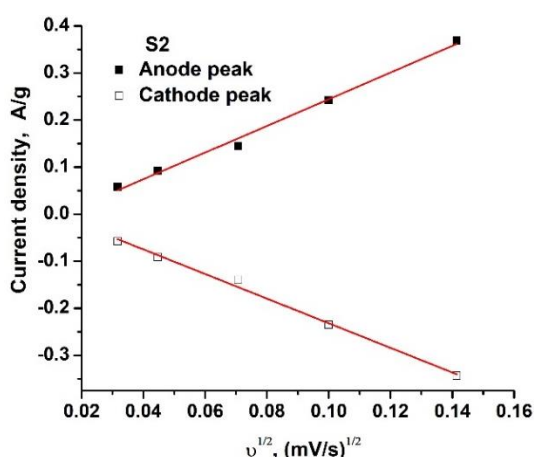


Рис. 9.  $i_p(v^{1/2})$  залежність для електроду на основі Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Таблиця 3

Коефіцієнти дифузії при різних швидкостях сканування

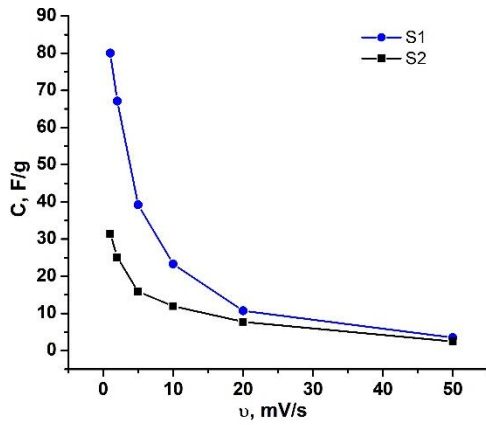
Швидкість сканування, мВ/с	Коефіцієнт дифузії в процесі розряду, см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	Коефіцієнт дифузії в процесі заряду, см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>
1	$5,55 \cdot 10^{-13}$	$4,91 \cdot 10^{-13}$
2	$8,69 \cdot 10^{-13}$	$7,68 \cdot 10^{-13}$
5	$2,19 \cdot 10^{-12}$	$1,94 \cdot 10^{-12}$
10	$3,82 \cdot 10^{-12}$	$3,39 \cdot 10^{-12}$
20	$9,2 \cdot 10^{-12}$	$8,13 \cdot 10^{-12}$

Fe<sup>3+</sup> ↔ Fe<sup>2+</sup>), D – коефіцієнт дифузії іонів Li<sup>+</sup> (см<sup>2</sup>/с),  $\nu$  – швидкість сканування (В/с), C – концентрація іонів Li<sup>+</sup> в електроліті. Розраховані коефіцієнти дифузії іонів Li<sup>+</sup> для приповерхневого шару Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> наведені в таблиці 3.

На малюнку 10 наведено залежність питомої ємності від швидкості сканування, розрахованої на основі ЦВА для матеріалів  $\beta$ -FeOOH та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Значення питомої ємності монотонно зменшується. Максимум питомої ємності становить 80 F/g для  $\beta$ -FeOOH та 32 F/g для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при швидкості сканування 1 мВ/с.

окислювально-відновних процесів на поверхні обмежені дифузією. Це характерно для квазіоборотних електрохімічних реакцій, описуваних рівнянням Рендлса-Шевчика [24]:

$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2}$  (при 25 °C), де  $i$  – піковий струм, A – площа робочого електроду (см<sup>2</sup>), n – кількість електронів, (n=1 для випадку реакції



**Рис. 10.** Питома ємність системи  $\beta\text{-FeOOH}/\text{Li}_2\text{SO}_4$  при швидкості сканування від 1 до 50 мВ/с.

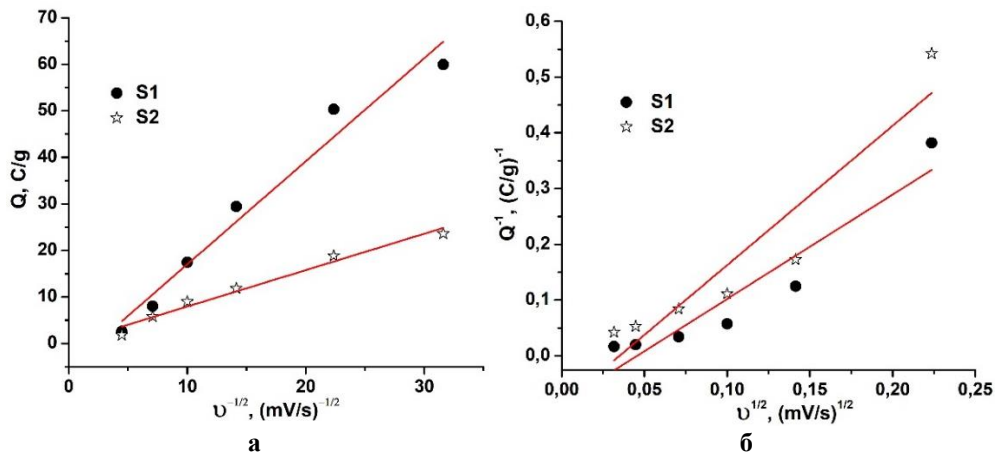
Перерозподіл внеску в загальну ємність матеріалів ємності ПЕШ та ємності Фарадея розраховували із використанням співвідношення:

$Q = Q_{v=\infty} + av^{-1/2}$ ,  $Q^{-1} = Q_{v=0}^{-1} + bv^{1/2}$ , де  $Q$  – загальний заряд, розрахований при різних значеннях швидкості сканування ( $Q = Cm\Delta U = \frac{S}{2v}$ ,  $S$  – загальна інтегральна

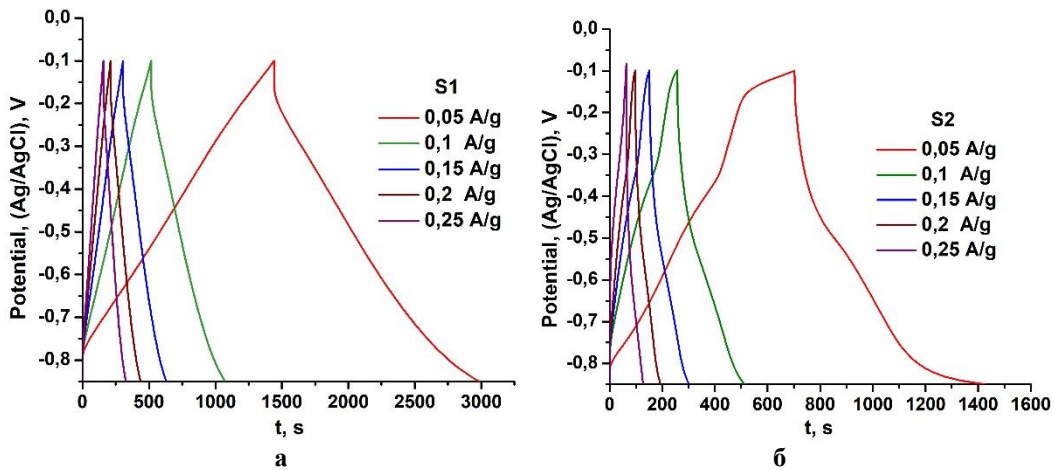
інтенсивність ЦВА кривих,  $Q_{v=0}$  – це максимальний загальний заряд,  $Q_{v=\infty}$  – заряд ПЕШ,  $a$  та  $b$  сталі. Експериментальні залежності  $Q(v^{-1/2})$  та  $Q^{-1}(v^{1/2})$  апроксимуються лінійними функціями (Рис. 11). Внесок ємності ПЕШ у загальну ємність становить 44% та 14% для S1 та S2, відповідно.

Гальваностатичні вимірювання (Рис. 12) проводили при прикладених питомих струмах 0,05 А/г - 0,25 А/г з кроком 0,05 А/г. На кривій розряду для зразка S2 спостерігається невелике плато потенціалів -0,5 – -0,6 В. Така поведінка кривої розряду є результатом внеску псевдоємності і відповідає процесу відновлення.

На рис. 13 наведена залежність питомої ємності від густини струму розряду, розрахованої з кривих заряд/розряду матеріалів  $\beta\text{-FeOOH}$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Ємність кривих заряд/розряду обчислюється за формулою:  $C_{spec} = I\Delta t / mU$ , де  $I$  – сталий струм розряду,  $m$  – маса активних матеріалів (г),  $\Delta t$  – час розряду,  $\Delta U$  – потенційне розвантажувальне вікно. Ємність  $\beta\text{-FeOOH}$  вище, ніж ємність  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , що корелює з даними ЦВА. Максимум питомої ємності становить 104 Ф/г для  $\beta\text{-FeOOH}$  і 46 Ф/г для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при щільності струму розряду 0,05 А/г.



**Рис. 11.** Залежність функцій  $Q(v^{-1/2})$  (а) та  $Q^{-1}(v^{1/2})$  (б).



**Рис. 12.** Заряд/розрядні криві для  $\beta\text{-FeOOH}$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при різних значеннях густини струму.

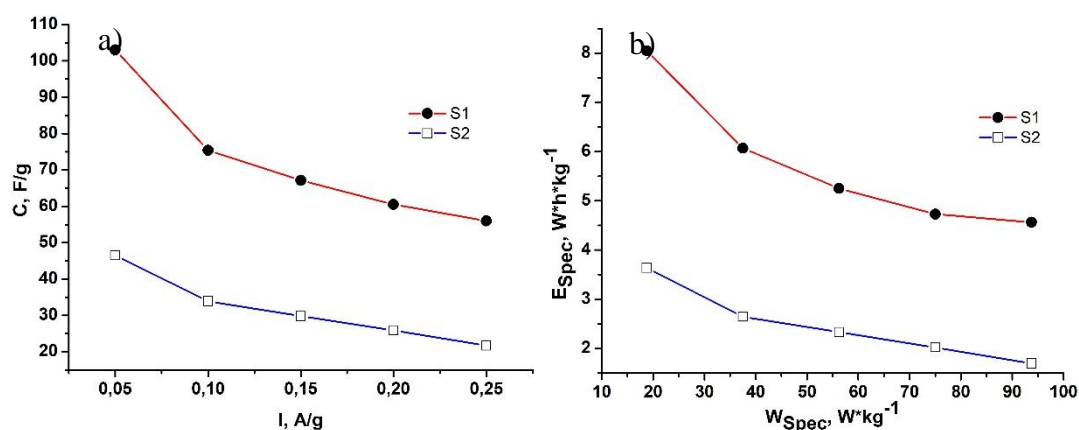


Рис. 13. Залежність питомої ємності матеріалів S1 та S2 від густини струму (а) та графік Рагоне (б) для електродів на основі S1 та S2.

Питома енергія та питома потужність важливі для практичного використання матеріалів. Значення питомої енергії та середньої питомої потужності розраховуються за формулою:  $E_{spec} = C_{spec} U^2 / 2$  та  $W_{spec} = E_{spec} / t$ , де  $C$  – ємність, розрахована в результаті гальваностатичного дослідження,  $U$  – діапазон потенціалів, в яких проводилося дослідження,  $t$  – час розряду. Матеріал S1 має вищі значення питомої енергії, ніж матеріал S2. Максимальна питома енергія для матеріалу S2 становить близько 8 Вт год/кг при значенні питомої потужності, рівному 20 Вт/кг

становили:  $E_{dc} = 0,55$  eВ,  $E_{p1} = 0,51$  eВ,  $E_{p2} = 0,16$  eВ та  $E_{dc} = 0,22$  eВ,  $E_{p1} = 0,21$  eВ,  $E_{p2} = 0,1$  eВ для  $\beta$ -FeOOH та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> відповідно. Більше того, в якості електродних матеріалів використовували  $\beta$ -FeOOH та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> матеріали. Питома ємність для  $\beta$ -FeOOH дорівнює 80 Ф/г при значенні швидкості сканування 1 мВ/с, тоді як питома ємність для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> становить 32 Ф/г.

## Висновки

Ультрадисперсні  $\beta$ -FeOOH та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> отримували методом осадження. Досліджено температурні залежності електропровідності матеріалів  $\beta$ -FeOOH та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Виявлено, що частотні залежності електропровідності демонструють суперлінійну поведінку. Встановлено, що значення енергій активації для постійної провідності, частоти переходу для JPL та частоти переходу для SPL

**Мохнацька Л.В.** - аспірант кафедри матеріалознавства та новітніх технологій;  
**Коцюбинський В.О.** - професор, д.ф.-м.н.;  
**Бойчук В.М.** - професор, д.ф.-м.н.;  
**Мохнацький М.Л.** - аспірант кафедри матеріалознавства та новітніх технологій;  
**Бандура Х.В.** - к.ф.-м.н, асистент кафедри медичної інформатики, медичної та біологічної фізики;  
**Качмар А.І.** - к.ф.-м.н., кафедри матеріалознавства та новітніх технологій;  
**Годлевська М.А.** - аспірант кафедри матеріалознавства та новітніх технологій;  
**Бачук В.В.** - к.ф.-м.н., асистент кафедри.

- [1] B.E. Conway, Electrochemical Super capacitor and Technological Applications. (Kluwer-Plenum Press, New York, 1999).
- [2] A.J. Burke, Power Sources 91, 37 (2000) (doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00485-7).
- [3] L.V. Mokhnatska, V.O. Kotsyubynsky, A. Hrubyak, S.V. Fedorchenko, S.I. Vorobiov, Journal of Nano-and Electronic Physics 10(3), 03029 (2018) (10.21272/jnep.10(3).03029).
- [4] X. Rao, X. Su, C. Yang, J. Wang, X. Zhen, D. Ling, Cryst. Eng. Comm. 15(36), 7250 (2013) (doi.org/10.1039/C3CE40430G).
- [5] D.N. Bakoyannakis, E.A. Deliyanni, A.I. Zouboulis, K.A. Matis, L. Nalbandian, T. Kehagias, Microporous and Mesoporous Materials 59(1), 35 (2003) (doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00274-9).
- [6] Y.X. Chen, L.H. He, P.J. Shang, Q.L. Tang, Z.Q. Liu, H. Liu, L.P Zhou, Journal of Materials Science and Technology 27(1), 41 (2011).
- [7] H. Hosseinpour, A. Sadeghi, Morisako, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 316(2), e283 (2007) (doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.02.119).
- [8] I.I. Popov, R.R. Nigmatullin, A.A. Khamzin, I.V. Lounev, Journal of Physics: Conference Series 394, 12 (2012) (doi: 10.1063/1.4764343).
- [9] J.R. Macdonald, Solid State Ionics 133(1-2), 79 (2000) (doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00737-2).
- [10] J.C. Dyre, T.B. Schroder, Rev. Mod. Phys. 72(3), 873 (2000) (doi.org/10.1103/RevModPhys.72.873).



- [11] . S.K. Mandal, S. Singh, P. Dey, J.N. Roy, P.R Mandal, T.K. Nath, *Philosophical Magazine* 97(19), 1628 (2017) (doi.org/10.1080/14786435.2017.1312021),
- [12] D.P. Singh, K. Shahi, K. Kar. Kamal, *Solid State Ionics* 287, 89 (2016) (doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.048).
- [13] A.K. Jonscher, *Nature* 267, 673 (1977).
- [14] J. Dieckhöfer, O. Kanert, R. Kuchler, A. Volmari, *Phys. Rev. B* 55, 14836 (1997) (doi.org/10.1103/PhysRevB.55.14836).
- [15] P. Almond, G. K. Duncan, A. R. West, *Solid State Ionics*, 8, 159-164 (1983) (doi.org/10.1016/0167-2738(83)90079-6).
- [16] A. Radoń, D. Łukowicz, M. Kremzer, J. Mikuła, P. Włodarczyk, *Materials* 11(5), 735 (2018) (doi.org/10.3390/ma11050735).
- [17] M. Sertkol, Y. Köseoglu, A. Baykal, J. Magn, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322(7), 866 (2010) ( doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.11.018).
- [18] J.P. Tiwari, K. Shahi, *Philosophical Magazine* 87(29), 4475 (2007) (doi.org/10.1080/14786430701551913).
- [19] R. Cheruku, G. Govindaraj, V. Lakshmi, *Materials Chemistry and Physics* 146(3), 389 (2014) (doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.03.043).
- [20] S. Nowick, B. SLim, A.V. Vaysleyb, A.S. Nowick *Solids* 172-174(2), 1243 (1994).
- [21] D.P. Singh, K. Shahi, K. Kar. Kamal, *Solid State Ionics* 287, 89 (2016) (doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.048).
- [22] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses*, (John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, 2nd edition, 2003).
- [23] J.K. Leland, A.J. Bard, *Journal of Physical Chemistry* 91(19), 5076 (1987) (doi.org/10.1021/j100303a039).
- [24] B.B. Li, Y.Q. Liang , X.J. Yang , Z.D. Cui, S.Z. Qiao, S.L. Zhu, K. Yin, *Nanoscale* 7(40), 16704 (2015) (doi.org/10.1039/C5NR04666A).

L.V. Mokhnatska<sup>1</sup>, V.O. Kotsubynsky<sup>1</sup>, V.M. Boychuk<sup>1</sup>, M.L. Mokhnatskyi<sup>1</sup>,  
Kh.V. Bandura<sup>2</sup>, A.I. Kachmar<sup>1</sup>, M.A. Hodlevska<sup>1</sup>, V.V. Bachuk<sup>3</sup>

## Ultrafine $\beta$ -FeOOH and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtained by precipitation method: comparative study of electrical and electrochemical properties

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, e-mail: [liliamokhnatska@gmail.com](mailto:liliamokhnatska@gmail.com)

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National Medical University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, [banduracristina@gmail.com](mailto:banduracristina@gmail.com)

<sup>3</sup>Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ivano-Frankivsk, Ukraine

In this work, ultrafine powders of  $\beta$ -FeOOH and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (specific surface area values are 101 and 135 m<sup>2</sup>/g, respectively) have been obtained by precipitation method. Frequency dependences of electrical conductivity was analyzed in the temperature range of 20 - 150 °C. It has been found that the both materials show a superlinear behavior of the frequency dependent electrical conductivity. The values of activation energies for direct current conductivity, cross-over frequency for the electrical conductivity described by Jonscher power law and the superlinear law are 0.55, 0.51 and 0.16 eV for  $\beta$ -FeOOH and 0.22, 0.21 and 0.1 eV for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectively. According to cyclic voltammetry (scan rate in the range of 1-50 mV/s)  $\beta$ -FeOOH material shows a specific capacitance up to 80 F/g, while the one for the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> material is about 32 F/g. Galvanostatic cycling measurements have been done for discharge currents of 0.05 - 0.25 A/g. The specific energy and power of about 8 W h/kg and 20 W/kg were achieved for the  $\beta$ -FeOOH material when Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> material demonstrate the specific power only up to 3.5 W/kg.

**Keywords:** iron oxides, super-linear dependence, electrode material, supercapacitor, impedance spectroscopy, electrical conductivity, cyclic voltammetry, specific capacitance.