

УДК 541.136

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ ЖЕЛЕЗА В СИСТЕМЕ ЛИТИЕВОГО АККУМУЛЯТОРА С ЭЛЕКТРОЛИТОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Р. Д. Апостолова, О. В. Коломоец, Е. М. Шембель

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепрпетровск, Украина

Поступила в редакцию 07.07.08 г.

После переработки 19.09.08 г.

Разрядная емкость синтезированных авторами электролитических сульфидов железа со структурой Fe_3S_4 , FeS в макетах литиевого аккумулятора с гелевыми электролитами на основе поливинилхлорида, солей LiClO_4 , LiCF_3SO_3 или $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ и пластификатора пропиленкарбоната (ПК) составляет 240–300 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при циклировании в интервале 2.8–1.1 В, что подобно достигнутому в жидкофазном электролите ПК (LiClO_4).

Discharge capacity of the synthesized by the authors electrolytic iron sulfides with the structure of Fe_3S_4 , FeS in the models of lithium power sources with the gel electrolytes based on polyvinylchloride, lithium salts of LiClO_4 , LiCF_3SO_3 or $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ and propylene carbonate (PC) plasticizer is 240–300 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at cycling within the 2.8–1.1V range that is similar to the values reached in liquid-phase PC (LiClO_4) electrolyte.

ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды переходных металлов ($\text{Me}=\text{Co}$, Ni , Cu) в последнее время стали объектами повышенного внимания в исследованиях электродных материалов для литиевых и литий-ионных аккумуляторов [1–3]. Среди Me -сульфидов выделяется дисульфид железа (FeS_2), привлекая высокой удельной энергией ($1270 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$), сравнительно низкой стоимостью и малой токсичностью. Природный и синтетический пирит FeS_2 широко исследован и используется как катодный материал в первичных литиевых ХИТ. Он обладает высокой обратимостью и превосходными характеристиками в литиевых аккумуляторах при 400–450 °С ($200 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$) [4]. Много усилий сосредоточено на повышении обратимости пирита в полимерных среднетемпературных (55–140 °С) литиевых аккумуляторах [5]. Обратимость его при комнатной температуре ограничена [6, 7].

Процесс электрохимического взаимодействия пирита с литием при комнатной температуре, в отличие от высокотемпературного процесса, недостаточно понятен. Общеизвестным является образование конечных продуктов реакции Fe и Li_2S , которое происходит в несколько этапов. Взгляды исследователей на механизм промежуточных этапов расходятся. Установлено, что во многом ход реакции зависит от размера частиц пирита. В нанометрическом материале возрастает роль гетерогенных процессов, происходящих на поверхности материала и зависящих от состава электролита. Поэтому состав электролита — важнейший фактор эффективности электрохимического преобразования пирита.

Показана возможность циклирования при комнатной температуре сульфидов железа, синтезированных электролитически. Электролитические суль-

фиды железа в числе ряда сульфидов переходных металлов ($\text{Me} = \text{Mo}$, Co , Ni , Fe [8–11]) успешно апробированы в макетах литиевых аккумуляторов. Компактный электролитический осадок сульфида или оксида металла на электропроводной подложке представляет двухсторонний интерес — как перспективный электрод для тонкослойных литиевых и литий-ионных аккумуляторов, а также как подходящий объект для исследования механизмов электродной реакции [12, 13]. Получена разрядная емкость электролитических сульфидов железа в тонких слоях массой 1.0–7.5 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ при гальваностатическом циклировании в электролите ПК (пропиленкарбонат), ДМЭ (диметоксиэтан), 1M LiClO_4 , равная 200–320 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на протяжении 40–50 циклов в зависимости от фазового состава исходного сульфида [8].

Для эффективной циклируемости электролитических сульфидных соединений железа актуальное значение, как и для пирита, имеет выбор оптимального электролита в литиевом ХИТ. Одной из причин снижения разрядной емкости в электролитных системах с растворителями ПК, ДМЭ является сильная сольватация иона Li^+ молекулами растворителя. Показано, что эффективность циклирования системы FeS_2/Li^+ при комнатной температуре можно повысить, используя гелевые полимерные электролиты (ПЭ) [14].

Электролиты на основе поливинилхлорида (ПВХ) с ионным переносом заряда характеризуются проводимостью 10^{-4} – $10^{-3} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ и электрохимической стабильностью в интервале 0–4.5 В относительно лития [15]. В гелевых электролитах с ПВХ-матрицей использовали различные литиевые соли, а также растворители в качестве пластификаторов [15–17].

В силу повышенной безопасности, связанной с утечкой электролита, гелевые полимерные электролиты для тонкослойных литиевых ХИТ предпочтительнее жидкофазных. В данной работе электролитические сульфиды железа исследовали при комнатной температуре в макетах литиевого аккумулятора с гелевыми электролитами на основе ПВХ.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сульфиды железа с условным обозначением ($e\text{-Fe}_x\text{S}_y$) получали электролитически из водных растворов сульфата железа (II) в присутствии тиосульфат-ионов на подложке из алюминиевой фольги в соответствии с технологией, изложенной в [9].

Для приготовления ПЭ использовали следующие реактивы: 1) ПВХ марки С-7059М (ПО Химпром, Украина), который подвергали дополнительной очистке; 2) LiClO_4 (Иодобром, Украина); 3) LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (Aldrich Research Chemicals, Inc., США); 4) ПК (Ангарский завод химреактивов, Россия); 5) Тетрагидрофуран (ТГФ Merck, Германия); 6) 1,3-диоксолан (ДОЛ Acros organics, Бельгия).

Гелевый электролит готовили методом полива в следующей последовательности. Навеску полимера растворяли в заданном количестве растворителя ТГФ, затем вводили навеску литиевой соли. После ее растворения добавляли пластификатор (ПК). Массовое отношение ПВХ к 0.5 М раствору соли составляет 1.0 : 5.5. Полученный прозрачный раствор выливали непосредственно на исследуемый электрод. Сушку осуществляли сначала в атмосфере аргона в течение 24 ч и затем в вакууме при 40°C. Толщина пленки ПЭ 50–100 мкм.

Морфологию и рельеф поверхности осадков исследовали в атомно-силовом микроскопе (АСМ) Nanoscop 111-a Dimention 3000 (Digital Instruments), а также с помощью профилометра Dektak 3030 (Германия).

Фазовый состав осадков определяли по рентгеновским дифрактограммам, полученным на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием монокристалла LiF в качестве монохроматора (CoK_α -излучение).

Электрохимические характеристики $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ исследовали в макете литиевого ХИТ 2325 с гелевым электролитом при комнатной температуре. В качестве анодов использовали пластины лития избыточной массы с расчетной толщиной, обеспечивающей удовлетворительный контакт пленки полимерного электролита с поверхностью лития. Сборку макетов проводили в атмосфере сухого аргона в перчаточном боксе. Гальваностатическое циклирование макетов

осуществляли в интервале напряжения 2.8–1.1 В на испытательном стенде с программным обеспечением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рельефный профиль электролитического железосульфидного осадка, полученного на алюминиевой фольге с предварительным травлением, записанный с помощью профилометра, изображен на рис. 1. Осадки представляют собой компактные образования темно-серого, черного цветов. По изображениям поверхности осадков в АСМ определено, что они состоят из зерен размером 200–300 нм. По данным секционного анализа установлена шероховатость поверхности осадка: $Ra = 40.645$ нм, $Rz = 126.98$ нм.

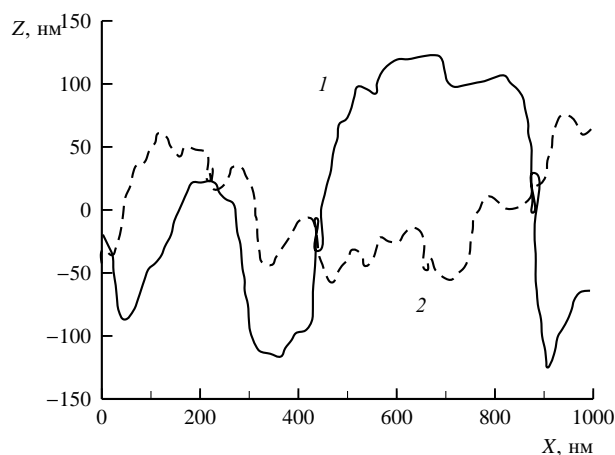


Рис. 1. Профилограмма осадка $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ массой $3.7 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$: 1 — профиль рельефа осадка, 2 — профиль рельефа подложки

Фазовый состав сульфидов железа в электролитических осадках зависит от технологических параметров синтеза и последующей сушки продуктов электролиза [8]. Одна из электролитических железосульфидных композиций, полученная из «горячего» электролита (60°C) и представляющая собой смесь сульфидов Fe_3S_4 и FeS кристаллической модификации (рис. 2), исследована в гальваностатическом разрядно-зарядном процессе в макетах литиевого аккумулятора с полимерными электролитами, основанными на ПВХ-матрице с ПК-пластификатором. (Результаты исследований будут приведены ниже).

Разрядная емкость электролитического сульфида железа зависит от его массы, снижаясь с превышением массы 8–10 $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$. Поэтому сравнение разрядных характеристик $e\text{-Fe}_3\text{S}_4$, FeS в ПЭ различного состава проводили на электродах с активной массой, не превышающей 2–4 $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$.

Сравнительные разрядно-зарядные кривые макетов, изготовленных в соответствии с полимерной технологией, и жидкофазных макетов $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{ПК}$, LiClO_4/Li приведены на рис. 3.

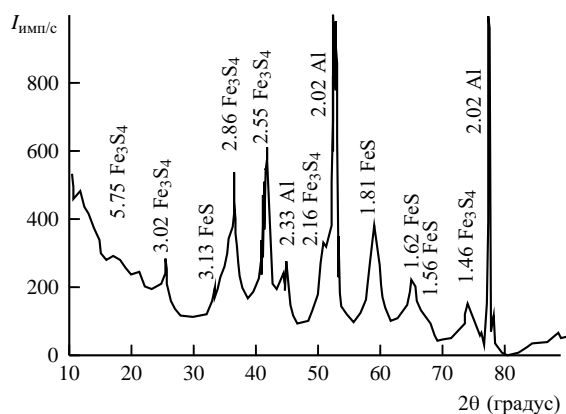


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма осадка $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$, полученного из горячего (60°C) электролита на Al и высушенного при 180°C (3 ч)

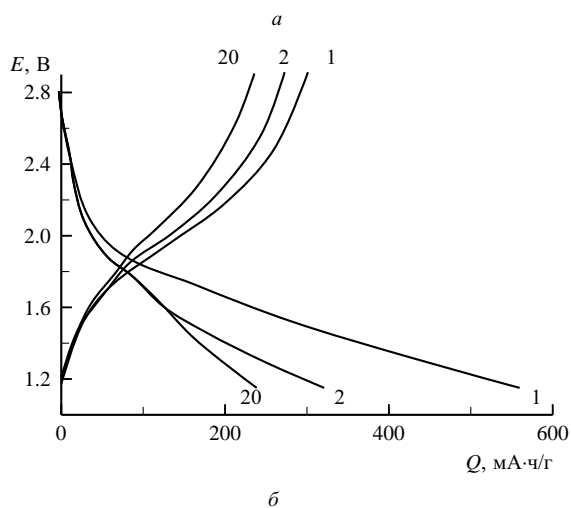
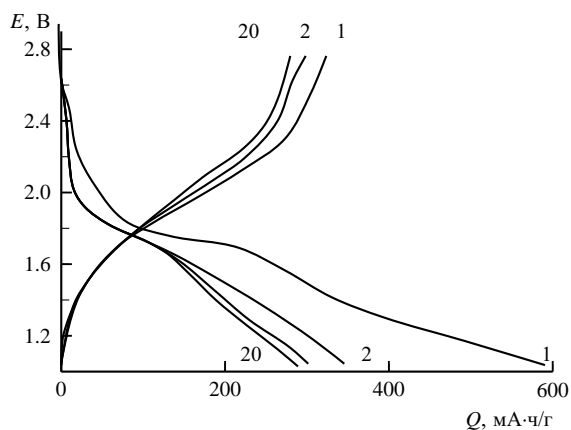
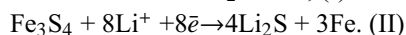
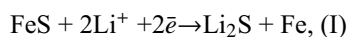


Рис. 3. Разрядно-зарядные кривые макетов на основе электролитического сульфида $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ массой $1.9 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ с электролитами: а – ПК, LiClO_4 , б – ПК, ПВХ, LiClO_4 . $i_{\text{разр}} = i_{\text{заряд}} = 30 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$. 1, 2, 20 – номера циклов

Теоретическая удельная емкость для реакций взаимодействия $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ с литием (I, II) составляет 610 и $725 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно:



Фактическая разрядная емкость макетов ниже теоретической. Разница в значениях разрядной емкости первого и последующих циклов довольно существенная и может составлять 50%. Некоторое превышение разрядной емкости жидкофазной системы над таковой полимерной системы показано на рис. 3.

На рис. 4, а, б данные циклического разрядно-зарядного процесса $e\text{-Fe}_3\text{S}_4$, FeS в макетах литиевого ХИТ приведены для случаев использования в ПЭ литиевых солей LiCF_3SO_3 и $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$.

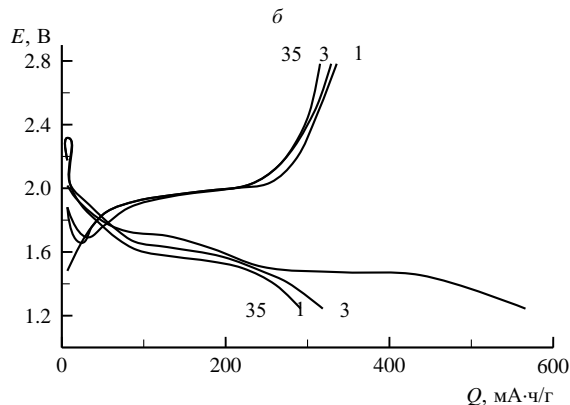
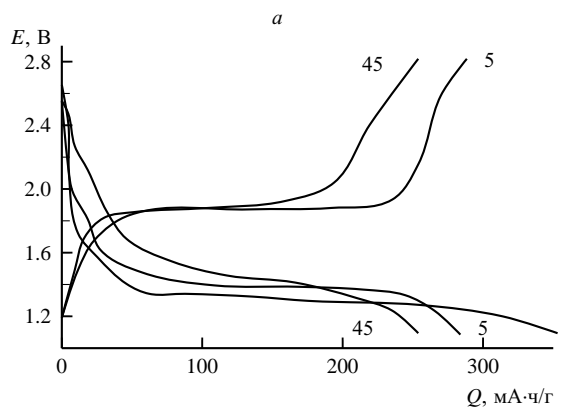
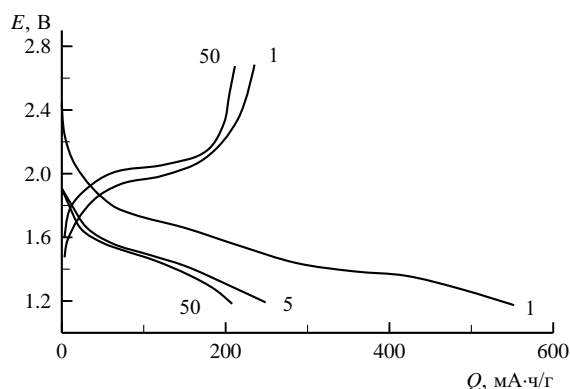


Рис. 4. Разрядно-зарядные кривые макетов на основе электролитического сульфида $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ массой: а – $2.0 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ с электролитом ПВХ, ПК, $0.5 \text{ M LiCF}_3\text{SO}_3$, б – $1.8 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ с электролитом ПВХ, ПК, $0.5 \text{ M LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$; в – $1.8 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ с электролитом ПВХ, ПК, ДОЛ, $0.5 \text{ M LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. $i_{\text{разр}} = i_{\text{заряд}} = 30 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$. Номера циклов указаны на кривых

Исходя из фактов улучшения электрохимических характеристик электродных материалов в электролитах из смешанных растворителей по сравнению с полученными в электролитах с одним растворителем [18], разрядно-зарядные характеристики электролитического сульфида железа исследовали в ПЭ на основе двух растворителей — ПК+ДОЛ (см. рис. 4, в).

Сравнительные данные разрядной емкости первого (Q_1 , $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), второго (Q_2 , % от Q_1), 20-го циклов (Q_{20} , $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) макетов с использованными полимерными и жидкофазным электролитами приведены в таблице.

Сравнительные разрядные характеристики макетов $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{Li}$ в зависимости от состава электролита

Электролит	Q_1 , $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$	Q_2 , %	Q_{20} , $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$
ПК, LiClO_4 — жидкофазный	600	60	300
ПВХ, ПК, LiClO_4	550	56	250
ПВХ, ПК, LiCF_3SO_3	550	53	240
ПВХ, ПК, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	355	84	260
ПВХ, ПК, ДОЛ, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	580	66	305

Исследования характеристик разрядно-зарядных кривых макетов литиевых аккумуляторных систем на основе электролитических сульфидов железа Fe_3S_4 , FeS с полимерным (с ПВХ-матрицей) и жидкофазными электролитами показали, что использование полимерной технологии не приводит к улучшению разрядных характеристик системы $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{Li}$. Мало того, в ряде случаев (в частности, при использовании одного растворителя) характеристики снижаются. Использование смешанного растворителя ПК+ДОЛ в полимерном электролите способствует некоторому повышению обратимой разрядной емкости. В макетах с полимерным электролитом лучшей литиевой солью из использованных в данной работе можно считать $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, обеспечивающую незначитель-

ную разницу разрядной емкости электролитического сульфида железа между первым и последующими циклами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Tarascon J.-M. // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149. P. 1212.
2. Yan J.M., Huang H.Z., Zhang J., Liu Z.J., Yang Y. // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 146. P. 264.
3. Han S.-C., Kim H.-S., Song M.-S., Lee P. S., Lee J.-Y., Ahn H.-J. // *J. Alloys and Compounds*. 2003. Vol. 349. P. 290.
4. Tomczuk Z., Tani B., Otto N.C., Roche M.F., Vissers D.R. // *J. Electrochem. Soc.* 1982. Vol. 129. P. 925.
5. Strauss E., Golodnitsky D., Peled E. // *Electrochim. Acta*. 2000. Vol. 45. P. 1519.
6. Апостолова Р. Д., Шембель Е. М. // *Журн. прикл. химии*. 1995. Т. 68. С. 1483.
7. Банник Н. Г., Недужко Л. И., Шембель Е. М. // *Вопросы химии и химической технологии*. 2005. №3. С. 152.
8. Шембель Е., Апостолова Р., Нагурный В., Баскевич А., Литвин П. // *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 821.
9. Шембель Е. М., Апостолова Р. Д., Тысячный В. П., Курсапова И. В. // *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 1465.
10. Apostolova R., Shembel E., Talyosef I., Grinblat J., Genish I., Markovsky B., Aurbach D. // *Abstr. 8th Advanced Batteries and Accumulators*. ABA-2007. Brno, 2007. P. 23.
11. Apostolova R., Maksjuta I., Shembel E., Markovsky B., Aurbach D. // *Abstr. Russia-Japan Seminar on Advanced Materials and Processing*. Novosibirsk, 2007. P. 97.
12. Tsyachny V.P., Shembel E.M., Apostolova R.D., Nagyrny V.M., Kylyvnyk K.Ye. // *J. Solid State Electrochem.* 2003. Vol. 8 P. 20.
13. Tsyachny V.P., Shembel E.M., Apostolova R.D., Nagyrny V.M., Kylyvnyk K.Ye., Eskova N.I. // *Solid State Ionics*. 2004. Vol. 169. P. 135.
14. Shembel E.M., Chervakov O.V., Novak P., Neduzhko L.I., Reiser D.E., Meshri D., Polischuk Yu.V., Ribalka A.G. // *Abstr. 6th Intern. Symposium Systems with Fast Ionic Transport*. Cracow (Poland). 2001. P. IV-01.
15. Zhu W., Xie S.F., Zhang S.T., Huang Z.Q. // *Fall Meeting*. San Antonio, Texas, 1966. P. 101.
16. Alamagir M., Abraham K.M. // *J. Power Sources*. 1995. Vol. 54-1. P. 40.
17. Pistoia G., Antonini A., Wang G. // *J. Power Sources*. 1996. Vol. 58-2. P. 139.
18. Aurbach D., Talyosef Y., Markovsky B., Markevich E., Zinigrad E., Asraf L., Granaraj J. S., Kim H.-J. // *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 50. P. 247.