

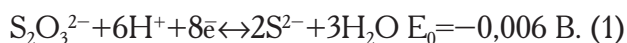
ВПЛИВ ПЕРЕМІШУВАННЯ ЕЛЕКТРОЛІТУ ПРИ СИНТЕЗІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ СУЛЬФІДНИХ СПОЛУК НІКЕЛЮ НА ЇХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ В МАКЕТНОМУ ЛІТІЄВОМУ АКУМУЛЯТОРІ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Перемішування електроліту при електролітичному синтезі сульфідів нікелю позитивно впливає на їх розрядні характеристики в макетному літійовому акумуляторі. Позитивний вплив визначається в стабілізації розрядно-зарядного процесу сульфідного матеріалу, а також підвищенні розрядної ємності при циклуванні його в макетному акумуляторі. Негативним фактором перемішування електроліту є зниження швидкості осадження сульфідного матеріалу в електролітичному синтезі.

В попередніх наших дослідженнях електролітичних сульфідів перехідних металів (Me=Fe, Ni, Co та бі-Me-композицій) їх синтез відбувався в режимі стаціонарного електролізу без перемішування електроліту [1–5]. В наступному дослідженні визначено вплив перемішування електроліту на характеристики продуктів синтезу. Сульфідні нікелю, отримані в однакових умовах катодного осадження [1] за винятком умов наявності перемішування електроліту за допомогою магнітної мішалки та без такого, порівнювали в макеті літійового акумулятора в розрядно-зарядному циклуванні.

Перш за все було виявлено, що в однакових умовах електролізу – (при кімнатній температурі і щільності катодного струму 5 мА/см²), маса осаду сульфідного матеріалу на нержавіючій сталі при перемішуванні електроліту із складом, моль/л: NiSO₄ – (4,3–5,0)·10⁻², Na₂S₂O₃ – (2,5–3,0)·10⁻²; рН (3,5–4,2), була майже на порядок нижче, ніж без перемішування. Приріст маси без перемішування становив 2 мг/см²·год, тоді як з перемішуванням – 0,20–0,25 мг/см²·год. Ця різниця може бути обумовлена низкою причин. Для визначення головної з них слід виходити з механізму електролітичного синтезу метало-сульфідної сполуки. Її синтез відбувається в два етапи. На першому етапі в електрохімічному процесі утворюються сульфід-іони S²⁻ (1), що адсорбуються на поверхні катода:



В подальшому наслідком хімічної взаємодії

адсорбованих на катоді сульфід-іонів з іонами металу Me²⁺ прикатодного шару електроліту стає осад метало-сульфідної сполуки (2):



Головною з причин впливу перемішування електроліту на приріст маси при синтезі метало-сульфідної сполуки можна вважати утворення в прикатодному шарі дефіциту електрохімічно утворених іонів S²⁻, що вимиваються з нього та з адсорбованого на катоді шару під час перемішування. Виникнення дефіциту іонів S²⁻ в прикатодному шарі та на катоді визначає результат хімічної стадії синтезу сульфідних сполук за реакцією (2).

Оскільки електрохімічні характеристики електролітичних метало-сульфідів залежать від їх маси в осаді, для встановлення впливу перемішування електроліту на електрохімічні характеристики продуктів синтезу отримано сульфідні сполуки однакової маси 0,2–0,3 мг/см² в умовах без перемішування та при наявності такого. Визначено електрохімічні характеристики отриманих сульфідів нікелю в макетному літійовому акумуляторі з електролітом ЕК (етиленкарбонат, Merck), ДМК (диметилкарбонат, Merck), 1 М LiClO₄ (Йодобром) при i=0,05 мА/см². Для сульфідних сполук, осаджених з електроліту без перемішування, вони показані на рис. 1. Розрядно-зарядні криві макета на основі сульфиду нікелю відображає рис. 1, а для 3, 8, 15-го циклів. Фрагмент кривих диференційної ємності, що характеризує основний процес перетворення сульфідної сполуки, отриманий з

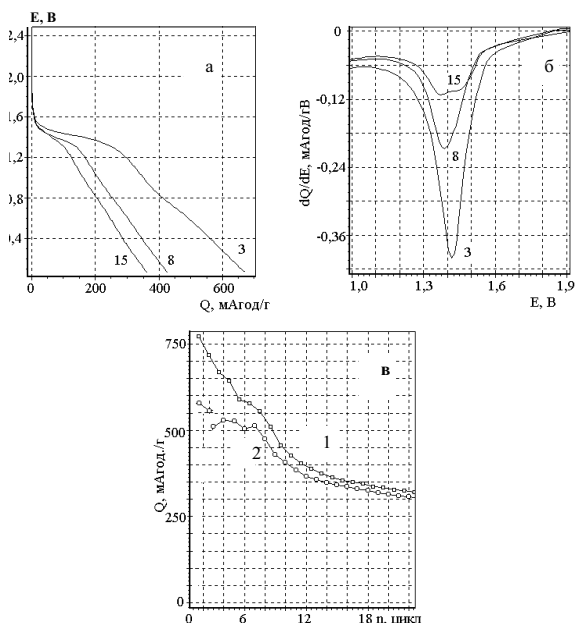


Рис. 1. Електрохімічні характеристики сульфиду нікелю, отриманого без перемішування електроліту, в модельному літєвому акумуляторі: а — розрядно-зарядні криві для 3, 8, 15-го циклів; б — криві диференційної ємності; в — розрядна (крива 1) та зарядна (крива 2) ємності в залежності від номера циклу

рис. 1,а, надано на рис. 1,б. На рис. 1,в показана зміна розрядної та зарядної ємностей при циклуванні означеного сульфиду в модельному літєвому акумуляторі в залежності від номера циклу. Відповідні криві сульфиду нікелю, синтезованого в умовах перемішування електроліту, показано на рис. 2.

При аналізі отриманих кривих виявлено такі розбіжності. Розрядно-зарядний профіль сульфиду нікелю, синтезованого без перемішування електроліту (рис. 1,а), відрізняється від такого осащеного з перемішуванням (рис. 2,а) значеннями розрядної ємності, нахилом кривих. Розрядна ємність сульфиду, отриманого з перемішуванням електроліту, при циклуванні в макеті падає менше (рис. 2,в), ніж синтезованого без перемішування (рис. 1,в). Стабілізація ємності на високому рівні для сульфідної сполуки, отриманої з перемішуванням електроліту, відбувається вже на 10-му циклі, тоді як у випадку синтезу сульфиду без перемішування на 20-му циклі ще триває падіння розрядної ємності макету.

Продукти електролітичного синтезу відрізняються одне від одного в залежності від режиму перемішування. Про це свідчать криві диференційної ємності сульфідів нікелю (рис. 1,б та рис. 2,б), отриманих без перемішування та з перемішуванням електроліту відповідно. Без перемішування електроліту синтезовано сульфід, що активний при потенціалі близько 1,40–1,45 В. Коли синтез триває при перемішуванні, в катодному процесі синтезованого сульфиду при взаємодії з літєм спосте-

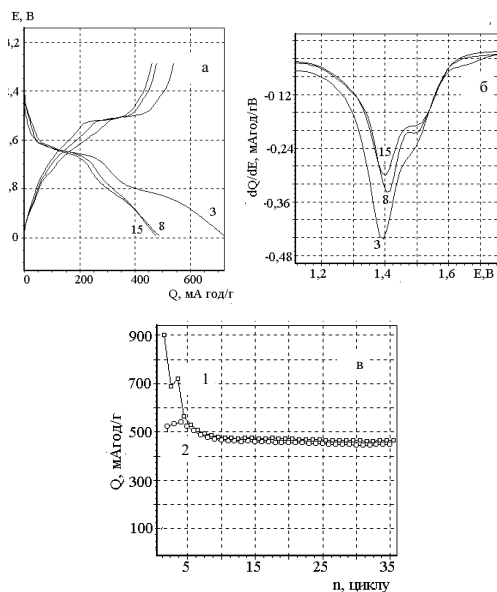


Рис. 2. Електрохімічні характеристики сульфиду нікелю, отриманого з перемішуванням електроліту, в модельному літєвому акумуляторі: а — розрядно-зарядні криві для 3, 8, 15-го циклів; б — криві диференційної ємності; в — розрядна (крива 1) та зарядна (крива 2) ємності в залежності від номера циклу

рігаються два піки активності (1,40–1,45 та 1,50–1,60 В) на відміну від випадку синтезу без перемішування, коли катодний процес в макеті акумулятору відбувається з одним піком. При циклуванні в останньому випадку утворюється додатковий продукт, катодне перетворення якого триває при потенціалі 1,50 В приблизно на 15-му циклі.

За даними рентгенофазового аналізу в електролітичному синтезі сульфідів перехідних металів (Me) на катоді осаджуються нестехіометричні метало-сульфіди із складом Me_xS_y , в ряду яких переважають сульфідні сполуки з структурою MeS та Me_3S_4 [1]. Із підвищенням сульфідності сполук в тонкошарових електродах розрядна напруга літєвих макетних акумуляторів на їх основі зростає. Згідно з отриманими експериментальними результатами при перемішуванні електроліту поряд із сульфідом з меншою сульфідністю (NiS), що відповідає розрядній напрузі акумулятора ($E_1=1,40-1,45$ В), утворюється також сполука з підвищеною сульфідністю (нестехіометричний Ni_3S_4 , $E_2=1,50-1,55$ В). Тобто перемішування електроліту при осадженні метало-сульфідів сприяє підвищенню сірки у складі осаду, що підвищує енергетичні характеристики акумулятора на його основі.

В підсумку даного дослідження визначається позитивний вплив перемішування електроліту на стабілізацію розрядно-зарядного процесу сульфідного матеріалу при циклуванні його в макетному акумуляторі, а також на енергетичні характеристики останнього. Гістерезис розрядно-зарядних кривих, що значний для випадку осадження сульфідів нікелю в електроліті без перемішування (рис. 1,в),

майже відсутній при осадженні їх в електроліті з перемішуванням (рис. 2,в). В протилежність означеним позитивним ефектам перемішування електроліту негативним фактором стає зниження швидкості осадження сульфідного матеріалу в електролітичному синтезі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Нагірний В.М., Апостолова Р.Д., Шембель О.М.* Синтез і електрохімічні характеристики електролітичних метал-оксидних та метал-сульфідних матеріалів для літєвих акумуляторних систем. — Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2008. — 246 с.

2. *Апостолова Р.Д., Тысячный В.П., Шембель Е.М.* Электролитические бинарные сульфиды кобальта и никеля в электродах макетов литиевых и литий-ионных низкотемпе-

ратурных аккумуляторов // Электрохимия. — 2010. — Т.46. — № 1. — С.105-111.

3. *Электролитические* сульфиды Fe, Co, Ni в макетном литиевом аккумуляторе на основе алкилкарбонатных электролитов с солью LiBOB и LiClO₄ / Апостолова Р.Д., Коломоец О.В., Шембель Е.М., Присяжный В.Д., Глоба Н.И., Диамант В.А. // Доповіді НАН України. — 2011. — № 7. — С.127-133.

4. *Апостолова Р.Д., Коломоец О.В., Шембель Е.М.* Электролитические композиты сульфидов железа с графитом в макетном литиевом аккумуляторе // Журн. прикл. химии. — 2011. — Т.84. — № 4 — С.571-577.

5. *Apostolova R.D., Kolomojets O.V., Shembel E.M.* Optimization of iron sulfides in electrolytic composites with graphites for lithium-ion batteries // Surface Engineer. and Appl. Electrochem. — 2011. — Vol.47. — № 5. — С.465-470.

Надійшла до редакції 21.11.2011