

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ СУЛЬФІДІВ FeCoS_x, FeS_x ТА ЇХ КОМПЗИТИВ ІЗ ГРАФІТОМ В РЕАКЦІЇ З ЛІТІЄМ ЗА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПІЇ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ІМПЕДАНСУ

ДВУЗ Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпропетровськ

Імпедансні дослідження деградації при циклуванні в макетному літійовому акумуляторі електролітичних сульфідних сполук (FeCoS_x, FeS_x та їх електролітично графітизованих аналогів) виявили ключову роль поверхневої твердофазної полімерної плівки, що утворюється при взаємодії активного матеріалу з алкіл карбонатним електролітом. Подальше циклування відмитого від плівки, осушеного сульфідного електроду підвищує його ресурс і свідчить про працездатність активного сульфідного матеріалу після вимивання плівки.

Більшість значних наукових результатів в електрохімії отримано з використанням спектроскопії електрохімічного імпедансу, що приводить до встановлення кінетичних та ін. характеристик явища в термінах швидкості процесу (масоперенесення, електрохімічної або хімічної реакції). Імпеданс частенько надають на комплексній площині в форматі Найквіста (в координатах активної та реактивної часток імпедансу), де кожне значення відповідає визначеній частоті. Формат Найквіста дозволяє судити про можливі механізми електродного процесу. В дослідженнях електролітичних сульфідів перехідних металів (Me), синтезованих авторами, неодноразово було застосовано метод спектроскопії електрохімічного імпедансу [1–4]. Дана робота в продовження цих досліджень спрямована на визначення за методом електрохімічного імпедансу причин деградації електролітичних Ме-сульфідів при циклуванні в макетних літійових акумуляторах.

Методи дослідження

Бінарні Fe,Co-сульфіди та монофазні сульфіди заліза отримували на катоді з нержавіючої сталі із розчину, моль/л: MeSO₄ – (4,3–5,0)·10⁻², Na₂S₂O₃ – (2,5–3,0)·10⁻²; лаурилсульфат, г/л – 0,1; при кімнатній температурі; рН (3,5–4,2); $i_{катод} = 2-3 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$. Оптимальне співвідношення Co:Fe=1,0:3,5. При графітизації сульфідних сполук в електроліт додавали 2 г/л природного графіту марки ЕУЗ-М (ГОСТ 10274-79).

Електрохімічні характеристики метало-сульфідних електродів досліджували в макеті дисково-го ХДС 2325 з літійовим протиелектродом, а та-

кож в триелектродній комірці з літійовим допоміжним електродом та Li/Li⁺-електродом порівняння при кімнатній температурі. В макеті, наповненому електролітом 1:1 (об'єм.) етиленкарбонат:діметилкарбонат (ЕК:ДМК, Merck, Німеччина), 1 М LiClO₄ (Йодобром, Україна), склад води, визначений за методом К. Фішера, не перевищує 0,005%.

Гальваностатичне циклування макетів проводили на іспитовому стенді з програмним забезпеченням. Для імпедансних досліджень використовували аналітичний радіометр VoltaLab PJZ 301. Вимір імпедансу здійснювали в квазі-рівноважних умовах залежно від ступеню літіювання (потенціалу електроду) сульфідного з'єднання. Пауза між виключенням розрядного струму макетного акумулятора й імпедансним виміром становила 0,5 год. Для виміру імпедансу накладався імпульс змінного струму напругою 5–10 мВ між робочим і допоміжним електродами. Відгук досліджуваної системи на імпульс розкладався на комплексній площині на активну й реактивну складову. Імпедансні дослідження метало-сульфідного електроду здійснювали в інтервалі частоти 100 кГц – (2–4) мГц.

Зміну опору макета (dE/di) при розряді в залежності від потенціалу (E, В) визначали диференціюванням розрядних кривих (E–t), отриманих при двох значеннях струму $i_1, i_2 \text{ (А/см}^2\text{)}$, де $dE=E_1-E_2$, $di=i_1-i_2$, t – час (с). Значення i_1, i_2 не перевищує 5–8 мкА/см².

Результати та їх обговорення

Аналіз деградації електролітичних сульфідів

FeCoS_x та їх графітізованих аналогів при циклуванні в реакції з літієм.

Годографи біметало-сульфідів (FeCoS_x-електродів) та композитів із графітом (FeCoS_x-Gr-електродів), отримані при їх взаємодії з літієм в першому розрядному процесі макетного літійового акумулятора, порівнювали в залежності від ступеня розряду. У складі FeCoS_x-електродів за даними рентгенофазового аналізу ідентифіковано сульфідні Co₉S₈, FeS.

Свіжоприготовані електроди з рівноважним потенціалом близьким до 3,0 В відносно Li/Li⁺-електрода в координатах Найквіста представляють декілька закривлені лінії (рис. 1, крива 1), низькочастотні складові яких Z^I та Z^{II} (f=4 мГц) мають високі значення (десятки кОм·см²). З нарощуванням ступеню літійування профіль годографів змінюється. В імпедансному спектрі в високо-, середньочастотній області з'являється дуга, що переходить через проміжну ділянку в пряму лінію (рис. 1, криві 2–6).

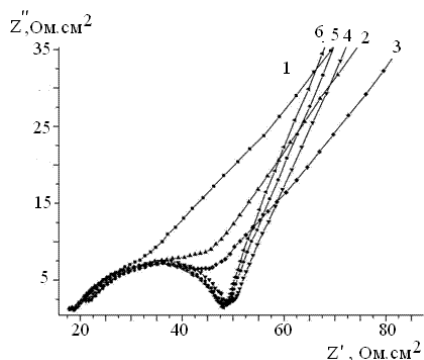


Рис. 1. Імпедансні спектри у високо-, середньочастотній області в залежності від потенціалу електрода. Цифри біля кривих – значення потенціалу електрода:

- 1 – 3,07 В; 2 – 1,76 В; 3 – 1,72 В; 4 – 1,55 В;
5 – 1,50 В; 6 – 1,47 В

Параметри спектрів біметало-сульфіду та його композиту з графітом при однаковому розрядному стані, значно різняться, як видно з (таблиця), де розрядний стан електрода відповідає потенціалу 1,5 В.

Порівняння параметрів імпедансних спектрів FeCoS_x, FeCoS_x-Gr-електродів при потенціалі 1,5 В

Параметр	Електрод FeCoS _x	Електрод FeCoS _x -Gr
R ₁ , Ом·см ²	51,3	25
Z ^I , Ом·см ²	107	204
Z ^{II} , Ом·см ²	134	592
f, Гц	400	1250

Примітка: R₁ – діаметр сплюснутої півсфери; Z^I – низькочастотна активна частка імпедансу (f=4 мГц); Z^{II} – низькочастотна реактивна частка імпедансу (f=4 мГц); f – частота змінного струму.

Означена різниця в параметрах спектрів зо-

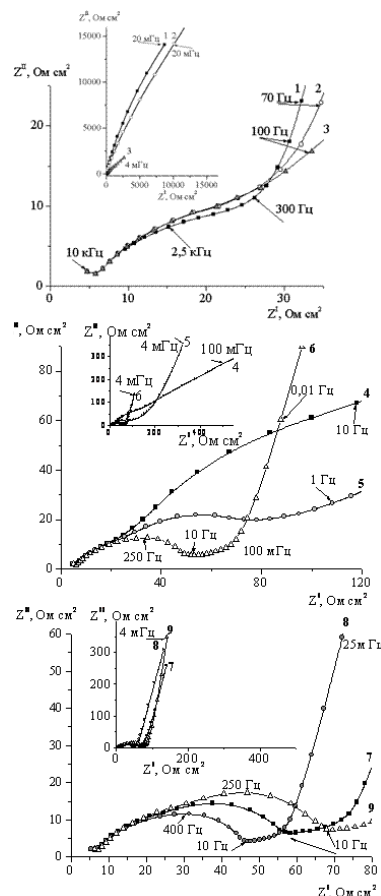


Рис. 2. Годографи електрода FeCoS_x в залежності від потенціалу для високо-, середньочастотної області. Вставка – повний спектр. Потенціали електрода для кривих 1–9: 1 – 2,77 В; 2 – 2,37 В; 3 – 2,00 В; 4 – 1,75 В; 5 – 1,69 В; 6 – 1,50 В; 7 – 1,33 В; 8 – 1,40 В; 9 – 1,30 В

бов'язана наявністю графіту у складі сульфідного матеріалу.

Еволюція імпедансних спектрів при розряді FeCoS_x-електродів (рис. 2, рис. 3) не повторює таку спектрів FeCoS_x-Gr-електродів (рис. 4, рис. 5).

Досліджувані системи дуже складні для аналізу імпедансних спектрів, оскільки безграфітний та графітовмісний біметало-сульфіди являють суміш двох сульфідів заліза та кобальту, які в свою чергу складаються з суміші фаз моносульфідів. Додаткові проблеми в визначенні механізмів електродного процесу постають в композиті з домішкою графіту. Останній може впливати на структуру сульфідних фаз, що формуються при розряді в реакції з літієм, і відрізнятися від кінцевих продуктів розряду, що утворюються у відсутності графіту. Проте для якісного оцінювання було виконано порівняння ефективного опору перенесення зарядів R_{ctef} (діаметра сплюснутої півсфери на годографах) через поверхню розподілу електрод/електроліт в залежності від потенціалу електрода для двох біметало-сульфідів з графітом FeCoS_x-Gr та без нього FeCoS_x (рис. 6).

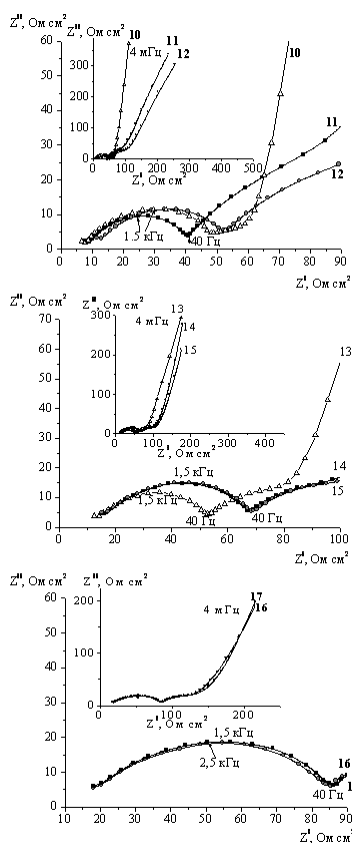


Рис. 3. Годографи електрода FeCoS_x в залежності від потенціалу для високо-, середньочастотної області. Вставка – повний спектр. Потенціали електрода для кривих 10–17:

- 10 – 1,14 В; 11 – 0,87 В;
- 12 – 0,77 В; 13 – 0,61 В;
- 14 – 0,49 В; 15 – 0,32 В;
- 16 – 0,22 В; 17 – 0,05 В

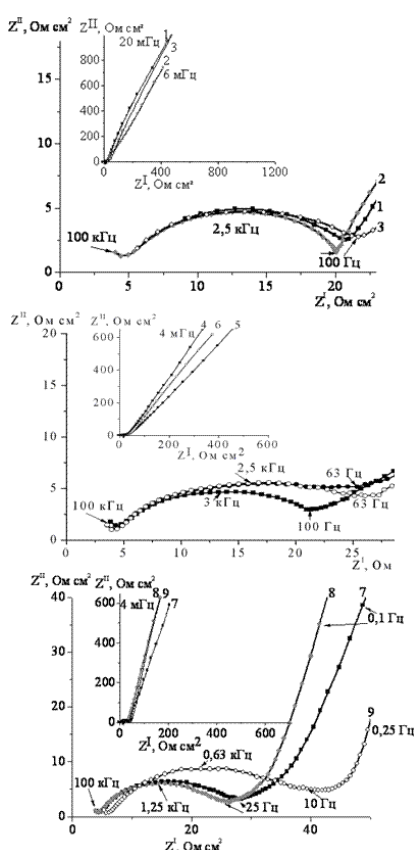


Рис. 4. Годографи електрода $\text{FeCoS}_x\text{-Gr}$ в залежності від потенціалу для високо-, середньочастотної області. Вставка – повний спектр.

- Потенціали електрода для кривих 1–9: 1 – 2,40 В; 2 – 2,92 В; 3 – 2,25 В; 4 – 2,04 В; 5 – 1,80 В; 6 – 1,70 В; 7 – 1,50 В; 8 – 1,32 В; 9 – 1,20 В

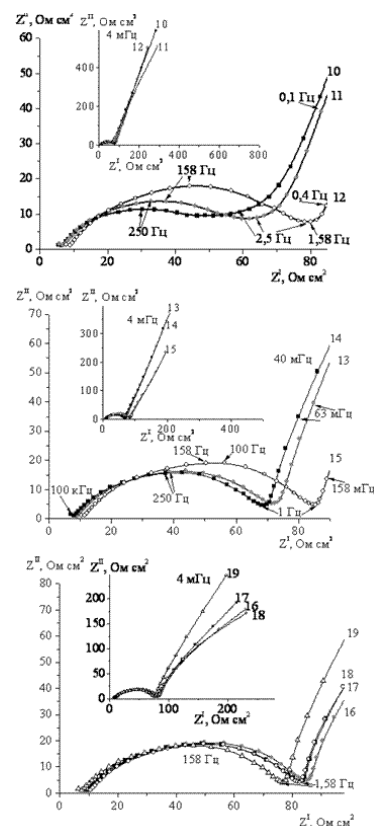


Рис. 5. Годографи електрода $\text{FeCoS}_x\text{-Gr}$ в залежності від потенціалу для високо-, середньочастотної області. Вставка – повний спектр.

- Потенціали електрода для кривих 10–19: 1 – 0,80 В; 2 – 0,71 В; 3 – 0,60 В; 4 – 0,55 В; 5 – 0,29 В; 6 – 0,20 В; 7 – 0,16 В; 8 – 0,13 В; 9 – 0,08 В

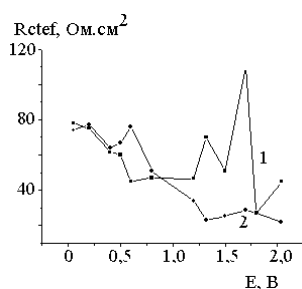


Рис. 6. Порівняння залежності R_{ctef} від потенціалу електрода в першому циклі. Електроди: 1 – FeCoS_x ; 2 – $\text{FeCoS}_x\text{-Gr}$

Очевидно, що графіт сприяє зниженню опору перенесення зарядів в початковій стадії розряду, в межах якої відбувається головний електродний процес взаємодії сульфідного матеріалу з літієм та паралельний процес розкладення електроліту ($E=2,80\text{--}1,25$ В). В наступній стадії розряду ($E=1,25\text{--}0,20$ В) – стадії плівкоутворення, складні відносини між компонентами досліджуваної систе-

ми не дозволяють відокремити закономірності впливу графіту на релаксаційні процеси, що спостерігаються в розрядженому сульфідному матеріалі в межах його рівноважного потенціалу 1,25–0,20 В.

Зміна R_{ctef} в залежності від потенціалу (E , В) при циклуванні для електрода FeCoS_x без графіту для 3-го та 15-го циклів показана на рис. 7. Значення R_{ctef} електрода FeCoS_x без графіту зростає в процесі циклування при потенціалах плівкоутворення, особливо в кінці розряду в інтервалі 0,5–0,1 В.

Поведінка електрода з графітом $\text{FeCoS}_x\text{-Gr}$ відрізняється від такої електрода без графіту FeCoS_x тим, що при циклуванні в межах потенціалів інтеркаляції літію в графіт (0,24–0,05 В) значення R_{ctef} зменшується на фоні загального зростання R_{ctef} в залежності від потенціалу (рис. 8).

Надані результати показали необхідність в наступному етапі дослідження для аналізу імпедансних спектрів електролітичних сульфідів перехідних металів в суміші з графітом спростити досліджува-

ну систему і звернутися до моносульфідної системи, для чого використано в дослідженнях за методом імпедансної електрохімічної спектроскопії електролітичний сульфід заліза FeS_x та його електролітично графітизований аналог.

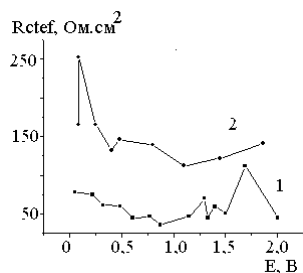


Рис. 7. Зміна R_{ctef} з потенціалом (E, В) при циклуванні електрода $FeCoS_x$ без графіту. Цикли: 1 – 3-ій; 2 – 15-ий

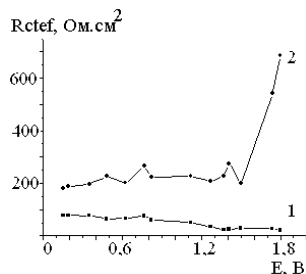


Рис. 8. Зміна R_{ctef} з потенціалом (E, В) при циклуванні електрода $FeCoS_x$ з графітом. Цикли: 1 – 3-ій; 2 – 15-ий

Аналіз деградації електролітичних залізо-сульфідів та їх графітизованих аналогів при циклуванні в реакції з літєм.

Складові елементи імпедансу електродів на основі сульфиду заліза, графітизованого за допомогою природного графіту марки ЕУЗ-М (FeS , EUZM-Gr), були проаналізовані при порівнянні імпедансних спектрів в 3-му та 15 циклах на підставі того, що процеси деградації погіршили початкові розрядні характеристики електродів вже в 15-му циклі (рис. 9, криві 3 та 15).

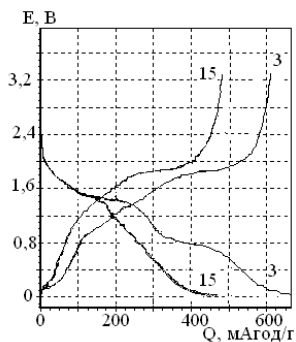


Рис. 9. Розрядно-зарядні криві FeS , EUZM-Gr-електрода в макеті літійового акумулятора для 3-го та 15 циклів. $i_{розр} = i_{заряд} = 0,05 \text{ мА/см}^2$

Годографи для 3-го циклу проаналізовано в різному розрядному стані FeS , EUZM-Gr-електродів, який відповідає рівноважним потенціалам електрода: 3,20; 1,47; 1,31; 0,82; 0,60; 0,19; 0,14; 0,078 В (рис. 10). На рис. 10,а показано імпедансний спектр в частотному інтервалі 100 кГц–4 МГц, на рис. 10,б – фрагмент цього імпедансного спектра (його високо-, середньочастотна області).

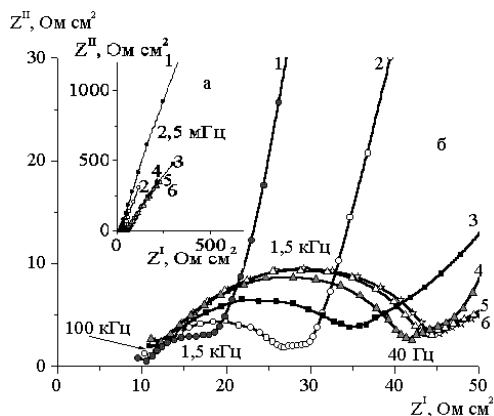


Рис. 10. Годограф системи електрод FeS , EUZM-Gr/електроліт в залежності від потенціалу. f , Гц: а – 100000– $4 \cdot 10^{-3}$; б – високо-, середньочастотний фрагмент

Спочатку в аналізі імпедансного спектра електрода FeS , EUZM-Gr зроблено порівняння частки омичної складової опору R_0 , що отримана в високочастотній області діаграми Найквіста на перетині сплюснута півсфера /абсциса опору Z^1 для 3-го та 15-го циклів. Цей елемент імпедансу електрода характеризує омичну складову (об'ємного електроліту та електроліту в порах активного матеріалу, опір активного твердофазного електродного матеріалу). В 3-му циклі значення R_0 дорівнює $12,06 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, в 15-му циклі воно підвищується до $12,90 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Зростання R_0 становить лише 0,7%, що не дає підстав вважати R_0 ключовим параметром зміни електрохімічних характеристик електрода FeS , EUZM-Gr при циклуванні.

Імпедансний спектр електрода FeS , EUZM-Gr складається з трьох складових елементів: дуги або так званої сплюснutoї півсфери в високо-середньочастотній області спектра, лінійного шлейфу в низькочастотній області та перехідної ділянки між ними. Слід сказати, що перехідна ділянка годографу зменшується значно із зменшенням маси електрода. Проте надтонкі електроди, з малою масою активного сульфідного матеріалу мають в свою чергу такий недолік, як нерівномірність покриття з наявністю оголених, без осадів ділянок металевої основи. Сплюснута півсфера характеризує елемент опору перенесення заряду через поверхню розподілу електрод/електроліт R_{ct} , який зашунтований ємністю подвійного шару C_{dl} . Відхилення сплюс-

нутого профілю цього елементу від профілю півсфери, що характеризує релаксаційний процес з однією постійною часу, та перехідна ділянка імпедансного спектру FeS, EUZM-Gr-електроду свідчать про наявність декількох релаксаційних процесів з різними характеристичними постійними часу. Пояснити таку наявність можна неоднорідністю частинок осаду, різною товщиною шарів в осаді, тобто негомогенністю активного матеріалу, посилаючись на роботу [5], де проаналізовано вплив гетерогенності графітового електрода на імпедансні спектри. Окрім того, треба зважувати також можливість наявності рентгеноаморфних сульфідних фаз у складі активного електродного матеріалу.

Розмір діаметра сплюсненої півсфери R_{cl} залежить від потенціалу електрода FeS, EUZM-Gr (рис. 11). Його найменше значення досягається при потенціалі 1,47 В і співпадає з максимумом диференційної ємності в залежності від потенціалу електрода. Потенціал 1,47 В відноситься до області максимальної активності електрохімічної взаємодії сульфідного матеріалу з літієм. Починаючи від означеного потенціалу, в процесі розряду діаметр півсфери зростає з деяким зниженням при потенціалі 0,8 В. Останній потенціал належить до області максимальної активності поверхневого електрохімічного плівкоутворення на активному матеріалі. Зростання діаметра півсфери триває в подальшому розряді до його завершення з деякими коливаннями розміру в напрямку зменшення в межах потенціалів інтеркаляції літію в графіт (між 0,24–0,03 В).

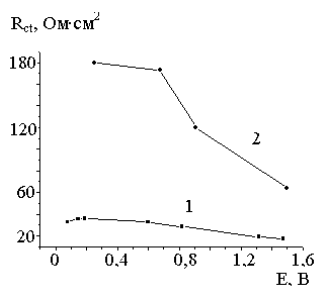


Рис. 11. Зміна опорного опору перенесення зарядів через поверхню FeS, EUZM-Gr-електрод/електроліт в процесі розряду електрода в межах 1,5–0,1 В. Цикли: а – 3-й; б – 15-й

Еволюція діаметра півсфери в процесі розряду (рис. 11, крива 1) свідчить про поступове нарощування опорного опору перенесення заряду. В межах потенціалів розрядного процесу електрода 3,30–0,05 В в імпедансному спектрі спостерігаються три головні релаксаційні процеси, що відповідають: взаємодії сульфідного матеріалу з літієм (область потенціалів 3,3–1,1 В), утворенню та трансформації полімерної поверхневої твердофазної півки (1,40–0,05 В), інтеркаляції літію в графіт (0,24–0,03 В).

Відомо, що на поверхні активних електрод-

них матеріалів при взаємодії з літійовими алкіл карбонатними електролітами формуються півки, до складу яких входять органічні літійові солі (алкіл карбонатні типу ROCO₂Li) та неорганічна літійова сіль (Li₂CO₃). На підставі отриманих в даному розділі результатів саме вони відповідні за нарощування опорного опору перенесення зарядів через поверхню розподілу електроліт/полімерна твердофазна півка карбонатів літію різного хімічного складу в розрядженому FeS, EUZM-Gr-електроді.

Помітна зміна опорного опору перенесення заряду через поверхню розподілу електрод/електроліт відбувається при деградації електродної системи в процесі циклування електрода FeS, EUZM-Gr (цикли 3–15). Вона стосується як області електрохімічної активності сульфідного матеріалу, так і області півкоутворення.

Крива 2 на рис. 11 свідчить про значну еволюцію релаксаційних процесів на імпедансних спектрах після проведення 15 розрядно-зарядних циклів в порівнянні з такими для 3-го циклу. Величини опорного опору перенесення заряду підвищуються приблизно в 3,5 разів в області реакційної активності сульфідного матеріалу та в 4–5 разів в області півкоутворення на 15-му циклі в порівнянні з такими в 3-му циклі. Оскільки немає чіткої межі розподілу потенціалів електрохімічної активності сульфідів і відновлення електроліту, можливо, область потенціалів півкоутворення починає накладатись на область потенціалів активності сульфідного матеріалу вже при потенціалі майже більш, як 1,5 В. Простежується аналогія в еволюції R_{ct} графітизованих сульфідів заліза та біметалічного FeCo-сульфіду від 3-го до 15-го циклу.

На жаль, недостатність даних про фізико-хімічні та структурні характеристики поверхневої полімерної твердофазної півки на поверхні електрода FeS, EUZM-Gr не дозволяє визначити її абсолютну товщину. Проте можна встановити відносну зміну параметрів півки при циклуванні між 3-м та 15-м циклами, якщо геометричну ємність півки C_{sl} визначити класичною формулою:

$$C_{sl} = \epsilon_0 \epsilon_1 S / l, \quad (1)$$

де ϵ_0 – діелектрична постійна вакууму ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); ϵ_1 – діелектрична постійна досліджуваного матеріалу (5 для алкілкарбонатних солей літію [2]); S – геометрична площа поверхні розподілу (1 см²); l – товщина півки.

Далі за експериментальними даними визначено співвідношення:

$$C_{sl15} / C_{sl3} - \frac{\omega_{15} Z_{j15}}{\omega_3 Z_{j3}} = 1,3, \quad (2)$$

де C_{sl15} – ємність півки на 15-му циклі; C_{sl3} – ємність півки на 3-му циклі; Z_{j15} – максимум

реактивної частки імпедансу в плюсованій півсфері електрода при потенціалі плівкоутворення 0, 82 В в 15-му циклі; Z_{33} – максимум реактивної частки імпедансу в плюсованій півсфері електрода при потенціалі плівкоутворення 0, 82 В в 3-му циклі; ω_{15} – кругова частота в максимумі Z_{15} при потенціалі плівкоутворення 0, 82 В для 15-го циклу; ω_3 – кругова частота в максимумі Z_{33} при потенціалі плівкоутворення 0, 82 В для 3-го циклу.

При припущенні, що зміни параметра діелектричної постійної матеріалу при циклуванні незначні, встановлено, що під час циклування електрода FeS, EUZM-Gr відбувається трансформація плівки із зміною параметрів (l, S) в 1,3 рази. На багатьох електродних матеріалах плівка в алкілкарбонатних електролітах формується із двошаровою структурою. В такому разі, можливо, внутрішній шар, який прилягає до активного матеріалу електрода FeS, EUZM-Gr, ущільнюється, а в зовнішньому поруватому шарі плівки, як результат зміни поруватості при циклуванні, поверхнева площа може коливатися із підвищенням.

Активна складова низькочастотного імпедансу Z^I , отримана при частоті 4 мГц в залежності від потенціалу електродів на основі електролітичного сульфиду заліза з графітом EUZM та без нього, показана на рис. 12. Пікоподібна поведінка (Z^I) – E відображує періодичні зміни в поверхневих шарах електрода. Максимуми припадають на зону найбільшої активності взаємодії електродного матеріалу з електролітом з утворенням поверхневих плівок (0,8–1,0 В) так само, як в залежності R_{ct} –E.

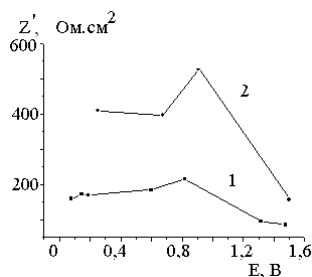


Рис. 12. Низькочастотна реальна складова імпедансу електролітичних сульфідів заліза при частоті 4 мГц (Z^I) в залежності від потенціалу електрода (E). Електроди FeS_x: 1 – з графітом EUZM; 2 – без графіту

Реактивна складова низькочастотного імпедансу Z^{II} , отримана при частоті 4 мГц в залежності від потенціалу електродів на основі електролітичного сульфиду заліза з графітом EUZM та без нього, показана на рис. 13. Залежність двох наданих низькочастотних складових імпедансу Z^I та Z^{II} від потенціалу подібна і знаходиться в однакових межах значень (Ом·см²). Активна складова низькочастотного імпедансу електрода FeS без графіту й з графітом підвищується, як і реактивна, з утворенням плівки за однаковими закономірно-

стями в залежності від потенціалу електрода. Проте абсолютні величини цих складових відрізняються у випадку електрода з графітом від таких електрода без графіту в 2,0–2,5 рази. Результати підтверджують суттєве значення процесу формування та реконструкції полімерної твердофазної плівки на активному матеріалі в електродному процесі в межах 2,8–0,1 В.

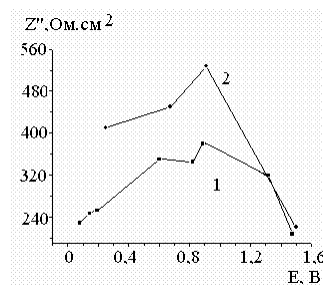


Рис. 13. Низькочастотна реактивна складова імпедансу електролітичних сульфідів заліза при частоті 4 мГц (Z^{II}) в залежності від потенціалу електрода (E). Електроди FeS_x: 1 – з графітом EUZM; 2 – без графіту

Зміна опору dE/di електролітичного металосульфідного електрода в процесі гальваностатичного розряду в межах 2,5–0,2 В відбувається із хвилюподібним зростанням, як відображено на рис. 14, а, крива 1. Мінімуми на кривій спостерігаються при потенціалах 1,5 та 0,8 В, які співпадають із максимумами кривих диференційної ємності електрода в залежності від потенціалу. Максимальні значення опору в межах (4–9 кОм·см²) пов'язані із плівкоутворенням на поверхні активної речовини в результаті електрохімічної взаємодії з електролітом.

Опір dE/di електрода на основі сульфідного матеріалу, співосаженного із графітом (FeS, EUZM-Gr), змінюється із потенціалом при розрядженні по-різному, в залежності від маси графіту, що включився в осад. При незначній масі графіту в осаді, яку важко кількісно прецизійно визначити, опір dE/di електродів без графіту та з графітом мало відрізняються один від одного. Проте позитивний вплив навіть незначної кількості графіту спостерігається в цьому випадку в підвищенні адгезії осаду до металеві основи. Зі зростанням маси графіту в електроді FeS, EUZM-Gr профіль dE/di–E значно відрізняється від такого безграфітного електрода. Така зміна показана на рис. 14,а, крива 2. На рис. 14,б ту саму криву надано в збільшеному масштабі. Як видно при порівнянні цих кривих із аналогічною кривою електрода без графіту, тенденція зміни dE/di із потенціалом у випадках із графітом та без нього майже однакова при розряді з кінцевим потенціалом розряду електрода 0,25 В. Мінімуми та максимуми кривих співпадають. Різниця між кривими полягає в тому, що графіт значно, приблизно на порядок, зменшує опір електрода. Окрім того, при наявності графіту

в осаді додатково зменшується опір dE/di в межах потенціалу 0,25–0,03 В за рахунок інтеркаляції літію в графіт (рис. 14, б) [6–10].

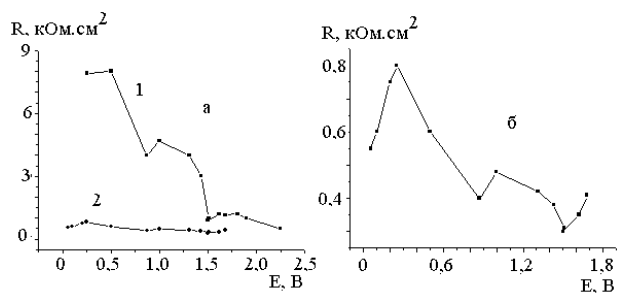


Рис. 14. Зміна dE/di (R , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) із зміною потенціалу електрода E (В). а – електроди: 1 – FeS ; 2 – FeS_2 , EUZM-Gr; б – крива 2 за рис. 14,а при збільшенні

В обох випадках в електродах із графітом та без такого суттєве значення у визначенні опору відіграють поверхневі півки. Вони підвищують опір електрода після досягнення потенціалу 1,5–1,4 В та нижче.

Отримані залежності зміни опору dE/di електролітичних сульфідів заліза та їх композитів із графітом являють собою прототипи кривих опору перенесення зарядів в залежності від потенціалу електрода, отримані за методом спектроскопії електрохімічного імпедансу. Залежність dE/di – E більш ярко виражена в порівнянні із залежністю R_{ct} – E , особливо в області потенціалів плівкоутворення.

Наявність поверхневої твердофазної півки на електролітичних сульфідних сполуках підтвердили дослідження морфології поверхні сульфідного матеріалу після тривалого циклування з падінням розрядної ємності за допомогою електронного мікроскопу [11]. Реанімувати сульфідний електрод з півкою можна промивкою його в проточній воді з подальшим сушінням.

Виводи

Імпедансні дослідження деградації при циклуванні в макетному літійовому акумуляторі електролітичних сульфідних сполук (FeCoS_x , FeS_x та їх електролітично графітізованих аналогів) виявили важливе значення поверхневої твердофазної полімерної півки, що утворюється при їх взаємодії з електролітом. Півка формується на поверхні окремих частинок сульфідного матеріалу, а також на підложці. Подальше циклування відмитого від півки, осушеного сульфідного електрода дозволяє підвищити його ресурс і свідчить про життєздатність активного сульфідного матеріалу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Electrolytic molybdenum sulfides for thin-layer lithium power sources* / E. Shembel, R. Apostolova, I. Kirsanova, V. Tsyachny // *J. Solid State Electrochem.* – 2008. – Vol.12. – № 9. – P.1155-157.
2. *Синтез электролитических сульфидов железа на тонкой алюминиевой подложке и исследование их в макетах низкотемпературных литиевых ХИТ* / Р.Д. Апостолова, Н.Д. Задерей, С.П. Самойлов, Е.М. Шембель // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2008. – № 1. – С.123-127.
3. *Разрядная емкость макетов литиевого аккумулятора и импеданс электродов на основе электролитического сульфида железа в зависимости от размера его частиц* / Р.Д. Апостолова, О.В. Коломоец, В.П. Тысячный, Е.М. Шембель // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2009. – № 2. – С.137-143.
4. *Разрядная емкость макетов литиевого аккумулятора та імпеданс електродів електролітичного сульфиду заліза в залежності від його маси* / Р.Д. Апостолова, О.В. Коломоец, В.П. Тысячный, Е.М. Шембель // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2009. – № 5. – С.151-154.
5. *Levi M.D., Aurbach D. Impedance of a Single Intercalation Particle and of Non-Homogeneous, Multilayered Porous Composite Electrodes for Li-ion Batteries* // *J. Phys. Chem.* – 2004. – Vol.108. – P.11683-11703.
6. *On electrochemical impedance measurements of $\text{Li}_x\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ and Li_xNiO_2 intercalation electrodes* / Levi M.D., Gamolsky K., Aurbach D., Heider U., Osten R. // *Electrochim. Acta.* – 2000. – Vol.45. – P.1781-1789.
7. *Апостолова Р.Д., Коломоец О.В., Шембель Е.М. Оптимизация сульфидов железа в электролитических композитах с графитами для литий-ионных батарей* // *Электронная обработка материалов.* – 2011. – Т.47. – № 5. – С.99-105.
8. *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.
9. *Apostolova R.D., Kolomojets O.V., Shembel E.M. Optimization of iron sulfides in electrolytic composites with graphite's for lithium-ion batteries* // *Surface Engineer. and Appl. Electrochem.* – 2011. – Vol.47. – № 5. – P.465-470.
10. *Apostolova R.D., Kolomojets O.V., and Shembel E.M. Electrolytic Composites of Iron Sulfides with Graphite in a Prototype Lithium Battery* // *Russian J. of Appl. Chemistry.* – 2011. – Vol.84. – № 4. – P.607-614.
11. *Сравнительная оценка эффективности электрохимического преобразования электролитических сульфидов Fe, Co, Ni в литиевом макетном аккумуляторе в зависимости от природы жидкофазного электролита* / Р.Д. Апостолова, Н.Д. Задерей, О.В. Коломоец, Е.М. Шембель // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 2. – С.

Надійшла до редакції 19.02.2012