

УДК 541.136

О.В. Коломоєць, Р.Д. Апостолова, О.М. Шембель

## ОЦІНЮВАННЯ ПОСТАДІЙНИХ ЕНЕРГОВИТРАТ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДІВ ЧЕРЕЗ РОЗПОДІЛ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИЙ Fe,Ni-СУЛЬФІД/ЕЛЕКТРОЛІТ В РЕДОКС-РЕАКЦІЇ З ЛІТІЄМ В МАКЕТНОМУ АКУМУЛЯТОРІ

ДВУЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

Визначено енергію активації процесу перенесення зарядів через поверхню розподілу електролітичний Fe,Ni-S<sub>x</sub>-електрод/алкілкарбонатний електроліт для окремих стадій електродного процесу взаємодії Fe,Ni-сульфідів із літієм в макетному літієвому акумуляторі. Енергія активації перенесення заряду в катодному процесі знижується для сульфідних матеріалів, отриманих з перемішуванням електроліту в порівнянні з такою без перемішування. Результати роботи спрямовують подальше вдосконалення тонкошарових електролітичних Fe,Ni-S<sub>x</sub>-сульфідів шляхом оптимізації їх фазового складу та трансформації поверхневої плівки, характеристики якої залежать від фазового складу сульфідів та природи електроліту в літієвому акумуляторі.

Оцінювання поетапних енерговитрат в редокс-реакції електролітичних метало-сульфідних сполук з літієм сприятиме оптимізації активного електродного матеріалу в тонкошарових літієвих акумуляторах, потреба в яких для електронних пристроїв весь час зростає. Для оцінювання проведено температурний аналіз імпедансних спектрів системи метало-сульфідний електрод/електроліт в розрядному та зарядному процесах взаємодії електролітичних метало-сульфідів з літієм в макетному літієвому акумуляторі при потенціалах максимальної активності окремих стадій означених процесів.

Синтезовано та досліджено електролітичні біметало-сульфіди (Fe, Ni-S<sub>x</sub>), перспективні як активний матеріал для негативних електродів літієвих систем [1–3]. Їх отримали катодним відновленням електроліту, г/л: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 9; NiSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O – 3; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5 H<sub>2</sub>O – (3–5); рН 4,0–4,2;  $i_{\text{катод}}=1,5\text{--}2,0$  мА/см<sup>2</sup>; T=20–22°C [2]; перемішування електроліту механічною мішалкою (185 об./хв) та без нього.

Для імпедансних досліджень використовували аналітичний радіометр VoltaLab PJZ 301. Вимір імпедансу здійснювали в квазі-рівноважних умовах системи сульфідний електрод/ електроліт (етиленкарбонат, диметилкарбонат, 1 М LiClO<sub>4</sub>) за-

лежно від ступеню літіювання сульфідного з'єднання. Пауза між виключенням розрядного/зарядного струму макетного акумулятору Fe,Ni-S<sub>x</sub>(Ti)/етиленкарбонат, диметилкарбонат, 1 М LiClO<sub>4</sub>/Li та імпедансним виміром становила 0,5 год. Для виміру імпедансу накладався імпульс змінного струму напругою 5–10 мВ між робочим і допоміжним літієвим електродами. Відгук досліджуваної системи на імпульс розкладався на комплексній площині на активну Z<sup>I</sup> й реактивну Z<sup>II</sup> складові в інтервалі частоти 100 кГц–10 МГц.

Сульфід Fe,Ni-S<sub>x</sub>(Ti) масою 2,0–2,5 мг/см<sup>2</sup>, отриманий на титановій основі, у складі якого сульфідів із структурою FeS, Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> та NiS, має розрядно-зарядні характеристики (рис. 1). Розрядний процес складається із стадій: включення літію в сульфід при потенціалах близько 1,9; 1,5 В та взаємодії сульфідів з алкілкарбонатним електролітом з утворенням поверхневої плівки, здатної до зворотного електрохімічного перетворення при потенціалах найвищої активності 0,8–0,9 В [4].

Проаналізовано годографи при потенціалах розряду Fe, Ni-сульфідів 1,75–1,90; 1,45–1,50; 0,80–0,90 (рис. 2,а і 2,б відповідно), що відповідають максимумам кривих диференційної інтеркаляційної ємності (рис. 1,б), в залежності від температури. В зарядному процесі температурний аналіз

годографів виконано при потенціалах (1,95–2,05) В, що відносяться до максимуму ефективності анодного перетворення сульфідних сполук (рис. 2,г).

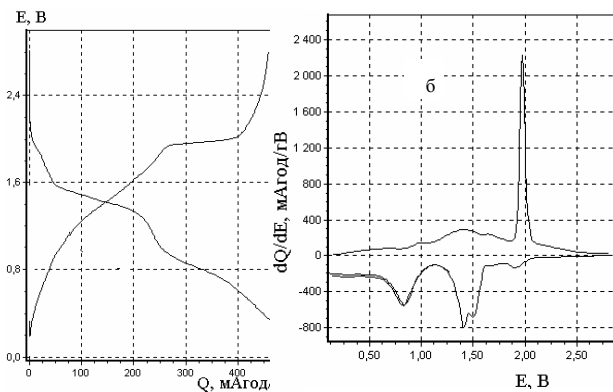


Рис. 1. Електрохімічні характеристики макета (Fe, Ni-сульфід-синтез з перемішуванням електроліту)/ етиленкарбонат, диметилкарбонат, 1 М LiClO<sub>4</sub> / Li в 8-му циклі: а – розрядно-зарядні криві; б – криві диференційної інтеркаляційної ємності

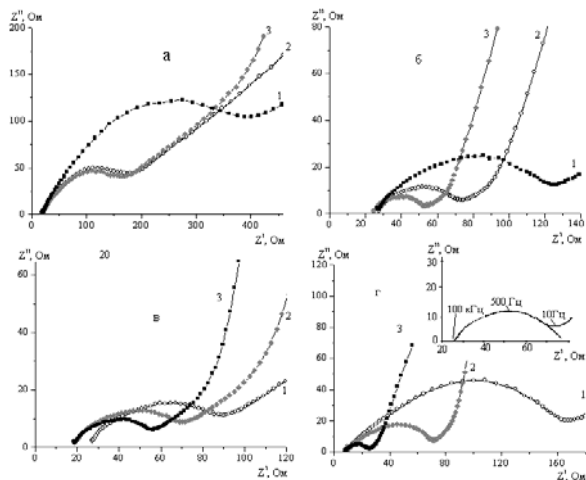


Рис. 2. Годографи системи Fe, Ni-сульфід / електроліт в залежності від потенціалу електрода, В: а – 1,90; б – 1,45; в – 0,80; температури електроліту, К: 1 – 295, 2 – 304, 3 – 314

В профілі годографу відокремлюється сферичний сплюснутий елемент в високо-, середньочастотній областях та лінійний шлейф при низьких частотах. В даній роботі проаналізовано еволюцію сферичного елемента в залежності від потенціалу Fe, Ni-сульфідного електрода та температури електроліту. Цей елемент годографу, що відокремлений на рис. 2,г при потенціалі електрода  $E_{PRC} = 1,80$  В, характеризує процес перенесення зарядів через розподіл поверхні електрод/електроліт, як опір  $R_{ct}$ , який зашунтований ємністю подвійного електричного шару  $C_{dl}$ . Відхилення сплюсненого профілю цього елемента від профілю реальної

півсфери, що характеризує релаксаційний процес з однією постійною часу, свідчить про наявність в досліджуваному матеріалі декількох релаксаційних процесів з різними характеристичними постійними часу. Пояснити таку наявність можна неоднорідністю частинок в сульфідному осаді, різною товщиною шарів в осаді, тобто негомogeneousстю активного матеріалу, а також наявністю декількох нестехіометричних сульфідних фаз. В такому разі діаметр півсфери годографу характеризує ефективний опір перенесення зарядів  $R_{ct}$ .

Значення  $R_{ct}$  встановлено за допомогою програми Zview при моделюванні  $R_{ct}C_{dl}$ -елементу еквівалентною електричною схемою, в якій він послідовно з'єднаний з опором електроліту  $R_0$  (рис. 3).

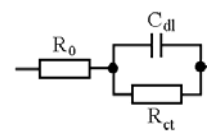


Рис. 3. Модельна електрична схема фрагменту годографу (рис. 2,г)

Визначено енергію активації перенесення зарядів  $E_{ct}$  через розподіл електрод/електроліт для різних стадій електродного процесу за рівнянням Ареніуса (1):

$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial T}\right)_E = \frac{E_{ct}}{RT^2}, \quad (1)$$

де  $i_0$  – струм обміну, А/см<sup>2</sup>;  $T$  – абсолютна температура, К;  $E$  – потенціал розімкненого ланцюга (ПРЛ), В.

Струм обміну розраховано згідно з законом Butler-Volmer (2) після встановлення значення опору перенесення зарядів  $R_{ct}$ :

$$R_{ct} = \frac{RT}{F i_0 S}, \quad (2)$$

де  $F$  – Фарадеївська стала, к/моль;  $S$  – геометрична площа електрода, (1 см<sup>2</sup>).

Енергію активації визначали за рівнянням (3) за нахилом  $d \lg i_0 / d(1/T)$ , знайденому з залежності  $\lg i_0 - (1/T)$  – (рис. 4 як приклад):

$$E_{ct} = -2,3R \frac{d \lg i_0}{d(1/T)}. \quad (3)$$

Встановлені значення енергії активації перенесення зарядів в системі електрод/електроліт для окремих розрядних стадій представлені в таблиці.

Енергетичні витрати в анодному процесі Fe, Ni-S<sub>x</sub>-електрода ( $E_{заряду} = 2,01$  В) перебільшують такі в катодному процесі при  $E_{розр1} = 1,45$  В та  $E_{розр2} = 1,90$  В. Найвище значення енергії активації визначено для ПРЛ = 1,90 В при заряді ( $E_{заряду} =$

Параметри для обчислення енергії активації перенесення зарядів та її величини в залежності від потенціалу Fe,Ni-S<sub>x</sub>-електрода

E <sub>i</sub> /ПРЛ, В	R <sub>ст</sub> , Ом·см <sup>2</sup>	1000/T, К	i <sub>0</sub> , А/см <sup>2</sup>	lg i <sub>0</sub> , (А/см <sup>2</sup> )	d lg i <sub>0</sub> /d(1/T)	E <sub>ст</sub> , кДж/моль
E <sub>розр.</sub> 1,45/1,50	110,50	3,367	1,855·10 <sup>-3</sup>	-2,731	3,17·10 <sup>3</sup>	57,50
	51,65	3,267	4,430·10 <sup>-3</sup>	-2,360		
	32,74	3,184	6,458·10 <sup>-3</sup>	-2,190		
E <sub>розр.</sub> 0,86/0,90	80,32	3,400	3,050·10 <sup>-3</sup>	-2,510	1,00·10 <sup>3</sup>	19,12
	64,60	3,290	3,880·10 <sup>-3</sup>	-2,410		
	46,67	3,184	5,010·10 <sup>-3</sup>	-2,300		
E <sub>розр.</sub> 1,89/2,10	493,00	3,400	4,97010 <sup>-4</sup>	-3,300	2,00·10 <sup>3</sup>	38,20
	213,00	3,278	1,191·10 <sup>-3</sup>	-2,920		
	197,00	3,184	1,359·10 <sup>-3</sup>	-2,866		
E <sub>заряд</sub> 2,01/1,86	172,70	3,400	1,400·10 <sup>-3</sup>	-2,850	3,90·10 <sup>3</sup>	74,73
	67,56	3,270	3,730·10 <sup>-3</sup>	-2,430		
	18,23	3,170	1,100·10 <sup>-2</sup>	-1,950		

=1,97 В), що дорівнює 74,73 кДж/моль. Найменших енергетичних витрат потребує нестабільний процес плівкоутворення при потенціалі близько 0,80 В. Енергія активації перенесення заряду в катодному процесі знижується для сульфідних матеріалів, отриманих з перемішуванням електроліту в порівнянні з такою без перемішування. Перемішування електроліту при синтезі сульфідних матеріалів впливає на фазовий стан продуктів синтезу [5]. При перемішуванні підвищується сульфідність кінцевих продуктів синтезу. Це підвищує розрядний потенціал сульфідної сполуки. Перемішування мало впливає на енергію активації перенесення зарядів в зарядному процесі сульфідних матеріалів.

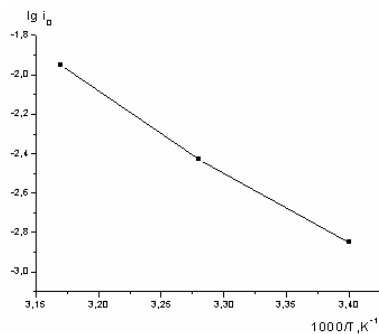


Рис. 4. Ареніусовський похил струму обміну в системі Fe,Ni-S<sub>x</sub>-електрод/електроліт при потенціалі розімкнутого ланцюга 1,80 В (E<sub>заряду</sub>=2,01 В). d lg i<sub>0</sub>/d(1/T)=3,90·10<sup>3</sup>

Результати роботи спрямовують подальші шляхи вдосконалення тонкошарових акумуляторів на основі електролітичних Fe,Ni-S<sub>x</sub>-сульфідів шляхом оптимізації їх фазового складу та трансформації поверхневої плівки, характеристики якої залежать від фазового складу сульфідів і природи електроліту в літєвому акумуляторі.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Синтез и электрохимические характеристики электролитических металло-оксидных и металло-сульфидных соединений для литиевых аккумуляторов. Днепропетровск: Изд-во ГВУЗ УДХТУ. – 2008. – 260 с.
2. Апостолова Р.Д., Коломоец О.В., Шембель Е.М. Электролитические биметалло-сульфиды Fe, Ni в макетном литиевом аккумуляторе // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: труды XI Межд. конф. – Саратов, 2011. – С.20-24.
3. Получение электролитических сульфидных материалов. Бинарные сульфидные соединения / Р.Д. Апостолова, О.В. Коломоец, В.М. Нагирный, Е.М. Шембель // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 1. – С.161-163.
4. Апостолова Р.Д., Тысячный В.П., Шембель Е.М. Электролитические бинарные сульфиды кобальта и никеля в электродах макетов литиевых и литий-ионных низкотемпературных аккумуляторов // Электрохимия. – 2010. – Т.46. – № 1. – С.105-111.
5. Апостолова Р.Д., Коломоец О.В., Шембель О.М. Влияние перемешивания электролита при синтезе электролитических сульфидных сполук никеля на их электрохимичні характеристики в макетному літєвому акумуляторі // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 1. – С.162-164.

Надійшла до редакції 30.05.2012