

---

# ЭЛЕКТРОХИМИЯ

---

УДК 541.136

*Р.Д. АПОСТОЛОВА, О.В. КОЛОМОЕЦЬ, О.М. ШЕМБЕЛЬ*

## СИНТЕЗ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ МОНОФАЗНИХ СУЛЬФІДІВ СО ТА БІМЕТАЛО-СУЛЬФІДІВ (Co,Ni), ДОПІРУВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ, ТА ВІЗНАЧЕННЯ ЇХ РОЗРЯДНИХ ХАРАКТЕРИСТИК У МАКЕТНОМУ ЛІТІЄВОМУ АКУМУЛЯТОРІ

ДВУЗ Український державний хіміко-технологічний університет, м. Дніпропетровськ

Оптимізовано технологію синтезу електролітичних сульфідів кобальту та біметало-сульфідів кобальту з нікелем у суспензії багатостінних вуглецевих нанотрубок. Продукти електролізного синтезу в макетах літієвого акумулятора показали підвищену здатність до стабільного циклювання в гальваностатичному розрядно-зарядному процесі в порівнянні з аналогами – недопованими нанотрубками.

### *Вступ*

Перспективними електродними матеріалами для плівкових літієвих акумуляторів, що одержані в тонких шарах на металевій основі за допомогою електролізу з водних розчинів, проявили себе сульфіди перехідних металів [1]. Проте їх недоліком є втрата розрядної ємності при тривалому зарядно-розрядному циклюванні в макетних літієвих акумуляторах, що пов’язана з послабленням адгезії активного матеріалу до металевої основи. Підсилити адгезію метало-сульфідних сполук до металевої основи вдається електролітичним співосадженням сульфідів перехідних металів із графітом. Не всі графіти позитивно впливають на електрохімічні характеристики сульфідних сполук в редокс-реакції їх із літієм. Корисними в аспектах підвищення адгезії та розрядної ємності електролітичних тонкошарових сульфідів Fe, Ni, Co і біметало-сульфідних композицій стали природні графіти марок ГАК, ЕУЗ-М, китайський та синтетичний графіт [2,3]. На жаль їх позитивний вплив лімітується розміром частинок, що становить мікронні значення. Більш значний ефект можна чекати від вуглецевих нанорозмірних матеріалів. З метою досягнення кращих результатів в даній презентації співосадження і дослідження електролітичних сульфідів кобальту і біметало-сульфідів кобальту та нікелю здійснено з вуглецевими нанотрубками (ВНТ).

### *Методика експерименту*

Електролітичні сульфіди металів (Me=кобальт або біметало-сульфіди Co, Ni) одержували масою 1,5–2,0 мг/см<sup>2</sup> на сітці з нержавіючої сталі в водному розчині, г/л: MeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 2,5; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O – 1,5; T=22–23°C; i<sub>катод</sub>=1,5–2,0 mA/cm<sup>2</sup>; перемішування електроліту механічною мішалкою

(180 об./хв) [1]. Як основу використовували сітку з нержавіючої сталі марки SS (316 L) 5-050 An кампанії Dexmet corporation.

Співосадження сульфідів із нанотрубками виконували в суспензії ВНТ (0,2 г/л) на основі означеного електроліту. Багатостінні ВНТ, виготовлені у промисловому апараті каталітичного пиролізу із нерухомим шаром нікелевого каталізатора, мають характеристики: діаметр, нм: зовнішній – (15–150), внутрішній – (3–8); питома геометрична поверхня – 120 м<sup>2</sup>/г; середній об’єм пор – 0,22 см<sup>3</sup>/г; насипна густина – (0,4–0,5) г/см<sup>3</sup>; ниткоподібні формування ВНТ створюють глубули розміром 20–200 мкм [4].

В суспензії електроліту для синтезу допованих нанотрубками сульфідних сполук використовували ВНТ без подальшого оброблення та з додатковим обробленням з метою підвищення їх гідрофілізації. Оброблення виконували трьома способами: А – кип’ячінням у дистильованій воді протягом 3 год; Б – витримуванням у розчині (80%) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 год); В – анодною поляризацією протягом 7 год у розчині (1 моль/л) сульфату натрію при потенціалі 1,4 В відносно Ag/AgCl-електрода з титановим протиелектродом. В останньому випадку ВНТ на графітовому субстраті-струмопідвodu затискали в спеціальній касеті з поліпропиленовою мембрanoю.

Розрядно-зарядні характеристики синтезованих сульфідних сполук і композицій із ВНТ визначали в макетах літієвого акумулятора в габаритах 2016 з електролітом етиленкарбонат (ЕК, Merck), диметилкарбонат (ДМК, Merck) у співвідношенні 1:1 мас., 1 M LiClO<sub>4</sub> (Йодобром), сепаратором із поруватого скловолокна та в триелектродній комірці з Li-протиелектродом і

Li/Li<sup>+</sup>-електродом порівняння. Передчасно були визначені розрядно-зарядні характеристики ВНТ в реакціях з літієм в намазних електродах з активною масою 6–7 мг/см<sup>2</sup> на сітці з нержавіючої сталі 18H12X9T макетного акумулятору. У склад активної маси намазних електродів вводили 10% сполучної фторпластиової речовини Ф4. Електрохімічні дослідження виконували на дослідному стенді з програмним забезпеченням в гальваностатичному розрядно-зарядному процесі. Склад води в приготуваних апротонних електролітах не перевищує 0,006% за методом К. Фішера. Складання макетів виконували в рукавичному боксі в атмосфері сухого аргону.

### *Результати та їх обговорення*

#### *Розрядно-зарядні характеристики ВНТ*

Особливості електрохімічної взаємодії ВНТ із літієм в макетному літієвому акумуляторі в розрядно-зарядних гальваностатичних процесах відображає рис. 1, в залежності від способу обробки ВНТ. Загальною характерною ознакою розрядних параметрів в перелічених випадках є висока незворотна ємність, як показано для одного із зразків в циклах (1 та 5) на рис. 1, а. В першому розряді переважним електродним процесом являється відновлення алкілкарбонатного електроліту, що відбувається на електродних матеріалах в межах 1,50–0,30 В з утворенням поверхневої захисної плівки на ВНТ-електроді. На кривих диференційної ємності (рис. 2), отриманих з гальваностатичних розрядно-зарядних кривих, визначаються потенціали максимальної активності процесів формування поверхневої плівки з ознаками твердого електроліту на ВНТ: 0,8; 0,25 В. Вони характерні для інших електродних матеріалів в літієвих макетних акумуляторах з алкілкарбонатними електролітами [5,6]. Поблизу 1,5 В відбувається відновлення оксигенних функціональних груп на межах зерен поверхневого шару ВНТ. Інтеркаляція/деінтеркаляція літію в ВНТ/із ВНТ відбувається в межах 0,3–0,0 В. Після утворення поверхневої плівки на ВНТ в другому і подальших циклах розрядно-зарядні криві ВНТ з різними способами обробки стабілізуються. Вони схожі між собою, що показано на рис. 1, а (крива 5), б, в, г для 5-го циклу. Розрядна ємність ВНТ-електродів зростає в залежності від способу їх оброблення в ряду: ВНТ (без оброблення) < А ≤ Б, В. Ефекти оброблення ВНТ кислотою H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та анодною поляризацією однакові в досягненні зворотної ємності 170–180 мА·год/г при густині розрядного струму 0,2 мА/см<sup>2</sup> і характеризуються зростанням розрядної ємності (Q) при зниженні густини розрядного струму. При i<sub>катод</sub>=0,03 мА/см<sup>2</sup> Q=240–260 мА·год/г. Отримана задовільна циклованість ВНТ. Профіль гальваностатичних розрядно-зарядних кривих ВНТ з монотонною зміною потенціалу після проведення 3–5-ти циклів відрізняється від такого графітів, для яких харак-

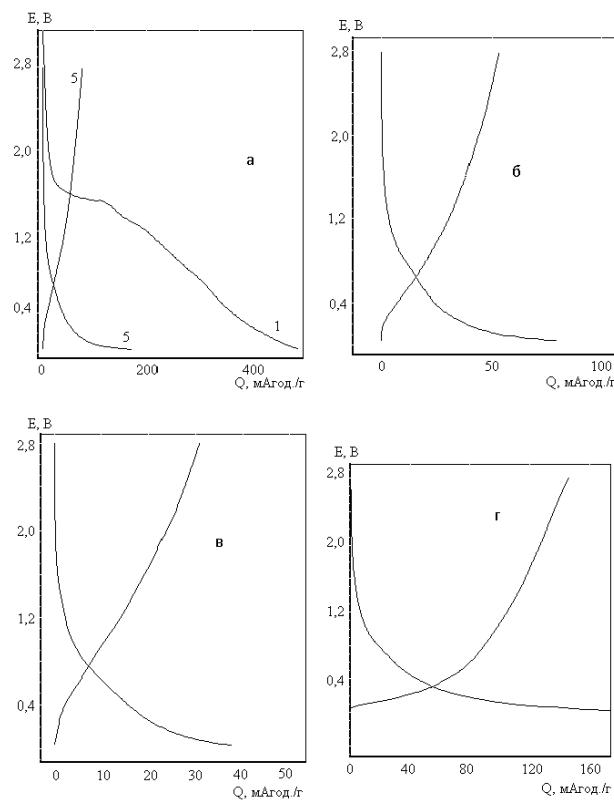


Рис. 1. Розрядно-зарядні криві ВНТ в намазних електродах макетного літієвого акумулятору в залежності від способу обробки ВНТ для 5-го циклу: а, г – спосіб В; б – спосіб А; в – без обробки.  $i_{\text{розр}}=0,2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $i_{\text{заряд}}=0,1 \text{ mA/cm}^2$

терні горизонтальні плато поблизу 0,20/0,22; 0,10/0,15; 0,08/0,10 В, що відносяться до області співуснування двох фаз Li<sub>x</sub>C, викликаних фазовими переходами (І<sup>1</sup>–ІІ<sup>4</sup>); (ІІ<sup>2</sup>–ІІ<sup>3</sup>); (ІІ<sup>1</sup>–ІІІ) [7].

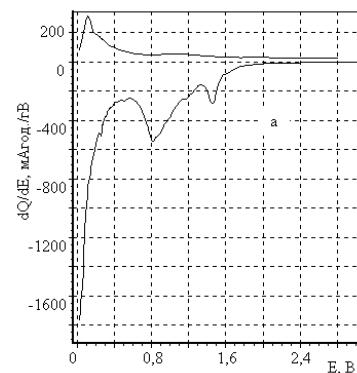


Рис. 2. Криві залежності диференційної ємності від потенціалу, отримані з гальваностатичних розрядно-зарядних кривих при  $i_{\text{катод}}=i_{\text{анод}}=0,03 \text{ mA/cm}^2$  в ряду потенціалів 2,8–0,0 В

Проте про наявність фазових переходів при інтеркаляції/деінтеркаляції літію в досліджуваних ВНТ/із досліджуваних ВНТ свідчать криві диференційної інтеркаляційної/деінтеркаляційної ємностей, отримані з гальваностатичних розрядно-за-

рядних кривих, знятих при низькій густині струму для необроблених ВНТ (рис. 3). Більш явно виражені два фазових переходи з максимумами потенціалів редокс-пар поблизу 0,12–0,14 та 0,07–0,08 В, менш чітко або не завжди виявляється перехід при 0,20–0,21 В.

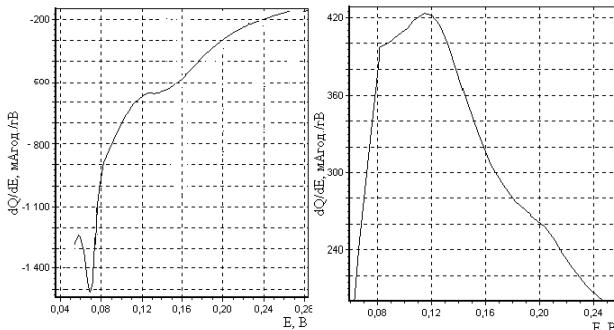


Рис. 3. Криві залежності диференційної ємності від потенціалу, отримані з гальваностатичних розрядно-зарядних кривих при  $i_{\text{катод}} = i_{\text{анод}} = 0,03 \text{ mA/cm}^2$  в ряду потенціалів 0,03–0,00 В: а – інтеркаляція; б – деінтеркаляція

Отримані результати співпадають з даними досліджень редокс-процесів взаємодії багатостінних ВНТ з літієм [8,9] з незначними розбіжностями в значеннях потенціалів фазових переходів [8], що визначається особливостями різних досліджуваних ВНТ.

Досліджувані в даній роботі ВНТ в намазаних електродах в редокс-реакціях із літієм здатні забезпечити розрядну ємність більше 300 мА·год/г при низьких значеннях густини струму (менше 20–30 мА/см<sup>2</sup>).

#### Дослідження електролітичних Ме-сульфідів, допованих ВНТ

Співосадження Ме-сульфідних сполук із ВНТ за методом електролізу ускладнюється в порівнянні з таким Ме-сульфідами із графітами [2,3] в зв'язку з гідрофобністю та агломерацією частинок ВНТ в електролітах, оптимізованих для синтезу енергоємних Ме-сульфідних сполук. Перше ускладнення можна переворювати здійсненням гідрофілізації ВНТ за методами, описаними в методичному розділі. Агломерація частинок ВНТ зменшується при зменшенні концентрації хімічних реагентів в електроліті осадження Ме-сульфідних сполук, що використовували в даній презентації, в порівнянні з визначеню раніше в оптимізованих більш насичених хімічними реагентами електролітах. При зниженні концентрації сульфідів перехідних металів і тіосульфат-іона в електроліті осадження розрядна ємність продуктів синтезу в макетному літієвому акумуляторі знижується. Незважаючи на це, є можливість провести аналіз впливу окислені ВНТ на розрядні характеристики електролітичних Ме-сульфідів.

Про включення ВНТ в сульфідні сполуки в

процесі синтезу із суспензії ВНТ в електроліті осадження Ме-сульфідів свідчать криві диференційної деінтеркаляційної ємності в залежності від потенціалу допованих нанотрубками сульфідів кобальту (рис. 4,а). На кривих чітко визначаються характерні для літування ВНТ фазові переходи з максимумами при 0,13; 0,17; 0,23 В. Такі переходи не відбуваються в недопованому нанотрубками сульфідному матеріалі (рис. 4,б).

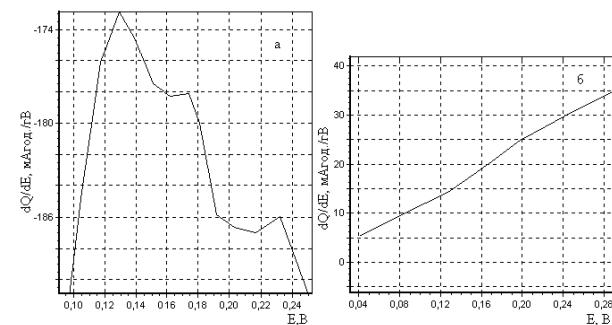


Рис. 4. Криві залежності диференційної ємності від потенціалу, отримані з гальваностатичних розрядно-зарядних кривих при  $i_{\text{катод}} = i_{\text{анод}} = 0,02 \text{ mA/cm}^2$  в ряду потенціалів 0,03–0,00 В при деінтеркаляції літію із допованого нанотрубками електролітичного сульфіду кобальту (крива а) та недопованого (крива б)

Вплив ВНТ виявляється позитивним в тому, що при допованні монофазних сульфідів і біметало-сульфідів ВНТ в усякому разі підвищується їх здатність до зворотного перетворення. Це підтверджують криві рис. 5. При циклюванні зворотна ємність допованих нанотрубками електролітичних сульфідних Ме-сполук підвищується (рис. 5,а), недопованих – знижується (рис. 5,б).

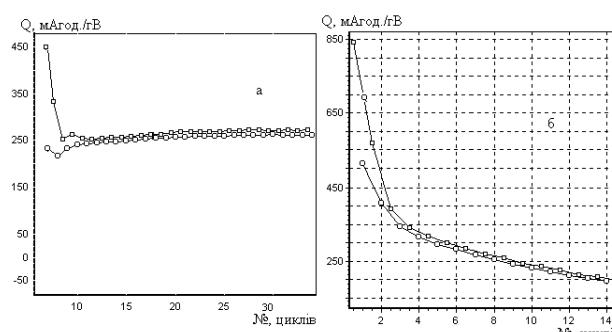


Рис. 5. Зміна розрядно-зарядної ємності при циклюванні в макетному акумуляторі електролітичних Co,Ni-сульфідів: а – допованих ВНТ; б – осаджених без ВНТ

Позитивний ефект ВНТ пояснюється підвищеннем адгезії активного електродного матеріалу до металевої основи та контакту між частинками сульфідного матеріалу. Відомо, що модифікація углецевих нанотрубок хімічним та електрохімі-

чним окислюванням підвищує адгезивну спроможність матеріалу за рахунок створення на поверхні кисеньвмісних функціональних груп і реалізації мультимодального розподілу пор у ВНТ [10].

Включення ВНТ в сульфіди перехідних металів при їх електролітичному катодному співосадженні відбувається з меншою масовою частиною в порівнянні з включенням графіту [2,3]. Ефект включення ВНТ на електрохімічні характеристики композитних електролітичних Ме-сульфідних сполук в редокс-реакції з літієм залежить від характеристик нанотрубок, таких, як діаметр, довжина, число стінок, фізико-хімічні характеристики, агрегація/агломерація, поверхнева хімія та ін. В літієвих джерелах струму використовували різні типи ВНТ з різною метою. Для високоенергоеємних літієвих батарей потрібні ВНТ, що мають особливі якості, зокрема, потрібні короткі ВНТ з високим ступенем дефектів, які забезпечують високу розрядну ємність [11]. Необхідно продовжити дану роботу з використанням різного типу ВНТ для підвищення їх позитивного ефекту в редокс-реакції Ме-сульфідів з літієм.

#### **Висновки**

Виконано синтез електролітичних сульфідів ряду перехідних металів, допованих багатостінними ВНТ. Синтезовані композиції електролітичних Ме-сульфідів з ВНТ в літієвих макетних акумуляторах показали підвищенну здатність до зворотного електрохімічного перетворення в гальваностатичному розрядно-зарядному процесі в порівнянні з аналогами – недопованими нанотрубками.

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Нагірний В.М., Апостолова Р.Д., Шембель О.М. Синтез і електрохімічні характеристики електролітичних метал-оксидних та метал-сульфідних матеріалів для літієвих акумуляторних систем. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2008. – 246 с.
2. Апостолова Р.Д., Коломоєць 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.
3. Апостолова Р.Д., Коломоєць 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.
4. Электролитическое осаждение свинца из суспензионного электролита с тубулярными углеродными наноструктурами / Кошель Н.Д., Вагасов В.Е., Захаров В.Д. и др. // Изв. вузов Росс. федер. Сер. Химия и хим. техн. – 2010. – Т.53. – Вып.9. – С.58-62.
5. Исследование электролитического сульфида кобальта как электродного материала в макетах литиевого аккумулятора / Апостолова Р.Д., Шембель Е.М., Талисиф И. и др. // Электрохимия. – 2009. – Т.45. – С.330-339.
6. Апостолова Р.Д., Коломоєць О.В., Шембель О.М. Дослідження електродів на основі електролітичних  $\text{FeCoS}_x$ ,  $\text{FeS}_x$  та їх композитів із графітом в реакції з літієм за методом спектроскопії електрохімічного імпедансу // Вопр. хімии и хим. технології. – 2012. – № 3. – С.156-159.
7. Stage transformation of lithium graphite intercalation compounds caused by electrochemical lithium intercalation / Funabiki A., Inaba M., Abe T. et al. // J. Electrochem. Soc. – 1999. – Vol.146. – № 7. – P.2443-2448.
8. Electrochemical Li Insertion in B-Doped Multiwall Carbon Nanotubes / Mukhopadhyay I., Hoshino N., Kawasaki S. et al. // J. Electrochem. Soc. – 2002. – Vol.149. – № 1. – P. A39-A44.
9. Solid-State Electrochemistry of the Carbon Nanotube System / Claye A.S., Fisher J.E., Huffman C.B. et al. // J. Electrochem. Soc. – 2000. – Vol.147. – № 8. – P.2845-2852.
10. Бондарева Г.В., Гулько Н.В., Китикова Н.В. Изменение пористой структуры углеродного волокнистого адсорбента в процессе электрохимического окисления в растворах электролитов // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т.70. – № 3. – С.415-419.
11. A comparative study of electrochemical properties of two kinds of carbon nanotubes as anode materials for lithium ion batteries / S.B. Yang, J.P. Huo, H.H. Song, X.H. Chen // Electrochim. Acta. – 2008. – Vol.53. – № 5. – P.2238-2244.

Надійшла до редакції 5.10.2012