

УДК 544.643-621.357

Р.Д. Апостолова, О.М. Шембель

ТОНКОШАРОВІ ЕЛЕКТРОДИ, ВИГОТОВЛЕНІ З ПРИРОДНОГО FeS₂-ПІРИТУ І ЕЛЕКТРОЛІТИЧНО СИНТЕЗОВАНОГО FeS₂ КОМПОЗИТУ, ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В ЛІТІЄВОМУ АКУМУЛЯТОРІ

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

Виявлено, що природний FeS₂-пірит без домішок електрон-провідного наповнювача і сполучної речовини в тонкошарових електродах у середовищі алкілкарбонатного електроліту (етиленкарбонат, диметилкарбонат, LiPF₆) показує електрохімічну активність в деінтеркаляційній реакції з літієм при електродних потенціалах, близьких до 2,4 В відносно Li/Li⁺-електрода. Її віднесено до спотворення FeS₂ внаслідок розчинення в електроліті неактивних утворених полісульфідів літію, що призводить до втрати розрядної ємності літієвого акумулятора при циклюванні. Зворотнє перетворення природного піриту в редокс-реакції з літієм в алкілкарбонатному середовищі відбувається в інтервалі потенціалів 2,1–1,1 В. У той же час, одержаний електрохімічно FeS₂ композит у середовищі простих ефірів діоксолан, тетрагідрофуран із сіллю LiCF₃SO₃ у полімерній матриці PVdF-CTFE (полі(вініліденфторид-со-хлортрифторетілен)) в деінтеркаляційному процесі з літієм не проявляє електрохімічної активності при потенціалах близько 2,4 В. Цей феномен обумовлений потрібним ефектом впливу ефірних розчинників, літієвої солі і полімерної матриці. Для електрохімічно одержаного FeS₂ композиту значення ефективного коефіцієнта дифузії іонів літію, встановлені методом циклічної вольтамперометрії (5,58·10⁻¹¹ см²/с), співпадають з даними, отриманими методом гальваностатичного циклування. Електролітично одержаний FeS₂ композит може за певних умов бути адсорбційним поглиначем полісульфідів літію і перспективним підвищувачем розрядної ємності літієвого сірчаного акумулятора.

Ключові слова: природний FeS₂-пірит, електрохімічно одержаний FeS₂ композит, Li-акумулятор, літій, циклічна вольтамперометрія, коефіцієнт дифузії.

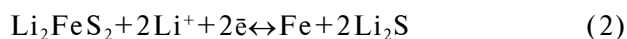
DOI: 10.32434/0321-4095-2020-130-3-26-33

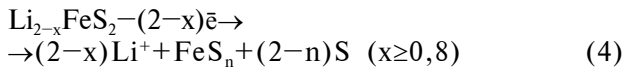
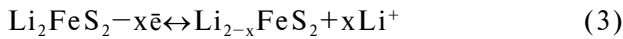
Вступ

Поклади природного дисульфиду заліза широко розповсюджені у земній корі як мінерал FeS₂-пірит і, менш широко, як мінерал FeS₂-марказит. FeS₂-пірит кристалізується у сингонії куба, рідше – октаедра, у вигляді масивних і зернистих агрегатів. На поверхні землі вони легко окислюються киснем повітря і ґрунтовими водами, переходячи у гетит або лимоніт. FeS₂-марказит або «променистий колчедан» кристалізується у ромбічній сингонії і зустрічається у вигляді таблитчастих, голчастих і списоподібних кристалів, шарових конкрецій.

Відомо, що FeS₂-пірит застосовують у первинних літієвих джерелах струму, завдяки високій теоретичній ємності (890 мА·год/г), неви-

сокій вартості і низькій екологічній безпеці. Впродовж останніх трьох декад зусилля розробників літієвих джерел струму були спрямовані на реалізацію батареї FeS₂/Li, що здатна до перезарядження. Її виробництво гальмує недостатня здатність до циклювання батареї і невизначеність деталей механізму редокс-реакції FeS₂ з літієм в органічному електроліті. При дослідженні циклюванні системи FeS₂/Li виходили з механізму, в якому розглядалися реакції інтеркаляції, конверсії, диспропорціонування, які відбуваються за рівняннями (1–4) [1,2]:



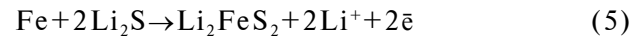


В умовах, що наближаються до термодинамічно рівноважних (при низькій густині струму або застосуванні зниженого розміру частинок піриту), визначено інтеркаляційний механізм у першій стадії розряду (1) і конверсійний механізм у наступній реакції (2) з рівною ємністю при 1,7 В і 1,5 В, відповідно [1,2]. Зарядження реалізується за інтеркаляційним механізмом з формуванням сполуки $\text{Li}_{2-x}\text{FeS}_2$ за реакцією (3), ця сполука перетворюється у конверсійній реакції у FeS_n і S при досягненні $x=0,8$ [1]. У подальшому сірка поводить себе як незалежний катодний матеріал, якому властиві такі проблеми системи Li/S, як розчинність в електроліті полісульфідів літію Li_2S_n ($n > 2$), човниковий механізм і інші паразитичні процеси [3]. Після першого розрядження систему Li/ FeS_2 розглядають як комбінацію двох систем Li/ FeS і Li/S і важливим стає значення анодного літію у перетворенні системи Li/ FeS_2 [4–6].

У комерційному FeS_2 -піриті (Aldrich) [7] у літєвому акумуляторі з електролітом 1,3-діоксолан, ДМЕ, Li-трифторметилсульфонілімід падіння розрядної ємності відносять на рахунок сірко-витратного розчинення Li_xS_n . Спостерігається зростання опору поверхневої плівки на літію як результат розчинення полісульфідів, що відновлюються на літії з формуванням нерозчинних сульфідів Li_2S_2 , Li_2S [8,9], локального замикання системи дрібними частинками літію, що проникають у сепаратор, та витрачання електроліту внаслідок активної взаємодії з дрібними частинками літію. Об'ємні зміни FeS_2 (до 200%) при повторних процесах заряд/розряд подрібнюють частинки активного матеріалу, що призводить до послаблення контактів між ними, неомогенного розподілу електроліту і поляризації електрода.

Визначено основне значення електроліту у ефективному перетворенні системи Li/ FeS_2 . У алкілкарбонатному електроліті при потенціалі вище 2,45 В в анодному процесі утворюються неактивні полісульфіди літію, тоді як в ефірному електроліті на основі дігліму (діетиленгліколю діетилового етеру) із сіллю літій-трифторметилсульфонілімід активність піриту не проявляється в анодному процесі при потенціалах вище 2,0 В [10]. В ефірному електроліті одержано 689 мА·год/г при швидкості розряду 100 мА/г,

і оборотна ємність досягає 90% після 100 циклів при 1000 мА/г. Автори [10] вважають, що перетворення системи при розрядженні відбувається за реакціями (1), (2). При зарядженні система з нанометровим FeS_2 -піритом підкоряється рівнянням (5), (6):



На відміну від ефективного перетворення нанометрового піриту, розрядна ємність піриту FeS_2 з розміром частинок 40 мкм на 180-му циклі досягає 200 мА·год/г у глибовому електроліті [11].

У даному дослідженні здійснено порівняння тонкошарових електродів на основі природного піриту FeS_2 і електрохімічно одержаного FeS_2 -композиту в редокс реакціях з літєм з метою застосування в мініатюрних літєвих акумуляторах.

Методи синтезу і дослідження FeS_2

Об'єкти дослідження – тонкошарові електроди з FeS_2 -піриту уральського родовища і композиту, одержаного на його основі електролізом.

Електроди з природним FeS_2 -піритом виготовляли за методом механічного втирання [12] в м'яку відпалену алюмінієву матрицю для конденсаторів, яка відповідає ГОСТ 25905-83. Маса FeS_2 -піриту в електроді досягає 0,5–0,6 мг/см².

Композитні FeS_2 -електроди одержували із суспензії FeS_2 -природного піриту в електроліті для синтезу тонкошарових залізо-сульфідів на алюмінієвій основі [13]. Склад електроліту, г/л: FeSO_4 7–10; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 5,0–5,5; NiSO_4 1,0; CuSO_4 0,5; FeS_2 1,0. рН 4,1–4,3. Температура електроліту 23–25°C. Сушіння одержаних осадів відбувалося під вакуумом впродовж 7–8 год. Маса активного компонента в електроді дорівнювала 1,5–2,2 мг/см².

Склад і структуру досліджуваних продуктів синтезу визначали за допомогою рентгенофазового аналізу на приладі ДРОН-2 у CuK_α -випромінюванні.

Розрядно-зарядні характеристики електродів визначали в герметично ізольованій триелектродній комірниці з літєвим протиелекродом і Li/Li⁺-елекродом порівняння. Для виготовлення електролітів використано реактиви: LiClO_4 (Іодобром), пропіленкарбонат (ПК, Sigma-Aldrich), діметоксиетан (ДМЕ, ALFA-AESAR), LiAsF_6 (FMC), диметилкарбонат (ДМК, Merck), діетилкарбонат (ДЕК, Merck).

Операції складання комірок виконували у рукавичному боксі у сухій атмосфері аргону.

Розрядно-зарядні характеристики виготовлених електродів визначали на іспитовому стенді з програмним забезпеченням. Циклічні вольтамперограми знімали за допомогою аналітичного радіометру VoltaLab PGZ 301.

Результати та обговорення

Дослідження тонкошарового природного FeS_2 -піриту

Сульфід заліза FeS_2 уральського родовища, що було включено у кількості $0,6 \text{ мг/см}^2$ без домішок електропровідного наповнювача в алюмінієву струмопровідну основу механічним втиранням, у гальваностатичному зарядно-розрядному циклуванні показав наступні результати. Розрядно-зарядний профіль макету літєвого джерела струму на основі природного дисульфиду заліза з електролітом ЕК, ДМК, 1 моль/л LiPF_6 у першому циклі має вигляд, показаний на рис. 1. Розрядний процес характеризується наявністю горизонтально-похилої ділянки у межах напруги $1,6\text{--}1,3 \text{ В}$, тоді як анодний процес відбувається у дві стадії: поблизу $1,80$ та $2,45 \text{ В}$ (рис. 1,а). При подальшому циклуванні (рис. 1,б) на розрядній кривій з'являється ще одна розрядна стадія у межах $2,2\text{--}2,0 \text{ В}$.

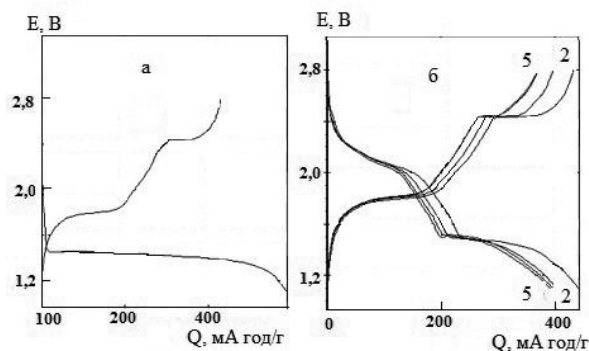


Рис. 1. Розрядно-зарядна крива системи FeS_2 -природний пірит/ Li : а – у першому циклі; б – у 2–5 циклах.

$$i_{\text{розр}}=0,05 \text{ mA/cm}^2, i_{\text{заряд}}=0,03 \text{ mA/cm}^2$$

Розбіжність у значеннях розрядної ємності першого і другого циклів (рис. 1,а-б) виникає внаслідок перетворення FeS_2 -природного піриту у першому зарядному процесі з утворенням в електроліті розчиненого продукту реакції з літєм. Про це свідчать розрядні криві, одержані на електроді з електрохімічно малоактивної нержавіючої сталі 18Н12Х9Т, позначеного далі як електрод SS. Його застосовують як основу для одер-

жання електролізом тонкошарових сульфідних сполук і струмознімач у літєвому джерелі струму. При взаємодії з навколишнім середовищем поверхня SS-електроду вкривається тонким шаром оксидів металів (Fe, Ni, Cr, Ti), що входять до складу нержавіючої сталі. В дослідженому електроліті оксиди цих металів проявляють низьку електрохімічну активність у першому розрядному процесі при взаємодії з літєм, яка втрачається у другому і подальших циклах. У «свіжому» електроліті на розрядній кривій SS-електрода у першому циклі спостерігається ділянка напруги $1,45\text{--}1,40 \text{ В}$ (рис. 2,а). Розрядна крива SS-електрода у першому циклі в електроліті, в якому проходило циклування FeS_2 -природного піриту (рис. 2,б), відрізняється від розрядної кривої у «свіжому» електроліті. У електроліті, який вже використано для циклування, на розрядних кривих спостерігається ділянка напруги $2,4\text{--}2,0 \text{ В}$, яку на основі літературних даних можна віднести до відновлення полісульфідів літїю, утворених при зарядженні FeS_2 .

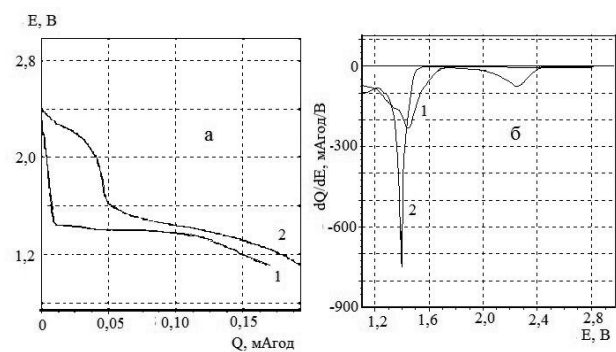


Рис. 2. Електрохімічні характеристики систем SS-електрод/ Li у першому циклі: а – розрядні криві, б – диференціальна розрядна ємність у функції потенціалу електрода. 1 – «свіжий» електроліт; 2 – електроліт, в якому циклували FeS_2

Для визначення лімітувальної стадії електрохімічного перетворення FeS_2 -природного піриту проаналізовано його криві диференціальної ємності при різних значеннях розрядно-зарядного потенціалу. У розрядно-зарядному процесі в інтервалі $2,8\text{--}1,1 \text{ В}$ диференціальні криві мають по два піки у розряді та заряді у другому та подальших циклах (рис. 3).

Стабільне циклування макету на основі FeS_2 -природного піриту триває в обмеженому інтервалі $2,1\text{--}1,1 \text{ В}$ (рис. 4). Деінтеркаляційна стадія при $1,8 \text{ В}$ для природного FeS_2 -піриту стабілізується на п'ятому циклі, стадія при $2,4 \text{ В}$

значно нівелюється у подальших 75–90 циклах.

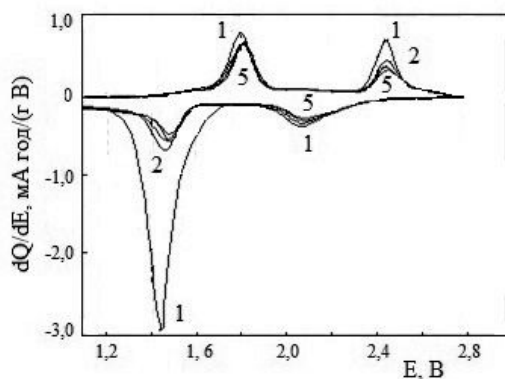


Рис. 3. Залежність диференціальної ємності системи природний FeS_2 -пірит/Li від потенціалу. Цифри біля кривих – номери циклів, $E_{\text{зар}}=2,8$ В

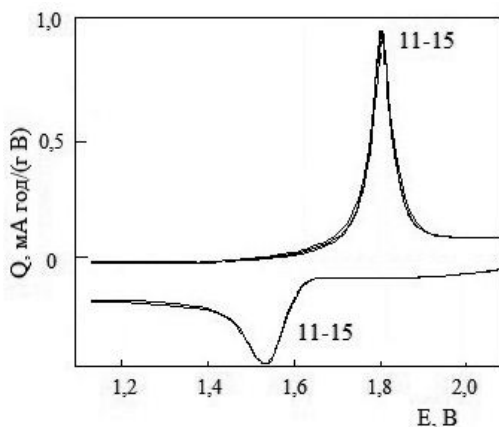


Рис. 4. Залежність диференціальної ємності системи природний FeS_2 -пірит/Li від потенціалу. Цифри біля кривих – номери циклів, $E_{\text{зар}}=2,1$ В

Зворотна ємність природного FeS_2 -піриту без домішок в редокс-реакції з літєм в межах 2,8–1,1 В знижується на 90-му циклі майже вдвічі (рис. 5,а-б). Ці результати співпадають з даними, що надано у попередніх дослідженнях FeS_2 -піриту [4,6]. Падіння розрядної ємності FeS_2 було пов'язано з утворенням електрохімічно неактивних полісульфідів літію (при 2,45 В в анодному процесі), які розчиняються в апротонному електроліті. За даними [4,6], на 90-му циклі в системі FeS_2 /Li починається швидке падіння розрядної ємності і деградація системи, спровокована її коротким замкненням подрібненими частинками літію, які пронизують сепаратор.

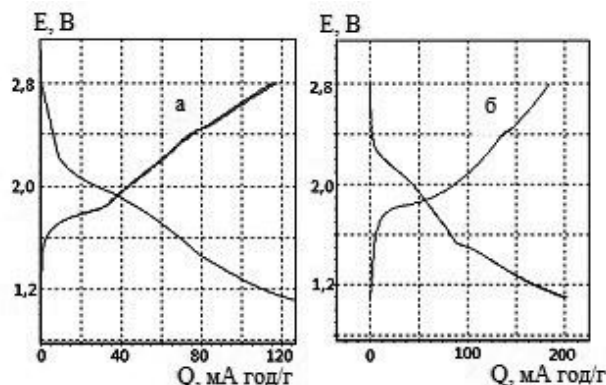


Рис. 5. Розрядно-зарядні криві системи природний FeS_2 -пірит/Li: а – у 75-ому циклі, $i_{\text{розр}}=0,20$ mA/cm^2 , $i_{\text{заряд}}=0,03$ mA/cm^2 , $E_{\text{заряд}}=2,8$ В; б – у 90-му циклі, $i_{\text{розр}}=0,05$ mA/cm^2 , $i_{\text{заряд}}=0,03$ mA/cm^2 , $E_{\text{заряд}}=2,8$ В

Дослідження тонкошарового електрохімічно одержаного FeS_2 -композиту

За даними рентгенофазового аналізу у складі осадів, одержаних електролізом, наявні FeS_2 зі структурою пірит і FeS_2 зі структурою марказит з домішкою Fe_2O_3 (рис. 6).

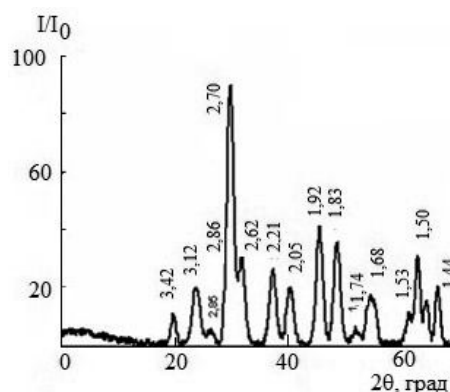


Рис. 6. Рентгенівська дифрактограма електролітично одержанного FeS_2 -композиту

Спостерігається розбіжність у профілях розрядно-зарядних кривих FeS_2 -природного піриту (рис. 1) та FeS_2 -композиту, одержаного електрохімічно із суспензії природного FeS_2 -піриту в електроліті для одержання залізо-сульфідів (рис. 7).

На відміну від природного піриту, на зарядній кривій електрохімічно одержаного FeS_2 -композиту (рис. 7) відсутня стадія поблизу 2,45 В, що пов'язана з утворенням полісульфідів літію. Розрядна ємність FeS_2 -композиту стабілізуєть-

ся на рівні 325–350 мА·год/г.

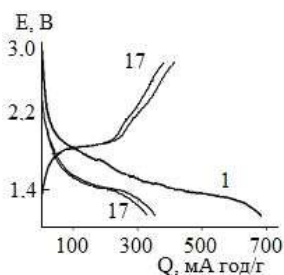


Рис. 7. Розрядно-зарядні криві системи FeS_2 -композит/Li. Вміст FeS_2 -композиту $2,06 \text{ мг/см}^2$, $i_{\text{розр}}=0,05 \text{ мА/см}^2$, $i_{\text{заряд}}=0,03 \text{ мА/см}^2$. Електроліт: PVdF-CTFE (Solway), діоксолан, тетрагідрофуран, $0,4 \text{ М LiCF}_3\text{SO}_3$

Інтерес викликає використання металосульфідів, зокрема, FeS_2 , для підвищення розрядної ємності перспективного літєвого акумулятора із сірчаним катодом [6]. Сптворення FeS_2 , пов'язане з утворенням розчинних в електроліті неактивних полісульфідів літію, є перешкодою для їх використання. Результати перетворення електролітично одержаного FeS_2 -композитного електрода в редокс-реакції з літєм без наявності у деінтеркаляційному процесі стадії формування розчинних полісульфідів поблизу $2,4 \text{ В}$ і відповідній їй стадії при $2,2 \text{ В}$ в інтеркаляції дають підставу вважати перспективним застосування FeS_2 -композиту у літєвому сірчаному акумуляторі.

Електродна кінетика електролітично одержаного сульфїду залїза

Циклічні вольтамперограми FeS_2 -композиту зареєстровано при різних швидкостях розгортання потенціалу в інтервалі потенціалів $2,8\text{--}1,1 \text{ В}$ (рис. 8).

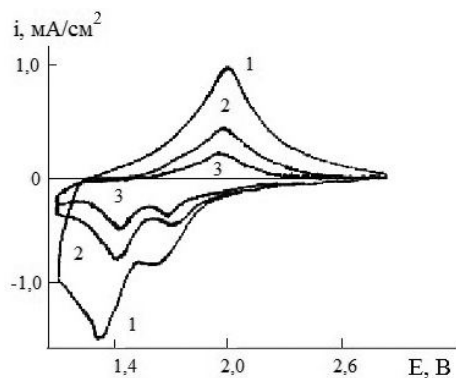


Рис. 8. Циклічні вольтамперограми FeS_2 -композиту ($2,2 \text{ мг/см}^2$) при різних швидкостях розгортання потенціалу v , В/с: 1 – $5 \cdot 10^{-4}$, 2 – $2 \cdot 10^{-4}$, 3 – $1 \cdot 10^{-4}$

Типова циклічна вольтамперограма електрода при найменшій швидкості розгортання потенціалу (100 мкВ/с), що знята після стабілізації впродовж 10 сканувань, наведено на рис. 8 (крива 3). На ній виявлено два катодних піки ($1,74$ та $1,42 \text{ В}$) та один анодний ($1,96 \text{ В}$). Вплив швидкості сканування потенціалу на форму кривих виявляється у тому, що ширина напівпиків зростає зі зростанням швидкості розгортання потенціалу. Так, для найбільшого піка поблизу $1,4 \text{ В}$ значення $E_{p/2}=0,20 \text{ В}$ при 100 мкВ/с , а при 500 мкВ/с – $E_{p/2}=0,38 \text{ В}$. Загальний заряд при відновленні зростає при зниженні швидкості розгортання потенціалу. Різниця потенціалів катодного та анодного піків зростає при підвищенні швидкості розгортання потенціалу. Наприклад, для найбільшого катодного піка вона збільшується від $0,50 \text{ В}$ (при 100 мкВ/с) до $0,65 \text{ В}$ (при 500 мкВ/с). Ці ефекти можуть бути викликані повільним перенесенням Li^+ через межу електрод/розчин або через твердофазний активний матеріал.

Форма циклічної вольтамперограми при найменшій швидкості розгортання потенціалу подібна до кривих диференціальної ємності (рис. 9), одержаних з гальваностатичних розрядно-зарядних кривих FeS_2 -композиту при циклюванні в інтервалі потенціалів $2,8\text{--}1,1 \text{ В}$ при низькій густині струму $0,03 \text{ мА/см}^2$. Проте, спостерігаються вузькі піки на кривих диференціальної ємності (рис. 9) і ця система більше наближається до термодинамічно рівноважної системи, ніж у випадку, наданому на рис. 8.

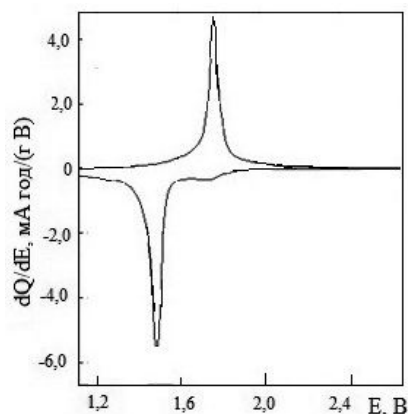


Рис. 9. Криві залежності диференціальної ємності від потенціалу FeS_2 -композиту

Розрядно-зарядна ємність FeS_2 -композиту залежить від швидкості розгортання потенціалу

лу. Із збільшенням швидкості розгортання потенціалу ємність знижується, як видно із даних таблиці. Оборотноість анодного процесу по відношенню до катодного в указаному інтервалі швидкостей неповна.

Зміна розрядно-зарядної ємності в залежності від швидкості розгортання потенціалу за даними циклічної вольтамперометрії

ν , В/с	$Q_{\text{катод}}$, МА·год	$Q_{\text{анод}}$, МА·год	$Q_{\text{катод}}/Q_{\text{анод}}$
$5 \cdot 10^{-4}$	0,3894	0,3657	1,060
$2 \cdot 10^{-4}$	0,4510	0,4173	1,080
$1 \cdot 10^{-4}$	0,4781	0,4710	1,015

Вольтамперограми при найменшій з використаних швидкостей розгортання потенціалу (100 мкВ/с) мають розширені максимуми при розряді і заряді. Велика різниця потенціалів катодного та анодного піків, що дорівнює 0,65 В, при низькій швидкості розгортання швидше за все вказує на «внутрішню» термодинамічну, а не кінетичну необоротність процесу. Великі величини потенціалів ширини напівпіків (0,38 В) свідчать про наявність відхилення рівноважного потенціалу від нернстовської залежності [14].

Величина піка струму вольтамперометричних кривих у процесах інтеркаляції/деінтеркаляції в умовах оборотної кінетики і рівномірного розподілу інтеркальованих частинок за товщиною матеріалу лінійно залежить від швидкості розгортання потенціалу [15]:

$$I_p = F Q_{\text{max}} \nu / RT(g+4), \quad (7)$$

де I_p – пікове значення струму циклічної вольтамперограми (А/см²); Q_{max} – максимальний кулонівський заряд (Кл); ν – швидкість розгортання потенціалу (В/с); g – параметр взаємодії інтеркальованих частинок; F , R , T – число Фарадея, універсальна газова стала та абсолютна температура, відповідно.

У такому разі відношення I_p/ν , що дорівнює максимальній інтеркаляційній ємності, не повинно залежати від швидкості розгортання потенціалу.

На підставі даних рис. 8 був побудований рис. 10, згідно з яким в інтервалі низьких швидкостей значення максимальної ємності, що чисельно дорівнює I_p/ν , зменшується зі зростанням швидкості розгортання потенціалу. У такому випадку рівняння (7) не виконується і процес не є рівноважним. Лінійна залежність пікових значень розрядного струму від квадрату

швидкості розгортання потенціалу свідчить про дифузійні ускладнення інтеркаляційного процесу у досліджуваному електроді (рис. 11).

У випадку дифузійного гальмування струм піка найчастіше оцінюють за допомогою рівняння Рендлса-Шевчика:

$$I_p = 0,446 n^{0,5} F S (F / RT)^{0,5} D^{0,5} \nu^{0,5} c_0, \quad (8)$$

де n – число електронів, що припадає на один іон Li^+ ($n=1$); ν – швидкість розгортання потенціалу (В/с); C_0 – об'ємна концентрація частинок в твердій фазі (моль/см³); S – площа поверхні електрода (см²); D – ефективний коефіцієнт дифузії іонів Li^+ в активному матеріалі (см²/с).

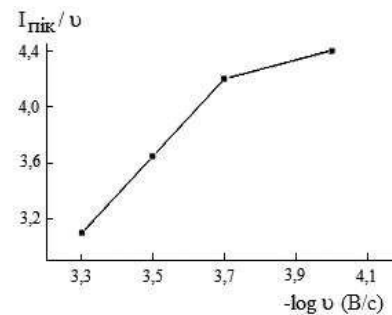


Рис. 10. Логарифмічна залежність параметру $I_{\text{пик}}/\nu$

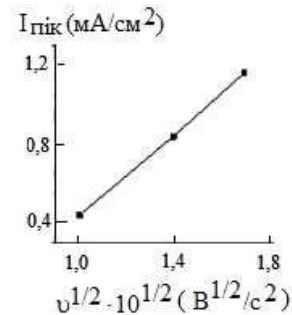


Рис. 11. Квадратична залежність пікового струму $I_{\text{пик}}$

Була розрахована величина ефективного коефіцієнта дифузії іонів літію при відновленні, що відповідає потенціалу катодного піка струму 1,4 В. Об'ємну концентрацію $C_0=0,06$ моль/см³ визначали, виходячи із щільності катодного матеріалу (4,17 г/см³) і максимального ступеня відновлення (1,8). Знайдений таким чином коефіцієнт дифузії дорівнює $5,58 \cdot 10^{-11}$ см²/с.

Дифузія літію в деінтеркаляційному процесі відбувається повільніше, ніж при інтеркаляції. Коефіцієнт дифузії при деінтеркаляції до-

рівнює $1,98 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$.

Висновки

FeS₂-пірит уральського родовища без домішок електропровідного наповнювача і сполучної речовини у тонкошаровому електроді у середовищі алкілкарбонатного електроліту (ЕК, ДМК, LiPF₆) показує електрохімічну активність в деінтеркаляційній реакції з літієм поблизу 2,4 В відносно Li/Li⁺-електроду. На основі літературних даних її віднесено до небажаних процесів спотворення FeS₂ унаслідок формування і розчинення в електроліті неактивних полісульфідів літію, що призводить до втрати розрядної ємності при циклюванні. Зворотне перетворення досліджуваного природного FeS₂-піриту в алкілкарбонатному середовищі відбувається в інтервалі 2,1–1,1 В.

В середовищі простих ефірів діоксолан, тетрагідрофуран із сіллю LiCF₃SO₃ у полімерній матриці PVdF-CTFE одержаний електрохімічно FeS₂-композит в деінтеркаляційному процесі з літієм не проявляє небажаної електрохімічної активності в регіоні потенціалів поблизу 2,4 В. Це явище обумовлено ефектом впливу ефірних розчинників, літієвої солі і полімерної матриці. Це наводить на думку, що електролітично одержаний FeS₂-композит у певних умовах може бути перспективним підвищувачем розрядної ємності літієвого сірчаного акумулятору і адсорбційним поглиначем полісульфідів літію.

У кінетичних дослідженнях електрохімічно одержаного FeS₂-композиту значення ефективного коефіцієнта дифузії іонів літію, які встановлено за методом циклічної вольтамперометрії ($5,58 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$), співпадають з даними, отриманими для Fe-сульфідного електрода, визначеними за методом гальваностатичного циклювання ($4,2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ [16]).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Fong R., Dahn J.R., Jones C.H.W. Electrochemistry of pyrite based cathodes for ambient temperature lithium batteries // J. Electrochem. Soc. – 1989. – Vol.136. – P.3206-3210.
2. Shao-Horn Y., Osmialowski S., Horn Q.C. Reinvestigation of lithium reaction mechanisms in FeS₂ pyrite at ambient temperature // J. Electrochem. Soc. – 2002. – Vol.149. – P.A1547-A1555.
3. Zhang S.S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: fundamental chemistry, problems, and solutions // J. Power Sources. – 2013. – Vol.231. – P.153-162.
4. Zhang S.S. The redox mechanism of FeS₂ in non-aqueous electrolytes for lithium and sodium batteries // J. Mater. Chem. A. – 2015. – Vol.3. – P.7689-7694.
5. Zhang S.S., Tran D.T. Electrochemical verification of the redox mechanism of FeS₂ in a rechargeable lithium battery // Electrochim. Acta. – 2015. – Vol.176. – P.784-789.
6. Interaction of FeS₂ and sulfur in Li-S battery system / Sun K., Cama C.A., DeMayo R.A., Bock D.C., Tong X., Su T., Marschlok A.C., Takeuchi K.J., Takeuchi E.S., Gan H. // J. Electrochem. Soc. – 2017. – Vol.164. – P.A6039-A6046.
7. Zhang S.S., Tran D.T. Mechanism and solution for the capacity fading of Li/FeS₂ battery // J. Electrochem. Soc. – 2016. – Vol.163. – P.A792-A797.
8. Synthesis and electrochemical performance of bud-like FeS₂ microspheres as anode materials for rechargeable lithium batteries / Zhang D., Wu G., Xiang J., Jin J., Cai Y., Li G. // Mater. Sci. Eng. B. – 2013. – Vol.178. – P.483-488.
9. Zhang S.S., Read J.A. A new direction for the performance improvement of rechargeable lithium /sulfur batteries // J. Power Sources. – 2012. – Vol.200. – P.77-82.
10. FeS₂ microspheres with an ether-based electrolyte for high-performance rechargeable lithium batteries / Hu Z., Zhang K., Zhu Z., Tao Z., Chen J. // J. Mater. Chem. A. – 2015. – Vol.3. – P.12898-12904.
11. Глоба Н.И., Сирош В.А., Присяжный В.Д. Гальваностатические характеристики FeS₂ в соль-сольватных электролитах бис-(трифторметан) сульфонил имид-линейный эфир // Электронная обработка материалов. – 2014. – Т.50. – № 4. – С.76-83.
12. Electrochemical behavior of electrodes comprising micro- and nano-sized particles of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄: a comparative study / Kovacheva D., Markovsky B., Salitra G., Talyosef Y., Gorova M., Levi E., Riboch M., Kim H.-J., Aurbach D. // Electrochim. Acta. – 2005. – Vol.50. – P.5553-5560.
13. Пат. 60953, Україна, Спосіб отримання активного катодного матеріалу для літієвих акумуляторів / Шембель Е., Нагирный В., Апостолова Р., Новак Р. – заявка 2003 077001, заявл. 25.07.2003, опубл. 15.08.2005 МПК⁷ H01 M 10/24.
14. Определение параметра взаимодействия интеркалированных ионов лития в некоторых электродных материалах литиевых источников тока / Тысячный В.П., Шембель Е.М., Апостолова Р.Д., Глоба Н.И., Максютя И.М., Нагирный В.М., Задерей Н.Д. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 5. – С.180-184.
15. Diard J.P., Le Gorrec B., Montella C. Logistic differential equation: a general equation for electrointercalation processes? // J. Electroanal. Chem. – 1999. – Vol.475. – P.190-192.
16. Исследование электродной кинетики интеркаляции ионов лития в электролитический FeS₂-композит / Банник Н.Г., Тысячный В.П., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2006. – № 4. – С.151-154.

Надійшла до редакції 27.09.2019

THIN-LAYER ELECTRODES PREPARED FROM NATURAL FeS₂-PYRITE AND ELECTROLYTICALLY SYNTHESIZED FeS₂ COMPOSITE FOR THEIR APPLICATION IN LITHIUM BATTERY

R.D. Apostolova*, E.M. Shembel

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: apostolova.rd@gmail.com

It was stated that the natural FeS₂-pyrite (without any additives of electroconductive filler and binder) in the form of a thin-film electrode in a medium of alkyl carbonate electrolyte (ethylene carbonate, dimethyl carbonate, and LiPF₆) showed an electrochemical activity in the deintercalation reaction with lithium at about 2.4 V vs. Li/Li⁺ reference electrode. This reaction was associated with the distortion of FeS₂ due to the dissolution of generated inactive lithium polysulfides in the electrolyte, which, in turn, resulted in a loss of the discharge capacity of lithium accumulator during cycling. A reversal cycling of the investigated FeS₂-pyrite in an alkyl carbonate medium occurred in the potential range of 2.1 to 1.1 V. In ethers of dioxolan and tetrahydrofuran THF with LiCF₃SO₃ salt in a polymer matrix poly (vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) (PVdF-CTFE), the electrochemically produced FeS₂-composite did not exhibit an undesirable electrochemical activity at the potentials near 2.4 V in deintercalation process with lithium. This phenomenon was caused by a triple effect of ethereal solvents (dioxolan and tetrahydrofuran), lithium salt (LiCF₃SO₃) and polymer matrix (PVdF-CTFE). The effective diffusion coefficient of lithium ions for the electrochemically produced FeS₂-composite was determined by the method of cyclic voltammetry ($5.58 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$); it coincided with the data obtained by galvanostatic cycling. Thus, an electrochemically fabricated FeS₂-composite can be successfully used in the lithium/sulfur accumulators.

Keywords: natural FeS₂-pyrite; electrochemically produced FeS₂-composite; Li-accumulator; lithium; cyclic voltammetry; diffusion coefficient.

REFERENCES

1. Fong R., Dahn J.R., Jones C.H.W. Electrochemistry of pyrite-based cathodes for ambient temperature lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 1989, vol. 136, pp. 3206-3210.
2. Shao-Horn Y., Osmialowski S., Horn Q.C. Reinvestigation of lithium reaction mechanisms in FeS₂ pyrite at ambient temperature. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, vol. 149, pp. A1547-A1555.
3. Zhang S.S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: fundamental chemistry, problems, and solutions. *Journal of Power Sources*, 2013, vol. 231, pp. 153-162.
4. Zhang S.S. The redox mechanism of FeS₂ in non-aqueous electrolytes for lithium and sodium batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, pp. 7689-7694.
5. Zhang S.S., Tran D.T. Electrochemical verification of the redox mechanism of FeS₂ in a rechargeable lithium battery. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 176, pp. 784-789.
6. Sun K., Cama C.A., DeMayo R.A., Bock D.C., Tong X., Su T., Marschilok A.C., Takeuchi K.J., Takeuchi E.S., Gan H. Interaction of FeS₂ and sulfur in Li-S battery system. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, vol. 164, pp. A6039-A6046.
7. Zhang S.S., Tran D.T. Mechanism and solution for the capacity fading of Li/FeS₂ battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, pp. A792-A797.
8. Zhang D., Wu G., Xiang J., Jin J., Cai Y., Li G. Synthesis and electrochemical performance of bud-like FeS₂ microspheres as anode materials for rechargeable lithium batteries. *Material Sciences and Engineering: B*, 2013, vol. 178, pp. 483-488.
9. Zhang S.S. Read J.A. A new direction for the performance improvement of rechargeable lithium/sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 2012, vol. 200, pp. 77-82.
10. Hu Z., Zhang K., Zhu Z., Tao Z., Chen J. FeS₂ microspheres with an ether-based electrolyte for high-performance rechargeable lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, pp. 12898-12904.
11. Globa N.I., Sirosh V.A., Prisyazhnyi V.D. Galvanostatic characteristics of FeS₂ in salt-solvate lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide and linear ether electrolytes. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, vol. 50, pp. 356-363.
12. Kovacheva D., Markovsky B., Salitra G., Talyosef Y., Gorova M., Levi E., Riboch M., Kim H.-J., Aurbach D. Electrochemical behavior of electrodes comprising micro- and nano-sized particles of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄: a comparative study. *Electrochimica Acta*, 2005, vol. 50, pp. 5553-5560.
13. Shembel E.M., Nagirniy V.M., Apostolova R.D., Novak P., *Sposib otrimann'ya aktyvnogo katodnogo materiala dl'ya litijevykh akumuljatoriv* [Method of preparation of active cathode materials for lithium accumulators]. Patent UA, no. 60953, 2003. (in Ukrainian).
14. Tisjachniy V.P., Shembel E.M., Apostolova R.D., Globa N.I., Maksiuta I.M., Nagirniy V.M., Zaderey N.D. Opredelenie parametra vzaimodeistviya interkalirovannykh ionov litiya v nekotorye elektrodnye materialy litievyykh istochnikov toka [Determination of the interaction parameter of intercalated Li-ions into some electrode materials of lithium power sources]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2003, no. 5, pp. 180-184. (in Russian).
15. Diard J.P., Le Gorrec B., Montella C. Logistic differential equation: a general equation for electrointercalation processes? *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, vol. 475, pp. 190-192.
16. Bannik N.G., Tisjachniy V.P., Apostolova R.D., Shembel E.M. Issledovaniya elektrodnoi kinetiki Li-ionnoi interkal'atsii v elektroliticheskii FeS₂ kompozit [Study of the electrode kinetics of Li-ion intercalation into electrolytic FeS₂-based composites]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2006, no. 4, pp. 151-154. (in Russian).