

Р.Д. Апостолова, А.В. Тронь, А.С. Баскевич, Е.М. Шембель

## ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ ЖЕЛЕЗА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ, В МАКЕТЕ ЛИТИЕВОГО АККУМУЛЯТОРА С ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Для повышения эффективности циклирования электролитических сульфидов железа в макете литиевого аккумулятора с жидким электролитом (этиленкарбонат, диметилкарбонат, 1 М LiClO<sub>4</sub>) поверхность тонкослойного железо-сульфидного электрода покрывали пленкой твердого стекловидного электролита. Результаты модификации зависят от интервала разрядно-зарядного напряжения макетов. Покрытие твердым электролитом можно рекомендовать для повышения адгезии электролитических металло-сульфидных катодных материалов в литиевых аккумуляторах, работающих в интервале напряжения 2.8—1.1 В. При потенциалах ниже 1 В относительно Li/Li<sup>+</sup> твердый электролит участвует в электрохимическом необратимом процессе на FeS, Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> и стали 18Н12Х9Т и не может быть полезным для FeS, Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, используемых в качестве анодных материалов литий-ионных батарей.

Катодные и анодные материалы в результате химического и электрохимического взаимодействия с Li<sup>+</sup>-содержащими жидкофазными апротонными электролитами обычно покрыты поверхностными пленками (SEI-Solid electrolyte interface), играющими ключевую роль в преобразовании литиевых и литий-ионных батарей [1]. Снижению необратимой емкости батарей способствует модификация поверхностных пленок добавками, которые вводят либо в электролит, либо непосредственно на активный материал, что влечет за собой изменение морфологии и химического состава границы электрод—электролит [1, 2].

Электролитические сульфиды железа с условным обозначением (*e*-Fe<sub>x</sub>S<sub>y</sub>), представляющие интерес для тонкослойных электродов литиевых аккумуляторов, работоспособных при температуре окружающей среды, теряют разрядную емкость по мере циклирования по ряду причин [3]. Одной из них является паразитная реакция взаимодействия активного материала (*e*-Fe<sub>x</sub>S<sub>y</sub>)-электрода с алкилкарбонатным электролитом с образованием полимерной пленки на электроде. В данной работе для повышения эффективности циклирования электролитических сульфидов железа поверхность (*e*-Fe<sub>x</sub>S<sub>y</sub>)-электрода модифицировали, покрывая тонким слоем твердого стекловидного электролита. Проведено сравнение результатов модификации (*e*-Fe<sub>x</sub>S<sub>y</sub>)-электрода в условиях электрохимического преобразования его в макетах литиевого аккумулятора в зависимости от интервала разрядно-зарядного напряжения.

Сульфиды железа (*e*-Fe<sub>x</sub>S<sub>y</sub>) получали на ка-

тоде из водных растворов сульфата железа (II) в присутствии тиосульфат-ионов, г·л<sup>-1</sup>: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O — 13—15, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O — 5.0—5.5 (при комнатной температуре, pH 3.9—4.2, *i*<sub>катод</sub> = 2—5 мА·см<sup>-2</sup>) [4]. На алюминиевой подложке были получены электролитические сульфиды железа (*e*-Fe<sub>x</sub>S<sub>y</sub>/Al), которые исследовали в интервале напряжения 2.8—1.1 В в качестве катодных материалов для литиевых аккумуляторов. Сульфиды (*e*-Fe<sub>x</sub>S<sub>y</sub>/SS) в качестве анодных материалов для литий-ионной системы осаждали на подложке из нержавеющей стали 18Н12Х9Т и исследовали в ряду напряжения 2.80—0.10 В.

В исследованиях использовали твердый неорганический электролит состава Li<sub>2</sub>O—LiF—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (содержание Li<sub>2</sub>O ≥ 40 % мол.). Синтез электролита проводили при температуре 950 °С в течение 30 мин [5]. Затем расплав быстро охлаждали методом прокатки между массивными металлическими валками. Электролит наносили на поверхность железо-сульфидного электрода равномерным слоем толщиной 5—20 мкм.

Для определения морфологии электролитических осадков сульфидных материалов проводили фоторегистрацию полученных образцов с объектива оптического микроскопа Optical microscope NU-2, Carl Zeiss при увеличении 312.5. Для получения фотоизображений использовали цифровую фотокамеру Canon Power Shot A530 с разрешающей способностью 5.0 megapixels в ручном режиме фотосъемки.

Фазовый состав осадков определяли по рентгеновской дифрактограмме, полученной на диф-

рактометре ДРОН-2.0 с использованием монокристалла LiF в качестве монохроматора в  $\text{CoK}\alpha$ -излучении.

Электрохимические характеристики  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$  исследовали в макете дискового ХИТ 2325 с литиевым противоэлектродом, а также в трехэлектродной ячейке с литиевым вспомогательным электродом и  $\text{Li}/\text{Li}^+$ -электродом сравнения при комнатной температуре. Их заполняли электролитом состава 1:1 (объем.) этиленкарбонат : диметилкарбонат (ЭК : ДМК, Merck, Германия), 1 М  $\text{LiClO}_4$  (Иодобром, Украина). Содержание воды в электролите, установленное по методу К. Фишера, не превышает 0.005 %. В анодах макетов литиевого ХИТ использовали пластины лития избыточной массы.

Сборку макетов и ячеек проводили в атмосфере сухого аргона в перчаточном боксе. Гальваностатическое циклирование макетов осуществляли на испытательном стенде с программным обеспечением. Регистрацию циклических вольтамперограмм проводили на аналитическом радиометре VoltaLab PJZ 301.

Физико-химические, структурные и электрохимические характеристики  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$  зависят от технологических параметров синтеза, природы подложки и массы железосульфида в тонкослойном электроде. Поэтому вначале представлены структурные характеристики и морфология поверхности исследуемых железосульфидных соединений массой 5.0—6.0  $\text{мг}/\text{см}^2$ .

*Морфология поверхности  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{Al}$  и  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ .* Сравнение поверхности осадков  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ , полученных в данной работе на нержавеющей стали (рис. 1, а) и алюминии (рис. 1, б), показывает незначительную разницу в размерах образующих их сфероидных микрометрических зерен.

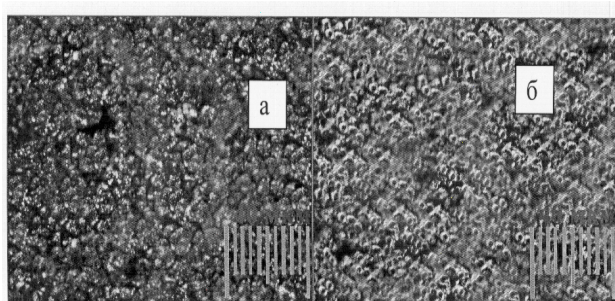


Рис. 1. Изображение поверхности осадков в оптическом микроскопе:  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$  (а),  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{Al}$  (б).

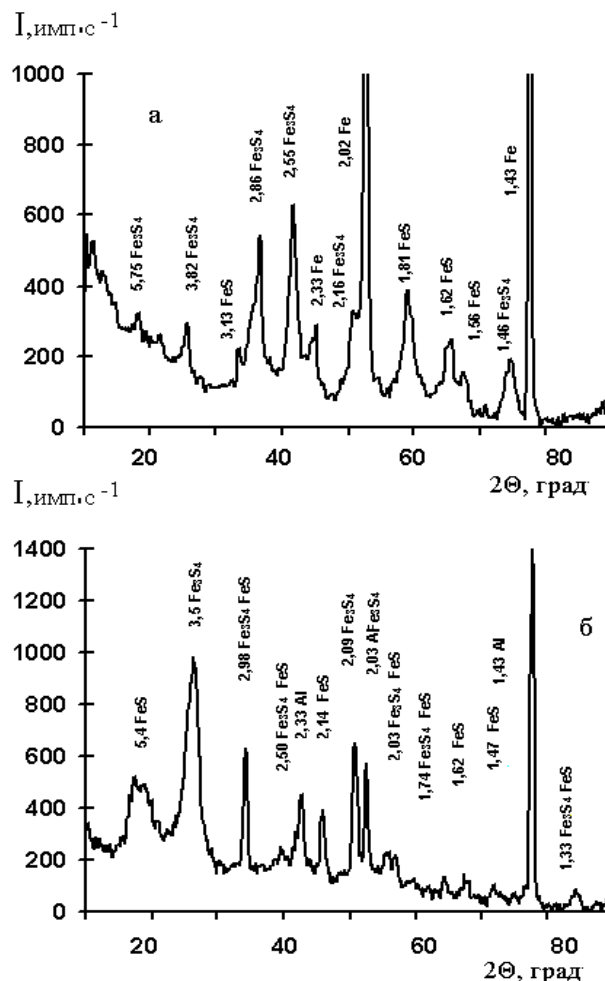


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы:  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$  (а),  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{Al}$  (б). Fe, Al — рефлексы подложки из 18Н-12Х9Т и алюминия соответственно,  $I$  — интенсивность.

*Фазовый состав  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ -осадков.* Рентгенофазовый анализ показал наличие железосульфидных фаз FeS mackinawite (15-37) и  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  в составе  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ , осажденных на нержавеющей стали и алюминиевой подложке (рис. 2). Структура  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  зависит от структуры подложки. В составе осадков, полученных на подложке из нержавеющей стали, преобладает фаза  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  с гексагональной структурой smythite (10-437), тогда как в осадке на алюминии преобладающей структурой фазы  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  является кубическая структура greigite (23-1123). Размер кристаллитов осадка на алюминиевой подложке, определенный по индексам отражения фазы  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  (311), равен 32 нм, а в осадке на нержавеющей стали размер кристал-

литов в два раза меньше.

*Электрохимические характеристики  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{Al}$ .* При сравнении электрохимических характеристик немодифицированных  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{Al}$ -электродов и аналогичных образцов, покрытых твердым электролитом, установлено, что модификация сульфидного материала не изменяет разрядно-зарядный профиль макетов литиевого аккумулятора в интервале напряжения 2.8—1.1 В. Разрядно-зарядные кривые модифицированного  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{Al}$ -электрода показаны на рис. 3. Подобие их разрядно-зарядным кривым немодифицированного железо-сульфидного электрода выражается в том, что разрядная кривая первого цикла отличается от таковых последующих циклов: разрядная емкость первого цикла выше, чем второго и последующих циклов; необратимая емкость — около 20—25 %; среднее разрядное напряжение — 1.45, зарядное — 1.80 В; нет заметной разницы в значениях разрядной емкости модифицированного и немодифицированного электродов в начале циклирования. Данные свидетельствуют о том, что твердый электролит не вступает в электрохимические реакции с активным электродным материалом  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{Al}$  в интервале напряжения 2.8—1.1 В.

Пленка твердого электролита массой  $0.5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$  на поверхности  $(\text{FeS}, \text{Fe}_3\text{S}_4)/\text{Al}$ -электрода массой  $5.0\text{—}6.0 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$  помогает поддерживать удовлетворительную адгезию сульфидов железа к

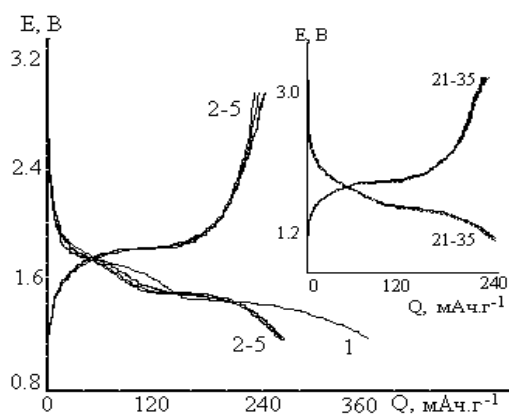


Рис. 3. Разрядно-зарядные кривые макета  $(\text{FeS}, \text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Al}$  — твердый электролит) / ЭК, ДМК,  $1 \text{ M LiClO}_4/\text{Li}$  в первых 5 циклах;  $i_{\text{разр}}=0.06$ ,  $i_{\text{заряд}}=0.05 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ . На вставке — то же для 21–35 циклов;  $E$  — напряжение,  $Q$  — емкость.

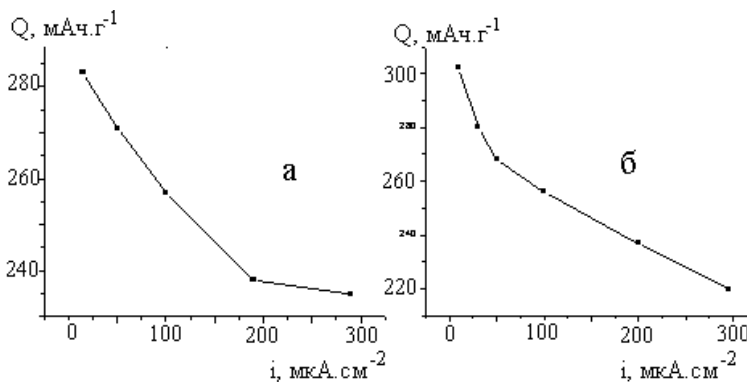


Рис. 4. Изменение разрядной емкости  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{Al}$ -электрода ( $Q$ ) с изменением разрядной плотности тока ( $i_{\text{разр}}$ ): *a* — модифицированный; *b* — немодифицированный электрод.

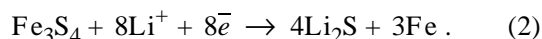
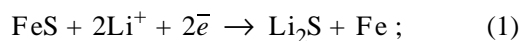
подложке при циклировании и способствует стабилизации разрядной емкости макетов. Падение разрядной емкости немодифицированного железо-сульфидного электрода составляет 0.50—0.75 %/цикл, модифицированного — 0.25 %/цикл на протяжении 60—80 циклов при плотности разрядного тока  $0.06 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ .

Зависимость разрядной емкости электролитических сульфидных материалов от скорости разряда электродов с тонкой пленкой твердого электролита ( $0.5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ) практически такая же, как без нее (рис. 4).

*Электрохимические характеристики  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ .* Разрядно-зарядные характеристики немодифицированного и модифицированного  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ -электродов в ряду напряжения 2.80—0.05 В имеют различия.

Разрядно-зарядные характеристики немодифицированного  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ -электрода представлены на рис. 5. Разрядная емкость в первом цикле может достигать  $800 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  и более и в последующих циклах теряется, составляя около  $500 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  на 35 цикле (рис. 5, *a*). Для электрода характерно наличие частных процессов в суммарной электрохимической катодной реакции вблизи 1.65—1.70, 1.40—1.45, 0.80—0.90 В и в анодной реакции — вблизи 1.00, 1.35, 1.80 В (рис. 5, *b*).

Электрохимическое взаимодействие сульфидных фаз с литием происходит в соответствии с реакциями (1), (2), и теоретическая удельная емкость для этих реакций составляет  $610$  и  $725 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  соответственно:



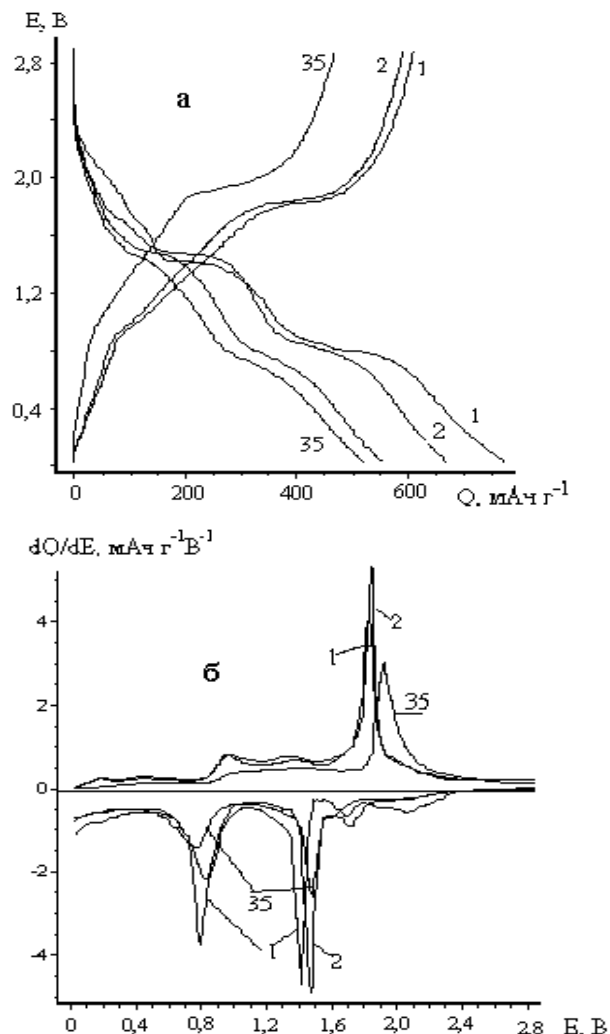


Рис. 5. Разрядно-зарядные характеристики немодифицированного  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ -электрода: *a* — изменение разрядной емкости в гальваностатическом процессе в 1, 2, 35 циклах; *б* — зависимость дифференциальной емкости  $dQ/dE$  от потенциала для 1, 2, 35 циклов.  $i_{\text{разряд}}=0.0$ ,  $i_{\text{заряд}}=0.03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Реакции (1), (2) осуществляются при потенциалах 1.40—1.45, 1.65—1.70 В в разрядном и 1.80 В — в зарядном процессах.

Катодные процессы, происходящие при потенциалах ниже 1.0 В, зависят от каталитической способности электродного материала к разложению электролита. Известно, что катодные процессы, протекающие в реакции сульфидов и оксидов переходных металлов с литием в алкилкарбонатных электролитах в области 0.90—0.01 В, связаны с электрохимическим взаимодействием этих сое-

динений с электролитом [6, 7]. В результате такого взаимодействия на поверхности электродного материала образуется полимерная пленка (SEI), способная к неоднократному электрохимическому преобразованию [6—8]. Исходя из интегральной интенсивности (катодной / анодной) реакций при потенциалах (0.90—0.2 / 0.2—1.4 В), установлено, что процесс формирования полимерной пленки в случае системы  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{ЭК}$ , ДМК,  $\text{LiClO}_4$  только частично обратим.

Разрядно-зарядные характеристики модифи-

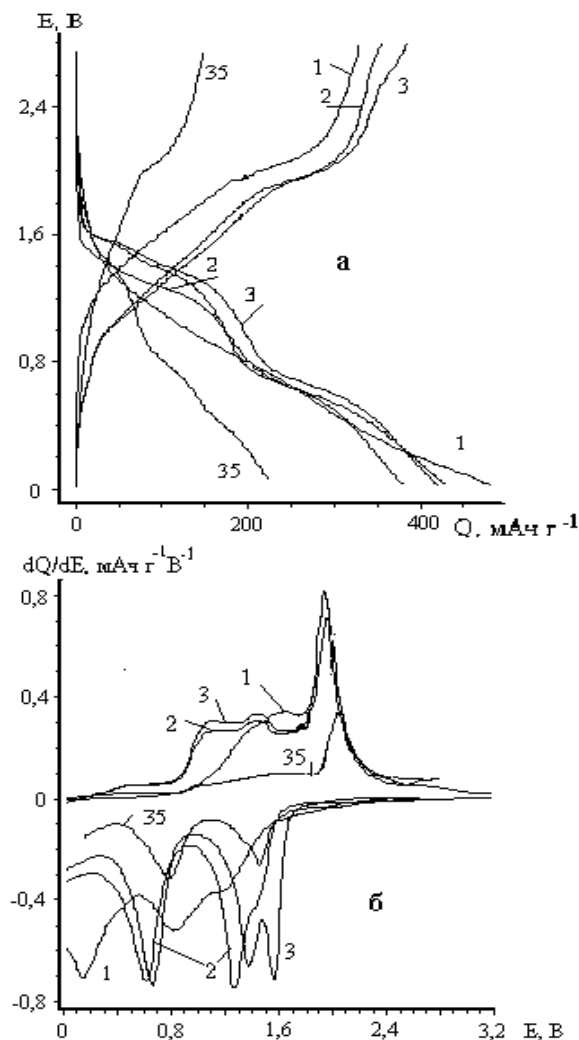


Рис. 6. Разрядно-зарядные характеристики модифицированного  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ -электрода: *a* — изменение разрядной емкости в гальваностатическом процессе в 1, 2, 3, 35 циклах; *б* — зависимость дифференциальной емкости  $dQ/dE$  от потенциала для 1, 2, 3, 35 циклов.  $i_{\text{разряд}}=0.06$ ,  $i_{\text{заряд}}=0.03 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

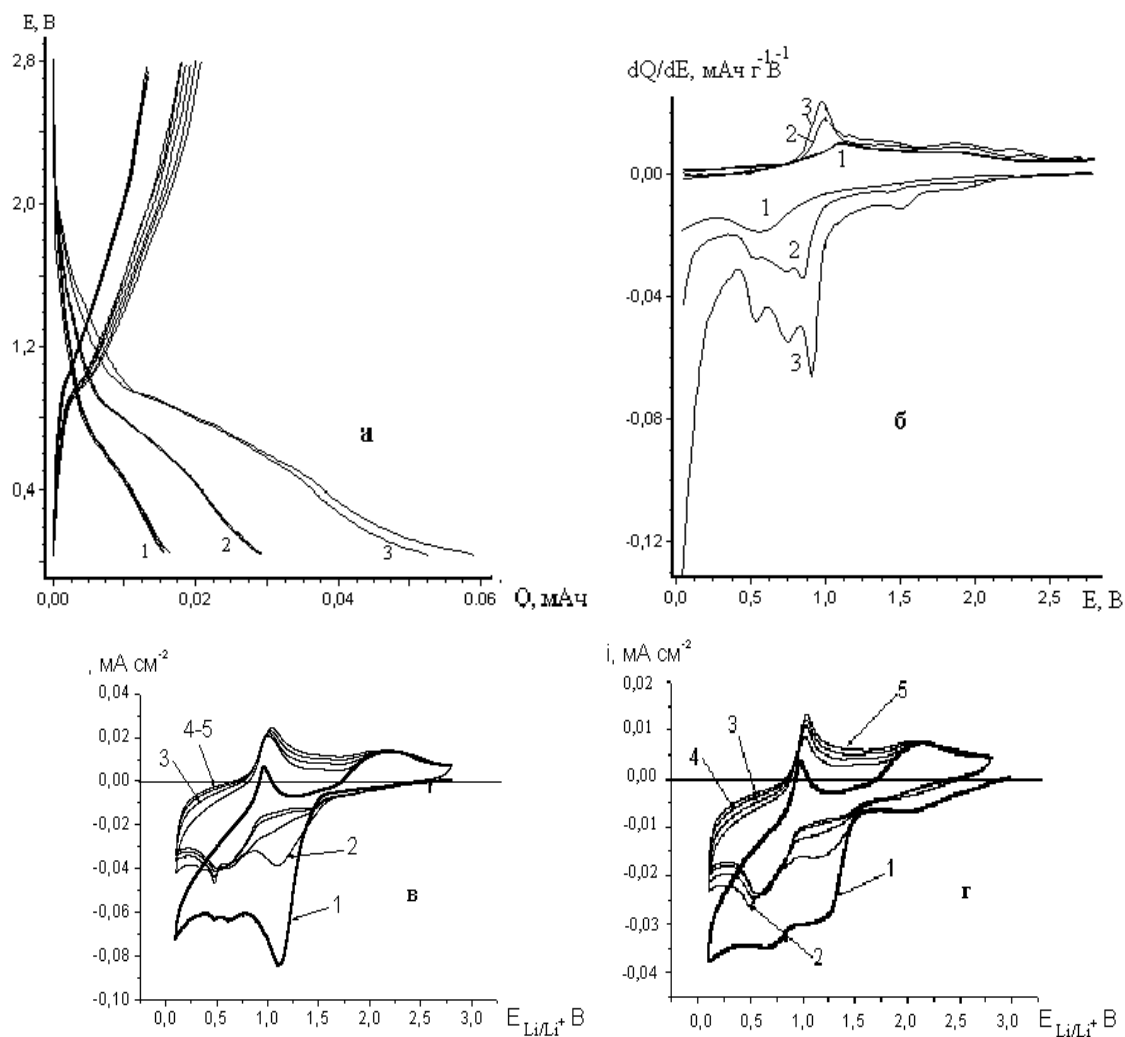


Рис. 7. Разрядно-зарядные характеристики SS-электрода: *a* — изменение разрядной емкости в гальваностатическом процессе.  $i_{\text{заряда}}=0.03$ ,  $i_{\text{разряда}}$ : 1 — 0.05; 2 — 0.01; 3 — 0.005  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (то же для рис. 7, б); б — изменение дифференциальной емкости  $dQ/dE$  в зависимости от потенциала; *в, г* — циклические вольтамперограммы (скорость развертки потенциала  $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ); *a, б, в* — модифицированный, *г* — немодифицированный электрод.

цированного  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ -электрода представлены на рис. 6. Его разрядная емкость в первом цикле и в 35 последующих ниже, чем немодифицированного  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ -электрода (рис. 6, *a*). В первом разрядном процессе модифицированного электрода отсутствуют характерные для немодифицированного железо-сульфидного электрода стадии при 1.65—1.70 и 1.40—1.45 В (рис. 6, *б*), и начало процесса восстановления соответствует 1.25—1.30 В. Все частные катодные процессы смещены в анодную область. В следующих 2—4 циклах происходит смещение их в обратном направлении к потенциалам, характерным для немодифицирован-

ного  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ -электрода. Такое поведение можно объяснить следующим образом. Низкая величина разрядного напряжения в первом цикле связана с падением напряжения в слое твердого электролита, проводимость которого ниже жидкого и составляет  $\sim 10^{-7} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  [5]. В дальнейшем циклировании проводимость твердого электролита повышается вследствие его электрохимической активности, проявляющейся при низких потенциалах. При циклировании на протяжении 35 циклов разрядная емкость  $e\text{-Fe}_x\text{S}_y/\text{SS}$ -электрода постепенно снижается, что в значительной степени определяется также электрохимической активностью тве-

рдого электролита в области низких потенциалов.

Электрохимическая активность твердого электролита в области 2.8—0.1 В была исследована на конструкционном материале стали 18Н12Х9Т с SS-электродом размером 10×10 мм. Результаты циклической вольтамперометрии модифицированного и немодифицированного SS-электродов, а также характеристики гальваностатического разрядно-зарядного процесса модифицированного SS-электрода в интервале 2.8—0.1 В представлены на рис. 7.

Они показывают, что на нержавеющей стали в жидком электролите и особенно в присутствии твердого электролита начинаются процессы восстановления при достижении потенциала 1.5 В. Они осуществляются с разной интенсивностью в интервале 1.2—0.1 В с определенной долей обратимости за счет анодных процессов вблизи 1.0 и 2.15 В. По данным рис. 7, в,г модификация SS-электрода способствует интенсификации процессов восстановления в интервале 1.2—0.1 В.

Установлено, что твердый стекловидный электролит состава  $\text{Li}_2\text{O}-\text{LiF}-\text{P}_2\text{O}_5$  (содержание  $\text{Li}_2\text{O} \geq 40$  % мол.) электрохимически стабилен на поверхности электролитических сульфидов FeS,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ , осажденных на алюминии, при взаимодействии их с литием в интервале напряжения 2.8—1.1 В в алкилкарбонатном электролите перхлората лития. Указанный твердый электролит можно рекомендовать как тонкослойное покрытие для стабилизации адгезии электролитических металло-сульфидных катодных материалов и повышения эффективности их циклирования в литиевых жидкофазных аккумуляторах. В отличие от этого при потенциалах ниже 1 В относительно  $\text{Li}/\text{Li}^+$  твердый электролит участвует в электрохимическом необратимом процессе на FeS,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ -электроде, а также на нержавеющей стали, являющейся конструкционным электродным материалом. Разрядные характеристики FeS,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ -электрода ухудшаются вследствие электрохимической активности твердого электролита при низких потенциалах. Поэтому он не может быть полезным как покрытие металло-сульфидных соединений, используемых в качестве анодных материалов в литий-ионных системах.

РЕЗЮМЕ. Для підвищення ефективності циклування електролітичних сульфідів заліза в макеті літійового акумулятора з рідинним електролітом (етиленкарбонат, диметилкарбонат, 1 М  $\text{LiClO}_4$ ) поверхню тонкошарового залізо-сульфідного електрода вкривали плівкою твердого склоподібного електроліту. Результати модифікації залежать від інтервалу зарядно-розрядної напруги макетів. Покриття твердим електролітом можна рекомендувати для підвищення адгезії електролітичних метало-сульфідних катодних матеріалів у літійових акумуляторах, що працюють в інтервалі напруги 2.8—1.1 В. При потенціалах нижче 1 В відносно  $\text{Li}/\text{Li}^+$  твердий електроліт приймає участь в електрохімічному необоротному процесі на FeS,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  та сталі 18Н12Х9Т і не може бути корисним при використанні FeS,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  в якості анодних матеріалів літій-йонних батарей.

SUMMARY. For increasing the iron sulfide cycling efficiency in the model of lithium accumulator with a liquid electrolyte (ethylene carbonate, dimethyl carbonate, 1 M  $\text{LiClO}_4$ ) the surface of thin layer iron sulfide electrode was coated with the film of solid glassy electrolyte. The modification results depend on the interval of discharge-charge voltage of the model. Thin layer coating with solid glassy electrolyte may be recommended for adhesion increase of the electrolytic Me-sulfide cathode materials in the lithium accumulators operating within the 2.8—1.1 V voltage range. At the potentials below 1 V relative to  $\text{Li}/\text{Li}^+$  a solid electrolyte participates in the electrochemical irreversible process on FeS,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  and 18Н12Х9Т steel and can not be useful in the anode materials of lithium-ion batteries.

1. Quatani L.El, Debryvure R., Siret C. et al. // J. Electrochem. Soc. -2009. -156, № 2. -P. A103—A113.
2. Yu-Chan Yen, Sung-Chieh Chao, Hung-Chun Wu, Nae-Lih Wu // Ibid. -2009. -156, № 2. -P. A95—A102.
3. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Синтез и электрохимические характеристики электролитических металло-оксидных и металло-сульфидных материалов для литиевых аккумуляторных систем. -Днепропетровск: ГВУЗ УГХТУ, 2008. -С. 260.
4. Шембель Е.М., Апостолова Р.Д., Нагирный В.М. и др. // Электрохимия. -2004. -40, № 7. -С. 843—851.
5. Тронь А.В., Носенко А.В., Шембель Е.М. // Там же. -2009. -45, № 5. -С. 562—568.
6. Gireaud G., Grugeon S., Laruelle S. et al. // J. Electrochem. Soc. -2005. -152, № 5. -P. A850—A857.
7. Novak P., Wursig A., Buqa H. et al. // Lithium Batteries Discussions. -Electrode materials. -Arcachon, France, 22–27 May 2005. -P. 178.
8. Apostolova R., Shembel E., Talyosef Y. et al. // Russian J. Electrochem. (Engl. Transl.). -2009. -45, № 3. -P. 311—319.