

ОПТИМИЗАЦИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ С ГРАФИТАМИ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ

Р. Д. Апостолова*, О. В. Коломеец*, Е. М. Шембель***

* ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
пр. Гагарина, 8, г. Днепрпетровск, 49005, Украина, shembel@onil.dp.ua

** Enerize Corporation, Coral Springs, FL, USA

Изготовление тонких пленок стало существенной частью современной технологии. Достоинство пленочных устройств – малое количество используемого материала и их компактный объем. Последнее качество относится к обязательным требованиям для реализации многих практических пленочных устройств, в числе которых – и тонкослойные литиевые батареи. В связи с возрастающей ролью автономной энергетики в различных областях техники тонкослойные литиевые химические источники тока (ЛХИТ) находят всё более широкое применение. Характеристики ЛХИТ зависят от ряда факторов, определяющими из которых являются химические и структурные свойства используемых электродных материалов, технологические особенности их производства. Данная работа сфокусирована на оптимизации тонкослойных сульфидов железа, синтезированных электролитически для литий-ионных батарей.

Me-сульфиды (Me=Fe, Mo, Ni, Co), полученные в тонких слоях на алюминиевом катоде, пригодны для положительных электродов низкотемпературных литиевых аккумуляторов [1, 2]. Возможно использование электролитических сульфидов железа и бинарных Co, Ni-сульфидов также в отрицательных электродах литий-ионных батарей [3, 4]. Разрядная емкость макетной литий-ионной системы достигает 350–400 мА ч/г Fe-сульфида. В последнем случае применение Me-сульфидного материала ограничивается из-за снижения его разрядной емкости при циклировании в результате ослабления адгезии осадка к подложке. Для повышения стабильности обменной емкости Me-сульфидного соединения при более эффективном использовании его в отрицательных электродах литий-ионной системы предложена технология синтеза композита Me-сульфид/графит в виде тонкослойных компактных осадков [5]. Для соосаждения с Me-сульфидом брали графиты различной природы. Удовлетворительные результаты получены с природными графитами марок ЭУЗ-М (графит для электродных изделий, ГОСТ 10274-79) и ГАК (графит аккумуляторный, ГОСТ 10273-73), которые прежде направлены в печать. В данной работе описаны результаты дальнейшего, более детального исследования электролитических композитов сульфид железа-графит ($e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-Gr}$).

Методика эксперимента

Осадки композитов ($e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-Gr}$) массой 2–3 мг/см² получали катодным восстановлением водного Fe(II)-сульфатного электролита, содержащего тиосульфат-ионы, графит и стабилизирующие добавки, на подложках из нержавеющей стали 18Н12Х9Т [2,5]. Условия осаждения: состав электролита, г/л: FeSO₄ – 7,0–10,0; Na₂S₂O₃ – 5,0–5,5; графит – 1,5–2,0; натрия лаурилсульфат – 0,1–0,3; H₃BO₃–25; pH 2,8–3,2; T_{электр}=20 ± 2°С; i_к = 2–3 мА/см²; механическое перемешивание раствора. Реактивы заводского изготовления классификации ЧДА и Ч не подвергали дополнительной очистке. Использовали порошки синтетического графита (продукта высокотемпературного разложения органических соединений), модифицированных природных графитов компании Superior Graphite.

Состав синтезированных композитов устанавливали с помощью рентгенофазового анализа, описанного детально в [3], на установке ДРОН–2.

Электрохимические характеристики композитов определяли в гальваностатическом разрядно-зарядном процессе на испытательном стенде с программным обеспечением в макете литиевого источника тока 2016 с исследуемым ($e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-Gr}$)-электродом, литиевым противоэлектродом, сепаратором из пористого стекловолокна и в 3-электродной ячейке с Li вспомогательным электродом и Li/Li⁺-электродом сравнения. Макет и ячейку заполняли электролитом, содержащим этиленкарбонат (ЭК) (Merck), диметилкарбонат (ДМК) (Merck) в соотношении 1:1 мас., 1 М LiClO₄ (йодобром). Содержание воды в приготовленном электролите, установленное по методу К. Фишера, не превышало 0,006%. Сборку макетов проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона.

Используемые графитовые порошки тестировали в электродах, изготовленных намазным способом на сетке из нержавеющей стали из смеси графита и фторопластового связующего Ф-4, взятых в соотношении 90:10 мас. %.

Результаты и обсуждение

Тестирование намазных графитовых электродов

Используемые для соосаждения с железо-сульфидами графиты предварительно были апробированы в макетах литиевого аккумулятора для определения их электрохимической активности при взаимодействии с литием в интервале напряжения 2,80–0,01 В. Разрядную емкость графитов оценивали после осуществления 3–7 циклов. Известно, что при первой катодной поляризации графита образуется поверхностная твердоэлектролитная пленка (ПТЭП) из продуктов разложения алкилкарбонатного электролита, состоящая из органических и неорганических солей. На разрядных кривых процессам пленкообразования соответствуют плато вблизи 1,0; 0,9 и 0,3 В [6]. На протяжении первых 3–7 циклов происходят трансформация и стабилизация пленки. В интервале 0,30–0,01 В осуществляется интеркаляция / деинтеркаляция лития в графит / из графита с появлением характерных плато вблизи 0,20/0,22; 0,10/0,15; 0,08/0,10 В, относящихся к областям сосуществования двух соответствующих фаз Li_xC , вызванных фазовыми переходами: (1^I-4); ($2L-2$); ($2-1$) [6, 7].

В наших испытаниях синтетический графит и модифицированные природные графиты (плотность 2,25 г/см³) АВГ 1005; АВГ 1010 компании Superior Graphite для литий-ионных батарей показали способность к эффективной обратимой интеркаляции лития.

Разрядная емкость намазного электрода на основе синтетического графита (фракция – 5 мкм) в макете составляет 250–300 мА ч/г в третьем цикле. Кривые дифференциальной емкости свидетельствуют об осуществлении в таком электроде обратимого процесса с наличием стадий, определяемых потенциалами редокс-пар вблизи 0,07/0,11; 0,11/0,15; 0,18/0,24 В (рис. 1,а).

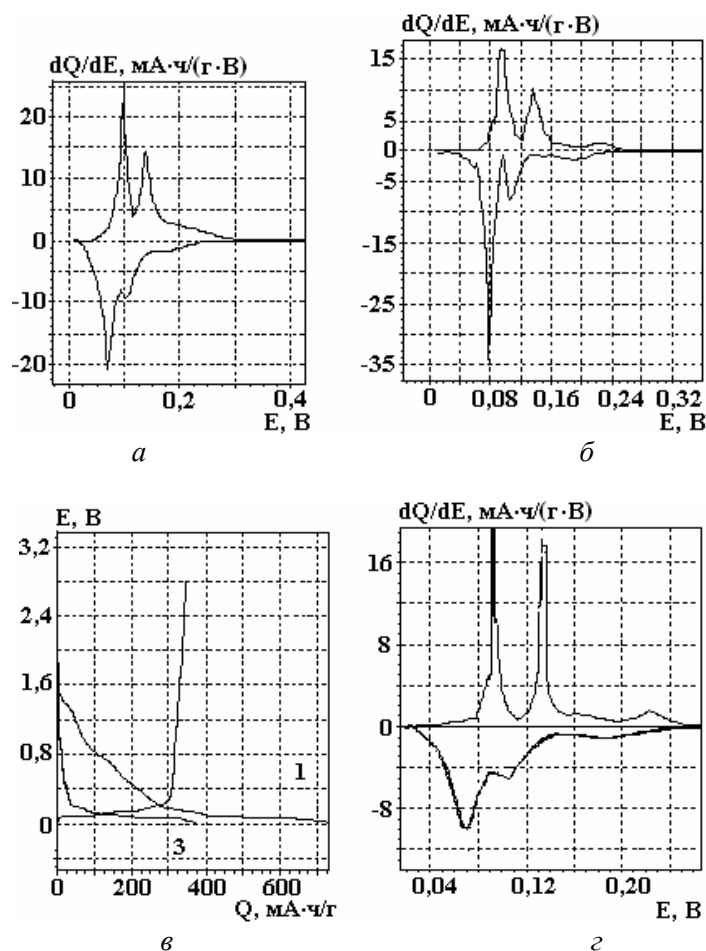


Рис. 1. Дифференциальная емкость dQ/dE в зависимости от потенциала E , полученная из разрядно-зарядных кривых: а – синтетический графит массой 4,3 мг/см²; $i_{разр}=0,05$ мА/см², $i_{заряд}=0,03$ мА/см²; б – АВГ 1005-электрод с активной массой $m=1,25$ мг/см²; $i_k=i_a=0,04$ мА/см²; в – разрядно-зарядные кривые для АВГ 1010-электрода ($m=3,6$ мг/см²); 1,3 циклы; $i_k=i_a=0,05$ мА/см²; г – АВГ 1010-электрод ($m=3,6$ мг/см²); $i_k=i_a=0,05$ мА/см²

Свидетельством характерной для графитов стадийности электродного процесса взаимодействия с литием служит рис. 1,б, где определены три редокс-пары с потенциалами вблизи 0,08/0,10; 0,10/0,14; 0,19/0,23 В для очищенного терморасширенного графита ABG 1005. Его разрядная емкость на 3-м цикле составляет 360 мА·ч/г.

Электрохимическая активность очищенного терморасширенного графита ABG 1010 массой 3,6 мг/см² в реакции с литием в аналогичных условиях циклирования в макете подобна таковой графита ABG 1005. Его стабильная разрядная емкость достигает 310–350 мА·ч/г, когда $i_{\text{разр}} = 0,05$ мА/см² (рис. 1,в). При плотности тока 10 мкА/см² в электродной реакции прослеживаются превращения редокс-пар с потенциалами: 0,07/0,09; 0,11/0,12; 0,19/0,22 В (рис. 1,з). В анодной области наблюдается дополнительный пик тока с потенциалом 0,16 В. Его относят к области существования твердых растворов (фазы 3, 4).

Другие испытываемые в данной работе графиты компании Superior Graphite (Purified Natural Graphite Surface Coated, Formula BT SLC 1520 P) с массой 5–10 мг/см², в отличие от представленных выше графитов, характеризуются более низкой обратимой емкостью (в третьем цикле 10–150 мА·ч/г при $i_{\text{разр}} = 0,05$ мА/см²). Включение лития в эти графиты осуществляется по реакции с традиционными для графитов фазовыми переходами, но только вблизи поверхности, не распространяясь в глубь активной массы электрода.

Композиты сульфид железа-графит

О наличии графита в осадке железо-сульфида судили по рентгеновским дифрактограммам, а также по электрохимическим характеристикам (рис. 2,а,б). В последнем случае количественную оценку соосажденного графита проводили по кривым зависимости дифференциальной интеркаляционной емкости от потенциала (рис. 2,б), полученным из разрядно-зарядных гальваностатических кривых композита (рис. 2,а). Площадь, ограниченная катодной кривой (рис. 2,б), представляет суммарную разрядную емкость электрода, где область „1” определяется превращением сульфида железа, область „2” – пленкообразованием на электродной поверхности [9], „3” – интеркаляцией лития в графит. Область «3» в случае электролитического сульфида железа без графита практически отсутствует (рис. 2,в). Зная массу композита ($e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-Gr}$), его разрядную емкость, удельную разрядную емкость $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ и графита, можно по соотношению площадей „1” и „3” определить массу графита, включенного в осадок композита. На рис. 2,а,б графит составляет около 40% массы композита.

О включении синтетического графита в осадок электролитических сульфидов железа свидетельствует рентгеновская дифрактограмма осадка (рис. 3). В составе осадка присутствуют наряду с графитом ($d = 3,38; 1,68$ (41–1487)) две железо-сульфидные фазы кристаллической модификации FeS *maskinawite* (15–37) и Fe₃S₄. Структура Fe₃S₄ зависит от структуры подложки. В составе осадков, полученных на подложке из нержавеющей стали, преобладает фаза Fe₃S₄ с гексагональной структурой *smythite* (10–437). Размер кристаллитов осадка, определенный по индексам отражения фазы Fe₃S₄ (311), равен 18–22 нм. Рефлексы Fe на дифрактограмме относятся к подложке.

Разрядная емкость композита, содержащего синтетический графит $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-Gr}_{\text{синт}}$, в макете стабилизируется после 5–7 циклов и при плотности тока 0,05 мА·см⁻² составляет 480–490 мА·ч·г⁻¹ (рис. 4,а). Катодное восстановление при длительном циклировании осуществляется при потенциалах 1,65; 1,45; 0,80; вблизи 0,3–0,0 В. В анодном процессе можно обнаружить стадии при 0,2; 1,0; 1,4; 1,8; 1,9; 2,6 В (рис. 4,б). Разрядная емкость снижается с ростом плотности тока и возрастает при его снижении (рис. 4,а,в).

Синтетический графит в составе композита способствует стабилизации разрядной емкости при циклировании электролитических сульфидов железа в макете литиевого аккумулятора, тогда как графиты компании Superior Graphite (Purified Natural Graphite Surface Coated, ABG 1005, ABG 1010, Formula BT SLC 1520 P) оказались неэффективными для решения поставленной задачи. Композитам на их основе присуща в реакции с литием большая необратимая емкость, превышающая 50% от исходной. Стабилизация разрядной емкости достигается в течение значительного числа циклов. Так, в (1520 P)-содержащем композите исходная разрядная емкость составляет около 2000 мАч/г и определяется в значительной степени побочными процессами, происходящими на поверхности композита и при взаимодействии его с электролитом. В 1-м цикле на фоне побочных процессов на разрядно-зарядных кривых нет признаков интеркаляции/деинтеркаляции лития в графит (рис. 5,а,б). По мере эволюции поверхностных реакций и структуры твердоэлектролитной пленки (ПТЭП) эти признаки появляются вблизи 0,25–0,05 В (рис. 5,в,г).

Количество графита в составе осадка $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-Gr}$ зависит от природы, размера и формы зерна, физико-химических характеристик графита и технологических параметров синтеза композита. Очевидно, большая роль в осаждении графита принадлежит состоянию его поверхности, ее заряда. Графиты компании Superior Graphite включаются в электролитический железо-сульфидный осадок в количестве не более 0,5–4,0%, тогда как масса графита марки ЭУЗ-М может достигать 40% от массы композита. Движение частицы графита к поверхности катода при наложении электрического поля и ее адсорбция на катоде зависят в числе прочих факторов от плотности заряда двойного электрического слоя, возникающего на границе раздела частицы с электролитом. Графиты разных марок, в особенности модифицированные, с поверхностным покрытием, обладают разным поверхностным зарядом. Это одна из возможных причин различного включения графитов разной природы в композиты $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-Gr}$.

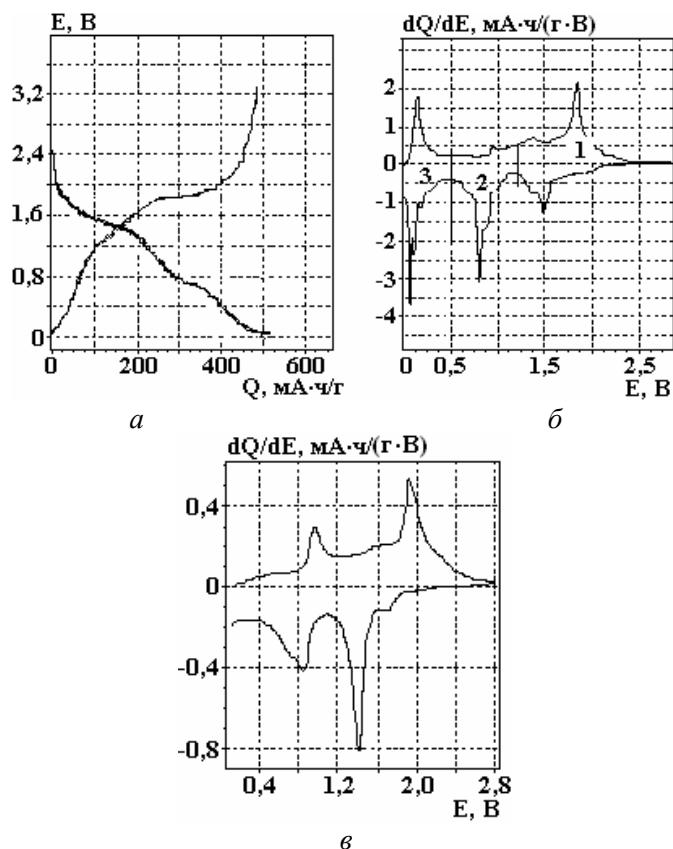


Рис. 2. Характеристики электродов: а – разрядно-зарядные кривые при $i_{\text{разр}}=0,07 \text{ mA/cm}^2$, $i_{\text{заряд}}=0,035 \text{ mA/cm}^2$; б – дифференциальная интеркаляционная емкость dQ/dE в зависимости от потенциала E , полученная из разрядно-зарядных кривых при $i_{\text{разр}}=0,05 \text{ mA/cm}^2$, $i_{\text{заряд}}=0,03 \text{ mA/cm}^2$ в 20-м цикле; в – дифференциальная интеркаляционная емкость в функции потенциала, полученная из разрядно-зарядных кривых при $i_{\text{разр}}=0,05 \text{ mA/cm}^2$, $i_{\text{заряд}}=0,03 \text{ mA/cm}^2$ в 15-м цикле. а, б – $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-Gr}$ -электрод; в – $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ -электрод. Масса электродов – $2,1 \text{ мг/см}^2$

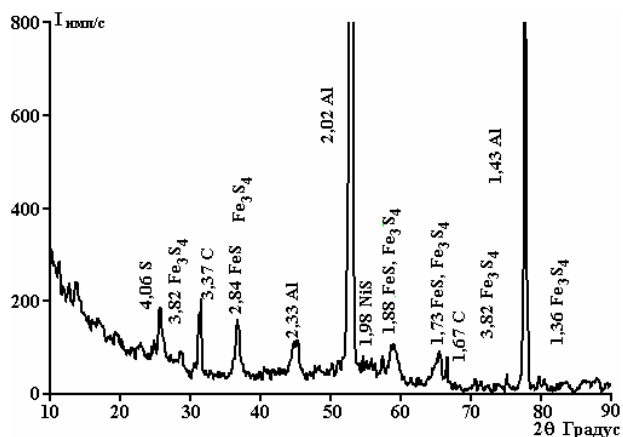


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма $e\text{-Fe}_x\text{S}_y(\text{Gr}_{\text{синт}})$ -электрода

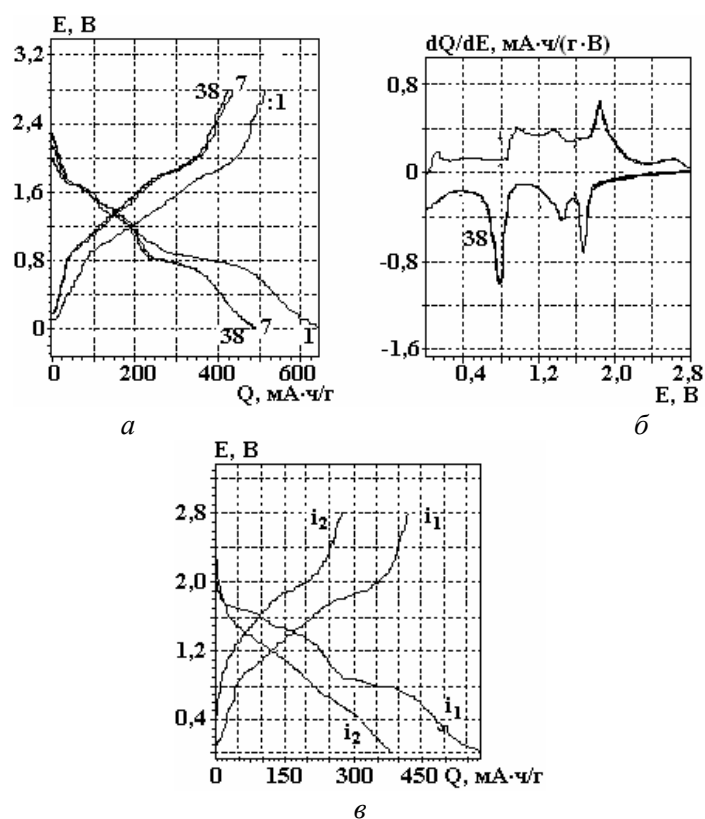


Рис. 4. Характеристики $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-Gr}_{sim}$ -электрода: а, в – разрядно-зарядные кривые; б – дифференциальная емкость в зависимости от потенциала. Цифры у кривых – номера циклов. $i_{разр}=50 \text{ мкА/см}^2$ (а); $i_1=10 \text{ мкА/см}^2$ в 12-м цикле; $i_2=100 \text{ мкА/см}^2$ в 35-м цикле (в)

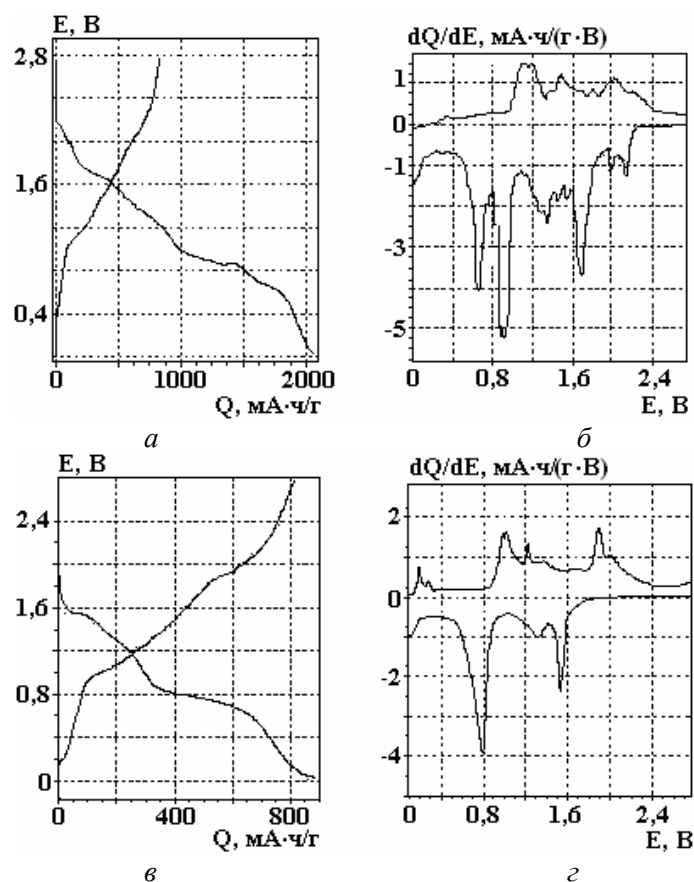


Рис. 5. Разрядно-зарядные кривые; $i_{разр}=50 \text{ мкА/см}^2$, $i_{заряд}=30 \text{ мкА/см}^2$ (а, в); дифференциальная емкость в зависимости от потенциала (б, г). $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ -электрод с графитом (BT 1520 P), масса – $1,9 \text{ мг/см}^2$. Циклы: а, в – 1-й; б, г – 13-й

Установлено, что лучшими разрядными характеристиками из общего ряда исследованных нами композитов обладают композиты, содержащие графиты ЭУЗ-М и ГАК $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-}(Gr_{\text{ГЛК}})$ (рис. 6).

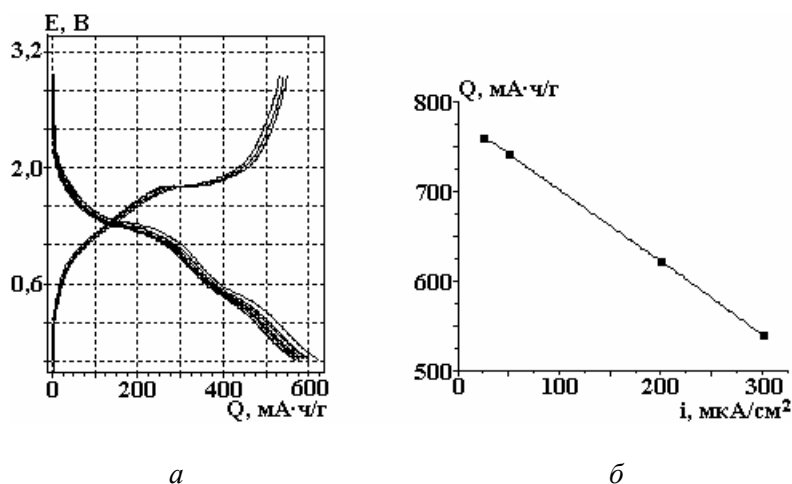


Рис. 6. Характеристики $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-}(Gr_{\text{ГЛК}})$ -электрода в макете ЛХИТ в 27–37-м циклах: а – разрядно-зарядные кривые, б – разрядная емкость Q в зависимости от плотности разрядного тока i . Масса $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-}(Gr_{\text{ГЛК}})$ – 2 мг/см²

Заключение

Повышению стабильности разрядной емкости электролитических сульфидов железа в электрохимической реакции с литием при длительном циклировании может способствовать соосаждение их с природными графитами марок ЭУЗ-М, ГАК, как показано ранее, а также с синтетическим графитом с образованием тонкослойных безбалластных $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-}(Gr)$ -электродов, не содержащих неактивных добавок связующего традиционных электродов. Эти $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-}(Gr)$ -электроды представляются перспективными для отрицательных электродов тонкослойных литий-ионных батарей в паре с материалами положительных электродов (LiMn_2O_4 , LiCoO_2 и другими). Такую систему можно отнести к номинации 2-вольтовых с разрядной емкостью более 400 мА·ч/г Ме-сульфида, что превышает теоретическую разрядную емкость коммерческого материала отрицательного электрода в литий-ионных батареях графита, равную 372 мА·ч/г.

Обнаружено, что не все природные графиты пригодны для необходимой стабилизации емкости $e\text{-Fe}_x\text{S}_y\text{-}(Gr)$ -композитов. Об этом свидетельствуют полученные данные неэффективного использования графитов компании Superior Graphite (Purified Natural Graphite Surface Coated, ABG 1005, ABG 1010, Formula BT SLC 1520 P) в электролитических композитах сульфид железа-графит.

Роль графитов в стабилизации электрохимических характеристик композитов в реакции с литием выясняется в наших дальнейших исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shembel E., Apostolova R., Kirsanova I. and Tsyachny V. Electrolytic molybdenum sulfides for thin-layer lithium power sources. *J. Solid State Electrochem.* 2008, **12**(9), 1151–1157.
2. 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: УГХТУ, 2008. 260 с.
3. 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, **46**(1), 105–111.
4. Апостолова, Р.Д., Колomoец О.В., Шембель Е.М. Электролитические сульфиды железа для тонкослойных литий-ионных аккумуляторов. *Журнал прикладной химии.* 2009, **82**(10), 1553–1558.
5. Пат. 92272 Украина. МПК (2009) H01M 4/28, 24, 36; H01M 10/24. *Способ одержання активного электродного матеріалу.* Апостолова Р.Д., Нагирний В.М., Задерей Н.Д., Колomoец О.В., Шембель О.М. Опубл. 11.10.10. Бюл. № 19.
6. Levi M.D., Levi E.A., Aurbach D. The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 2. Potentiostatic intermittent titration and in situ XRD studies of the solid-state ionic diffusion. *J. Electroanal. Chem.* 1997, **421**(1–2), 89–97.

7. Funabiki A., Inaba M., Abe T., Ogumi Z. Stage transformation of lithium-graphite intercalation compounds caused by electrochemical lithium intercalation. *J. Electrochem. Soc.* 1999, **146**(7), 2443–2448.
8. Apostolova R.D., Shembel E.M., Talyosef I., Grinblat J., Markovsky B. and Aurbach D. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2009, **45**(3), 311–319.

Поступила 19.01.11

После доработки 28.01.11

Summary

Iron sulfides were codeposited with different nature's graphite for the increase of utilization efficacy theirs in electrochemical reaction with lithium. Synthesized iron sulfide-graphite composites have been investigated by galvanostatic mode using lithium accumulator model which were filled with an electrolyte solution of 1 M LiClO₄ in EC, DMC. It was established that the codeposition of iron sulfides with synthetic graphite stabilizes the discharge capacity of electrolytic iron sulfides at theirs long cycling. Synthesized iron sulfide composites with synthetic graphite present the perspective as negative electrodes for thinlayer lithium-ion batteries. Natural graphite's manufactured by Superior Graphite Company (Purified Natural Graphite Surface Coated, ABG 1005, ABG 1010, Formula BT SLC 1520 P) display unfit stabilizator ability of iron sulfide discharge capacity.
