

УДК 544.643-621.357

THE EFFECT OF TiO₂ OXIDE ON THE DISCHARGE CAPACITY OF FeS IN Li-ACCUMULATORS

GLADUN V.A., APOSTOLOVA R.D., MARKEVICN A.V., SHEMBEL E.M.
SHEI "Ukrainian State University of Chemical Technology
shembel@onil.dp.ua

Thin-layer FeS electrodes and the same electrodes based on compositions of FeS with TiO₂ were synthesized onto the cathode in aqueous electrolytes. Agglomerates of micrometer-size TiO₂ consisting of smaller particles were visible on the surface of the composite deposits in optic microscope. The discharge capacity of the thin-layer (FeS, TiO₂) compositions in a lithium accumulator prototype in the 2.8-1.1 V voltage range exceeds that for the FeS analog by 50-53%.

ВЛИЯНИЕ TiO₂ НА ПОВЫШЕНИЕ РАЗРЯДНОЙ ЕМКОСТИ FeS В ЛИТИЕВОМ АККУМУЛЯТОРЕ

ГЛАДУН В.А., АПОСТОЛОВА Р.Д., МАРКЕВИЧ А. В., ШЕМБЕЛЬ Е.М.
ГВУЗ "Украинский государственный химико-технологический университет; shembel@onil.dp.ua

Тонкослойные FeS-электроды и такие же электроды на основе композиций FeS с оксидом TiO₂ были синтезированы на катоде из водных электролитов. В изображениях поверхности осадков в оптическом микроскопе были видны агломераты включенного TiO₂ микрометрового уровня, состоящие из более мелких частиц. Разрядная емкость композиций (FeS, TiO₂) в макетном литиевом аккумуляторе в ряду напряжения 2,8-1,1 В превышает таковую FeS-аналога на 53 %.

В связи с интенсивным техническим прогрессом в области электронных миниатюрных устройств повышаются требования к характеристикам необходимых для них литиевых микроаккумуляторов по энергоемкости, стоимости, экологической безопасности. Тонкослойные FeS-электроды, полученные электрохимически из водных растворов, соответствуют многим предъявляемым повышенным требованиям, обеспечивая разрядную емкость в литиевом аккумуляторе 400-500 мА ч г⁻¹ и в отрицательных электродах литий-ионной системы – 400-550 мА ч г⁻¹ [1]. Улучшению электрических характеристик FeS в данной работе способствовало соосаждение с нанометровым TiO₂.

Методология исследований

FeS синтезировали электрохимически из раствора, г·л⁻¹: FeSO₄·7H₂O – 13; Na₂S₂O₃·5H₂O – 5. pH 4,5-5,0; $i_{\text{катод}}=1,5-3,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Осаждение вели с принудительным перемешиванием электролита. Как добавку использовали титан-диоксид А-НР с тетрагональной сингонией анатаз с размером зерна 50 нм производства Huntsman Corporation. Осадки получали на нержавеющей стали, на поверхности которой снижается адгезия активного материала при повышении температуры. Поэтому осадки сушили при температуре 60°C, которая не является оптимальной для получения самой высокой удельной разрядной емкости FeS. Тем не менее, выбранная температура позволяет провести сравнительную оценку эффекта добавки TiO₂ на разрядные характеристики FeS.

Структуру полученных осадков определяли с помощью рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2.0 в Cu-K_α-излучении с использованием монокристалла LiF в интервале $2\theta = 5 \div 85$ градусов.

Морфологию поверхности синтезированного материала определяли в оптическом микроскопе МБС-2.

Синтезированные образцы тестировали в литиевом дисковом источнике тока в габаритах 2016 с электролитом: диметоксиэтан (ДМЭ), диоксолан (ДОЛ), 1 моль·л⁻¹ LiBF₄.

Для изготовления композитных намазных электродов на основе коммерческого TiO₂ использована масса состава, %: TiO₂ – 70; ацетиленовая сажа – 20; связующее Ф4-Д – 10. Массу запрессовывали на сетку из стали 18Н12Х9Т.

Гальваностатические разрядно-зарядные характеристики получены на испытательном стенде с программным обеспечением.

Результаты и их обсуждение

В соответствии с данными рентгенофазового анализа в осадках, полученных из электролита без добавки TiO₂, образуется FeS с гексагональной сингонией [80-1029].

На разрядной кривой FeS первого цикла имеются две площадки напряжения со средним значением 1,7 и 1,4 В. Емкость первого цикла (515 мА ч г⁻¹) приближается к значению теоретической емкости FeS (560 мА ч г⁻¹). В следующем цикле потеря разрядной емкости составляет 49,5%. С повышением плотности разрядного тока разрядная емкость снижается (рис.1а).

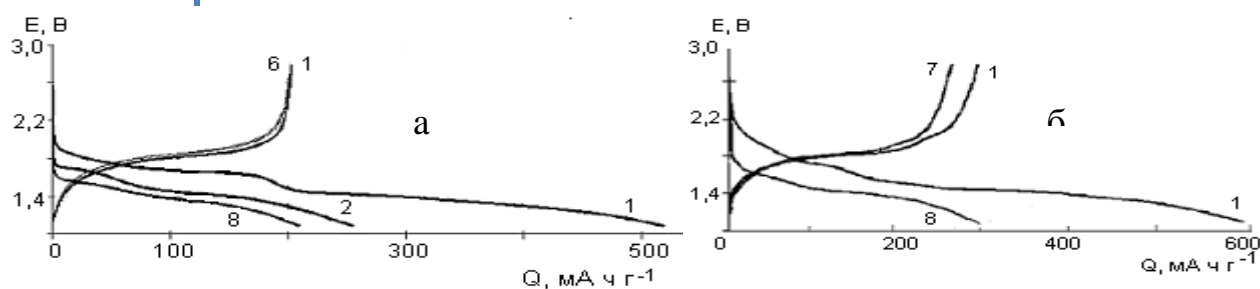


Рис.1. Разрядно-зарядные кривые Li-аккумулятора на основе:
а) FeS, б) композиции FeS, TiO₂. $i_{\text{разр}}$, mA см⁻²: 0,05 (1,2 циклы); 0,17 (8 цикл)

В осадках, синтезированных из суспензии TiO₂ в электролите осаждения FeS, наряду с FeS идентифицирован TiO₂ –анатаз (78-2486) – рис. 2. На дифрактограмме осадка, кроме рефлексов FeS, TiO₂, наблюдаются рефлексы дифракционного отражения основы (Fe).

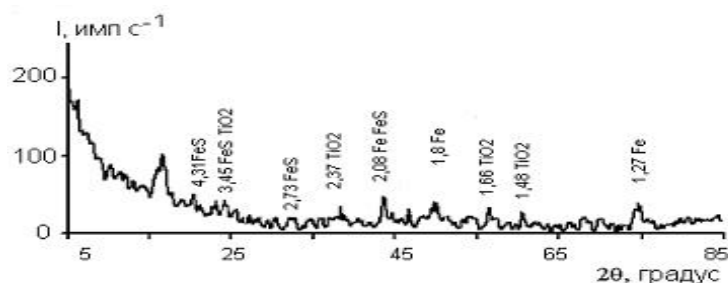


Рис.2. Рентгеновская дифрактограмма осадка, полученного из суспензии TiO₂ в электролите осаждения FeS

На микрофотографиях поверхности осадков видны светлые включения, представляющие агломераты TiO₂ микрометрового уровня на темном фоне FeS (рис. 3).

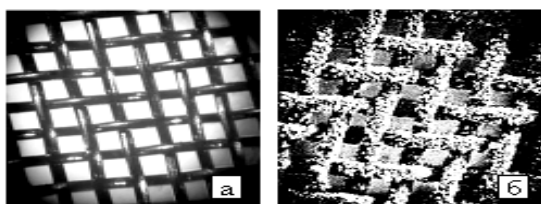


Рис.3. Изображение поверхности основы-нержавеющей стали (а) и осадка композита FeS, TiO₂ (б) в микроскопе МБС-2 при увеличении 87,5

Из хорошо известных структурных модификаций титан-диоксида (анатаз, рутил, брукит) в литиевых источниках тока наиболее исследован и применяется анатаз. В положительных электродах литиевого аккумулятора его разрядное напряжение выше, чем TiO₂-рутила приблизительно на 0,4 В.

Нанометровый TiO₂ представляется перспективным материалом для положительных [3], а также отрицательных электродов литий-ионных батарей в паре с положительным электродом (LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄), разрядное напряжение которого находится около 5 В [4]. Разрядное напряжение такого ЛИА – около 3 В и тем самым решается проблема безопасности литий-ионной батареи, связанная с коротким замыканием литиевыми дендритами. В коммерческих

ЛИА используется графит в отрицательных электродах, работающих в ЛИА в основном при потенциале 0,1 В относительно Li/Li⁺-электрода, близком к потенциалу осаждения лития. При неконтролируемых условиях возможно осаждение лития на графите, не исключающее короткого замыкания в ЛИА.

Разрядно-зарядные характеристики нанометрового TiO₂, используемого в данной работе, приведены на рис. 4.

На разрядной кривой при меньшей плотности тока (рис. 4 а) имеются две горизонтальные площадки напряжения (Е, В), которые на основании литературных данных можно отнести к TiO₂ (анатаз) с E_{средн}= 1,75 В и к TiO₂ (рутил) с E_{средн}=1,35 В. Судя по разрядным характеристикам, в составе порошка TiO₂ (анатаз) имеется примесь TiO₂ (рутила). Разрядная емкость электрода приближается к 150 мА ч г⁻¹ при меньшей плотности тока и снижается при ее повышении до 55 мА ч г⁻¹ (рис. 4 б).

Разрядные характеристики композита FeS, TiO₂ (рис.1 а) в литиевом аккумуляторе улучшены по сравнению с таковыми FeS (рис. 1 б). Разрядная емкость композита FeS, TiO₂ на 53% выше, чем таковая FeS на 8-ом цикле при циклировании в интервале напряжения 2,8-1,1 В.

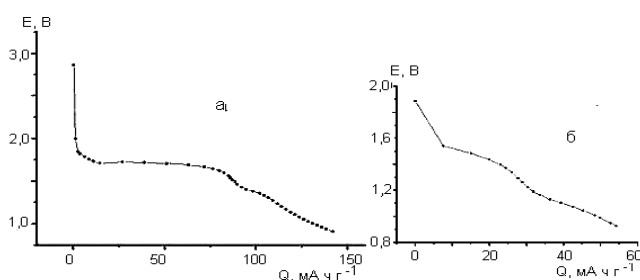


Рис.4. Разрядные характеристики TiO₂ (масса 19,9 мг см⁻²), используемого для синтеза (FeS, TiO₂). $i_{\text{разр}}$, мА см⁻²: а) 0,5; б) 4,0. Электролит: пропиленкарбонат, диметоксиэтан, 1 моль·л⁻¹ LiClO₄

Выводы

Полученные электрохимически в тонких слоях композиции FeS с TiO₂ массой 1,5-1,7 мг см⁻² в литиевом макетном аккумуляторе показали улучшенные разрядные характеристики по сравнению с аналогом FeS. Разрядная емкость композиции увеличилась по сравнению с таковой аналога на 50-53 %. Необходима оптимизация состава композиции FeS, TiO₂ в дальнейшем для повышения разрядной емкости.

Литература

- [1] Apostolova R.D., Kolomoyets O.V., Shembel` E.M. // Surface Engin. Appl. Electrochem. – 2011. – V. 47. – №5. – P. 465-470.
- [2] Hu Y.S., Kienle L., Guo Y.G., Maier J. // Advanc. Mater. – 2006. – V. 18. – P. 1421-1426.
- [3] Armstrong G., Armstrong A., Bruce P., Reale P., Scrosati B. // Advanc. Mater. – 2006. – V. 18. – P. 2597-2600.