

УДК 544.643-621.357

## **IMPROVEMENT OF FeS CHARACTERISTICS IN Li-ACCUMULATORS BY ELECTROCHEMICAL CODEPOSITION WITH SiO<sub>2</sub>**

MACIYEVSKYI N.A., APOSTOLOVA R.D., SAVCHENKO M.O.,  
PIESKOV R.P., POLISCHUK Yu.V.  
*SHEI "Ukrainian State University of Chemical Technology"*  
*shembel@onil.dp.ua*

Comparison of discharge characteristics of electrochemically synthesized FeS and its compositions with SiO<sub>2</sub> in lithium accumulator was carried out. The inclusion of SiO<sub>2</sub> in FeS deposit was confirmed by X-ray data and galvanostatic discharge-charge cycling. The discharge capacity of thin-layer (FeS, SiO<sub>2</sub>) compositions showed an increase of 50-55% in comparison with that of thin-layer FeS in a model lithium accumulator in the 2.8–1.1 V voltage range. On determining the possibility of using the thin-layer compositions in the negative electrodes of lithium-ion systems an increase of discharge capacity was established in 2.80–0.01 V potential range vs. Li/Li<sup>+</sup>.

## **УЛУЧШЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК FeS В Li-АККУМУЛЯТОРЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СОСОЖДЕНИЕМ С SiO<sub>2</sub>**

МАЦИЕВСКИЙ Н.А., АПОСТОЛОВА Р.Д., САВЧЕНКО М.О.,  
ПЕСКОВ Р.П., ПОЛИЩУК Ю.В.  
*ГВУЗ "Украинский государственный химико-технологический университет"*; *shembel@onil.dp.ua*

Проведено сравнение разрядных характеристик в макетном литиевом аккумуляторе электрохимически синтезированного FeS и его композиции с SiO<sub>2</sub>. Включение SiO<sub>2</sub> в осадок FeS подтверждено данными рентгенофазового анализа и гальваностатического разрядно-зарядного циклирования. Разрядная емкость тонкослойных композиций (FeS, SiO<sub>2</sub>) выросла на 50-55% по сравнению с таковой тонкослойного сульфида FeS в макетном литиевом аккумуляторе в интервале напряжения 2,8-1,1 В, а также при 2,80-0,05 В относительно Li/Li<sup>+</sup>-электрода для установления возможности ее использования в отрицательных электродах Li-ионной системы.

Тонкослойные электрохимически синтезированные М-сульфидные электроды (М – Fe, Co, Ni, V, Mo) на алюминиевой

основе хорошо зарекомендовали себя в макетном Li-аккумуляторе при разряде до 1,1 В [1], но их нельзя использовать в отрицательных электродах литий-ионных батарей, работающих в области потенциалов электрохимической активности алюминия в реакции с литием. Осаждение M-сульфидов для этих электродов осуществляют на сетке из стали (18Н12Х9Т). Повысить эффективность преобразования M-сульфидов на стальной сетке в литиевом Li-аккумуляторе можно, включая электрохимически частицы графита в осадок M-сульфидов [2]. При осаждении M-сульфидов на пластине из стали 18Н12Х9Т не удается достигнуть прочного сцепления осадка с подложкой, обеспечивающего стабильную разрядную емкость аккумулятора.

Необходимы новые способы повышения эффективности преобразования M-сульфидов в редокс-реакции с литием, один из которых предложен в данной работе. Получен положительный эффект в макетном Li-аккумуляторе с композитным электродом FeS, SiO<sub>2</sub>, синтезированным электрохимически.

### Методология исследований

FeS синтезирован на катоде из водного раствора, содержащего, г·л<sup>-1</sup>: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 13; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O – 5; pH 4,5-5,0 при принудительном перемешивании (180 об/мин). Нанометровый SiO<sub>2</sub> добавляли в раствор в количестве 2 г·л<sup>-1</sup>.  $i_{\text{катод}}=1,5-3,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $t_{\text{электр}}=(17-19)^\circ\text{C}$ .

SiO<sub>2</sub> аморфной модификации получен по методу осаждения серной кислотой (с размерами зерна 10-16 нм, удельной поверхностью по азоту 202 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, массовой долей влаги 6,2%).

Электрохимические характеристики сульфидных материалов определяли в модельном Li-аккумуляторе в габаритах ХИТ 2016 с электролитами диоксолан (ДОЛ), диметоксиэтан (ДМЭ), 1 моль·л<sup>-1</sup> LiBF<sub>4</sub> или диметилкарбонат (ДМК), этиленкарбонат (ЭК), 1 моль·л<sup>-1</sup> LiClO<sub>4</sub> в гальваническом разрядно-зарядном циклировании.

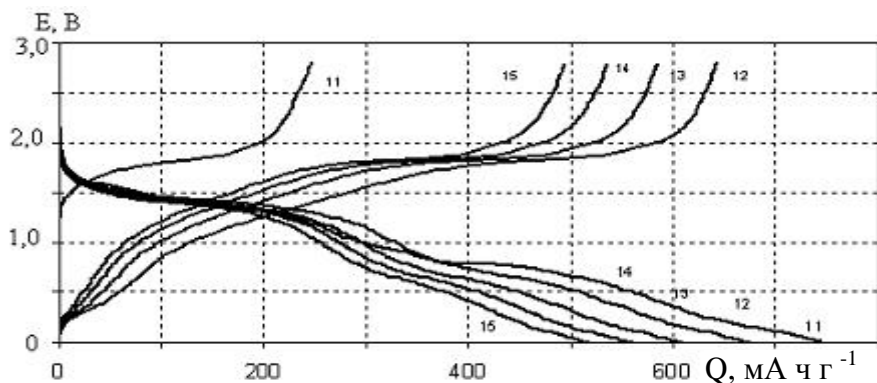
### Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового анализа в осадке, полученном из электролита без SiO<sub>2</sub>, идентифицирован FeS с гексагональной сингонией (80-1029), из суспензии SiO<sub>2</sub> в электролите осаждения наряду с FeS обнаружен SiO<sub>2</sub> с гексагональной сингонией (82-0511). Частицы SiO<sub>2</sub> включаются в осадок в виде агломератов микрометрового размера, состоящих из субмикронных частиц.

Обратимая емкость FeS в Li-аккумуляторе составляет 160-170 мА·ч·г<sup>-1</sup> на 8-м цикле при плотности тока 0,17 мА·см<sup>-2</sup> (рис.1 а),

композита ( $\text{FeS}, \text{SiO}_2$ ) –  $290\text{--}300 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  (рис.1 б), что на 50-55 % выше разрядной емкости  $\text{FeS}$ .

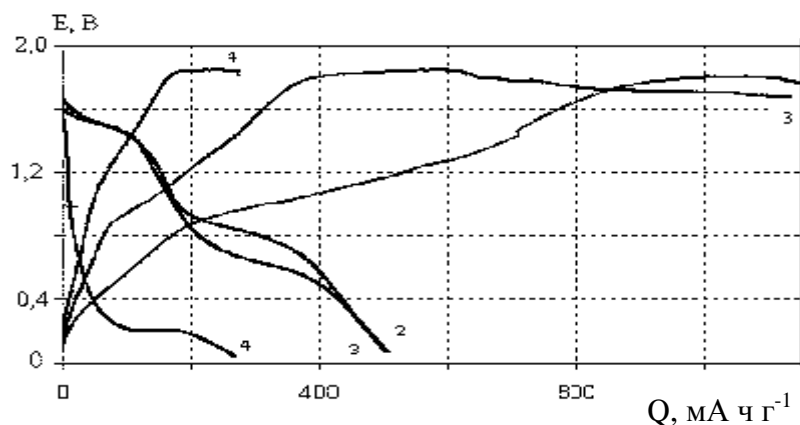
Разрядная емкость ( $\text{FeS}, \text{SiO}_2$ ) с той же массой  $1,65 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$  при циклировании в ряду  $2,80\text{--}0,01 \text{ В}$ , установленная для определения возможности использования в отрицательных электродах  $\text{Li}$ -ионной системы, стабилизируется на уровне  $500 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  после 15 циклов (рис.2).



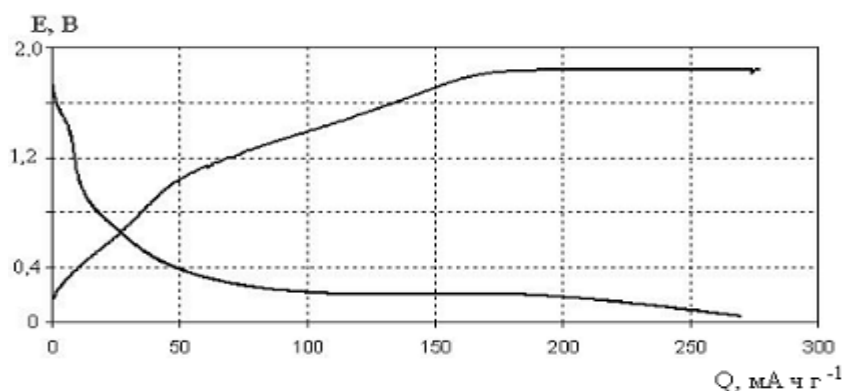
**Рис. 2.** Разрядно-зарядные кривые ( $\text{FeS}, \text{SiO}_2$ ) в  $\text{Li}$ -аккумуляторе (11-15 циклы). Электролит ДОЛ, ПК,  $1\text{M LiBF}_4$ .  $i_{\text{разр}}=0,30 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$

В макете на основе  $\text{FeS}, \text{SiO}_2$  с массой  $7,00 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$  зарядное напряжение при циклировании выходит на уровень  $1,7\text{--}1,8 \text{ В}$  относительно лития (рис.3) и не поднимается до  $2,8 \text{ В}$ , как на (рис.2).

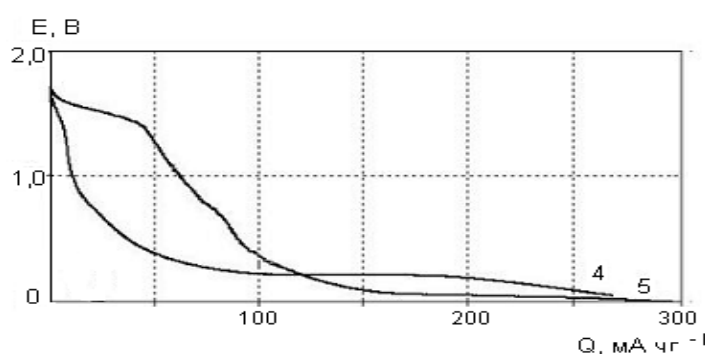
При длительном заряде обратимая разрядная емкость (кривые 2, 3) равная  $500 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  составляет 45% от зарядной емкости. Профиль разрядных кривых 2,3 аналогичен профилю, характерному для  $\text{FeS}$ . Признаков наличия площадки напряжения  $\text{SiO}_2$  вблизи  $0,2 \text{ В}$  на разрядных кривых 2,3 не наблюдается. Однако после кратковременного заряда (рис.3, кривая 4; рис.4)  $\text{FeS}$  практически не образуется при литировании, но выявляется площадка напряжения вблизи  $0,2 \text{ В}$ , присущая  $\text{SiO}_2$ . В последующем 5-ом цикле происходят изменения в разрядной кривой, как показано на рис.5.



**Рис. 3.** Разрядно-зарядные кривые ( $\text{FeS}, \text{SiO}_2$ ) в  $\text{Li}$ -аккумуляторе (2-4 циклы). Электролит ЭК, ДМК,  $1\text{M LiClO}_4$ .  $i_3=0,03 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$ ,  $i_{\text{разр}}=0,30 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$



**Рис. 4.** Разрядно-зарядная кривая композита ( $\text{FeS}, \text{SiO}_2$ ) в литиевом аккумуляторе, представленная на Рис. 3 (кривая 4)



**Рис. 5.** Разрядные кривые образца ( $\text{FeS}, \text{SiO}_2$ ) в литиевом аккумуляторе в зависимости от длительности заряжения ( $\tau$ ) при напряжении  $E=1,7$  В.

$\text{SiO}_2$  исследуют в отрицательных электродах ЛИА. Мнения о возможности использования его в качестве активного электродного материала разделяются на явно противоположные – от инертности в реакции с литием и термодинамической несостоятельности реакции  $\text{SiO}_2$  с литием [3] до экспериментальных доказательств его восстановления литием с образованием ионопроводящего силиката  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  [4], а также реализации разрядной емкости  $400 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  коммерческим  $\text{SiO}_2$  [5]. Показано, что ортосиликат лития  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  при взаимодействии с апротонным литий-содержащим электролитом ЛИА переходит в плохо проводящий  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ .

Представленные результаты свидетельствуют о включении  $\text{SiO}_2$  в процессе электрохимического синтеза  $\text{FeS}$  в его тонкий слой, электрохимической активности  $\text{SiO}_2$  в реакции с литием (наличие разрядной кривой с горизонтальной площадкой напряжения вблизи 0,2 В) и о благотворном влиянии на разрядные характеристики  $\text{FeS}$  в литиевом аккумуляторе.

Представленные изменения разрядных кривых 4, 5 (рис. 3-5) могут быть связаны с выше указанными превращениями силикатов. Наряду с этим, проявляется эффект электрохимического преобразования  $\text{FeS}$  на реакцию литирования вблизи 0,2 В. Для выявления указанных эффектов при 0,2 В, а также при 1,7-1,8 В в процессе делитирования необходимы дальнейшие исследования.

Следует сказать при этом, что в данной работе температура сушки FeS была выбрана как компромиссная. Она ограничена величиной 60°C из-за снижения адгезии FeS к нержавеющей стали с повышением температуры, приводящей к снижению разрядной емкости в ЛИА, тогда как повышение температуры повышает разрядную емкость FeS. В исследуемом SiO<sub>2</sub>, высушенном при 60°C, не удаляется вся влага. Это отрицательно отражается на разрядных характеристиках SiO<sub>2</sub> в неводной среде. Наличие площадки напряжения при 1,7-1,8 В при делитировании композита (FeS,SiO<sub>2</sub>) с массой 7,00 мг·см<sup>-2</sup> и отсутствием ее при делитировании образцов с массой 1,65 мг·см<sup>-2</sup> можно объяснить влиянием влаги. В случае образца с малой массой привносимая с ним влага в макетный аккумулятор допустима и не влияет на его зарядную характеристику, но с повышением массы композита и количества влаги в нем достигается критическая величина, оказывающая отрицательное воздействие на преобразование исследуемой системы.

### **Выводы**

При осаждении на катоде тонкослойного FeS в присутствии SiO<sub>2</sub>, синтезированного осаждением серной кислотой, получена композиция (FeS,SiO<sub>2</sub>), разрядная емкость которой выше таковой FeS-аналога на 50-55 %. Получены свидетельства электрохимической активности SiO<sub>2</sub> в редокс-реакции с литием.

### **Литература**

- [1] Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Синтез и электрохимические характеристики электролитических металло-оксидных и металло-сульфидных соединений для литиевых аккумуляторов. Днепропетровск: Изд-во ГБУЗ УДХТУ, 2008. 260 с.
- [2] Apostolova R.D., Kolomojets O.V., Shembel` E.M. // Surface Engin. Appl. Electrochem. – 2011. – V. 47. – №5. – P. 465-470.
- [3] Saint J., Morcrette M., Larcher D., Laffont L., Beattie S., Peres J. P., Talaga D., Couzi M., Tarascon J.-M. // Advanc. Function. Mater. – 2007. – vol. 17. – № 11. – P. 1765-1774.
- [4] Xun S., Song X., Wang L., Grass M. E., Liu Z., Battaglia V. S., Liua G. // J. Electrochem. Soc. – 2011. – vol. 158. – № 12. – P. A1260-A1266.
- [5] Gao B., Sinha S., Fleming L., Zhou O. // Advanc. Mater. – 2001. – vol. 11. – № 11. – P. 816-819.