

# Гальваностатические характеристики $\text{FeS}_2$ в соль-сольватных электролитах литий бис(трифторметан)сульфонимид – линейный эфир

Н. И. Глоба, В. А. Сирош, **В. Д. Присяжный**

*Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, бульв. Вернадского, 38а, г. Киев, 03680, Украина, e-mail: [gnl-n@ukr.net](mailto:gnl-n@ukr.net)*

Исследованы электрохимические характеристики природного пирита  $\text{FeS}_2$  в электролитах на основе растворов глимовый растворитель – бис(трифторметан)сульфонимид лития при циклировании в интервале температур (20–80)°С. Показано, что удельная емкость  $\text{FeS}_2$  при комнатной температуре существенно зависит от концентрации литиевой соли и природы глимового растворителя. В разбавленных растворах значения удельной емкости практически для всех растворов мало отличаются. В соль-сольватных растворах удельная емкость изменяется в ряду моноглим (МГ) > тетраглим (ТГ) > диглим (ДГ), что, по-видимому, обусловлено удельной электропроводностью соль-сольватных электролитов, которая уменьшается в аналогичной последовательности. С увеличением температуры разрядная емкость пирита как на первом цикле, так и в процессе циклирования возрастает. При температуре 60°С значения удельной емкости в электролитах состава ДГ – 0,44 LiImid и ТГ – 0,5 LiImid практически равны и соответствуют примерно 500 мАч/г. Показано, что характер изменения напряжения разомкнутой цепи от количества внедренного лития в разбавленных и соль-сольватных электролитах на первом цикле отличается незначительно, однако в процессе циклирования эти отличия становятся более очевидными.

*Ключевые слова: природный пирит, соль-сольватные электролиты, циклирование, удельная емкость, электропроводность.*

УДК 541.135.3+541.135

## ВВЕДЕНИЕ

Пирит ( $\text{FeS}_2$ ) рассматривается как один из наиболее эффективных электродных материалов литиевых источников тока [1–5]. Это обусловлено высокими удельными характеристиками  $\text{FeS}_2$ , его экологической безопасностью и относительно невысокой ценой. Основные усилия при исследовании заряд-разрядных характеристик  $\text{FeS}_2$  были направлены на определение зависимости величины удельной емкости и ее стабильности при циклировании от метода изготовления электрода (фракционного состава, природы пирита) и состава электролита [6–8]. Электролиты, используемые в традиционных источниках тока Li- $\text{FeS}_2$ , включают апротонный растворитель или смесь растворителей с одной из известных литиевых солей: перхлорат ( $\text{LiClO}_4$ ), бис(трифторметан)сульфонимид ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ), тетрафторборат ( $\text{LiBF}_4$ ) или трифторметансульфонат ( $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ). Концентрация соли в составе таких электролитов в основном не превышала 1М. Как показывает анализ литературных данных [6, 9, 10], природа аниона литиевой соли существенно влияет на удельную емкость  $\text{FeS}_2$  и определяет ее стабильность при гальваностатическом циклировании. Наиболее устойчивые удельные характеристики были получены только в полимерных электролитах, работающих в интервале температур

120–140°С [11–17]. В жидких апротонных электролитах снижение емкости  $\text{FeS}_2$  при циклировании связывают с образованием в процессе разряда полисульфидов лития. Их электрохимические и химические свойства зависят от состава электролита, который определяет изменение удельной емкости при циклировании  $\text{FeS}_2$ .

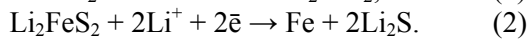
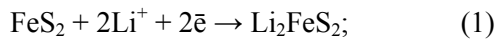
Известно [18, 19], что основные физико-химические свойства электролитов определяются свойствами растворителя – ионизирующей способностью, вязкостью, донорным числом, диэлектрической проницаемостью. Природа аниона литиевой соли влияет на константу ее диссоциации, способность к сольватации и в значительной степени – на характеристики электролитных систем. Процесс сольватации является достаточно сложным и включает в себя разнообразные формы химического взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. В разбавленных растворах в основном сольватированными растворителями являются катионы лития. В концентрированных электролитах анион соли также способен влиять на процесс сольватации. Значительная концентрация соли в составе электролита обуславливает образование различных структур, от которых зависят вязкость, электропроводность, числа переноса, свойства для того или иного состава. В за-

висимости от природы растворителя и аниона литиевой соли могут образовываться структуры, отвечающие сольвато-разделенным парам, контактными ионными парам или агрегатам [18–22].

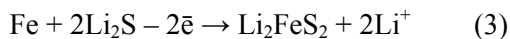
По степени ассоциации соли лития в основном располагаются в следующем ряду:  $N(CF_3SO_2)_2^- \sim BOB^- \sim SbF_6^- \sim AsF_6^- < PF_6^- < ClO_4^- < BF_4^- < CF_3SO_3^-$  [20]. Соли лития с перечисленными анионами хорошо растворимы в линейных эфирах (глимах) и образуют электролиты с высокими значениями электропроводности. Значение электропроводности зависит не только от природы аниона литиевой соли, но и от природы глимового растворителя. Электрохимические свойства электролитов на основе растворов соль-сольватов исследованы в работах [21, 22], в которых показано существенное влияние аниона литиевой соли и глимового растворителя на удельную емкость ряда электродных материалов, таких как  $TiO_2$ ,  $LiV_3O_8$ ,  $LiMn_2O_4$ .

Характеристики  $FeS_2$  при гальваностатическом циклировании хорошо изучены с использованием полимерных и разбавленных растворов. Применение таких электролитов ограничивается относительно низкими (близкими к комнатным) или достаточно высокими ( $100\text{--}120^\circ\text{C}$ ) температурами. Электрохимические характеристики  $FeS_2$  в соль-сольватных электролитах могут быть исследованы в более широком интервале температур.

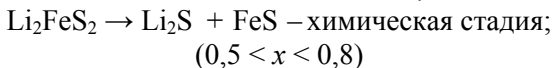
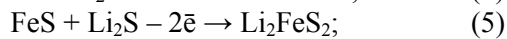
По данным [23, 24], процесс разряда пирита при комнатных температурах в электролитах на основе смеси апротонного растворителя и литиевой соли протекает в соответствии со следующими основными реакциями:



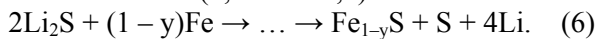
При заряде исходные соединения со структурой пирита не образуются, и основные уравнения процесса заряда имеют вид:



или



$$(0,5 < x < 0,8)$$



Более тщательный анализ продуктов реакции в зависимости от температуры и напряжения разряда приведен в работе [24]. Согласно проведенным и представленным в литературе исследованиям заряд пирита при комнатных температурах протекает с образованием в качестве промежуточного продукта  $Li_2FeS_2$ , (при напряжении заряда примерно  $1,7\text{--}1,8$  В). Наличие  $Li_2FeS_2$

подтверждено методом Мессбауэровской спектроскопии [13, 25–27]. Для  $Li_2FeS_2$  характерна склонность к реакции диспропорционирования, в результате которой образуются  $Li_2S$  и  $FeS$ . В результате дальнейшего заряда образуются различные формы полисульфидов, которые способны окисляться до элементарной серы [13, 24]. Этим процессам соответствует напряжение  $2,2\text{--}2,6$  В. В связи с этим электрохимические процессы, протекающие при потенциалах второй зарядной площадки, во многом сходны с процессами, характерными при заряде серного электрода [28].

Отсюда можно предположить, что в обеспечении эффективного циклирования существенную роль играют соединения лития, которые образуются в виде сульфидов или полисульфидов общей формулы  $Li_xS_y$ .

Соединения  $Li_xS_y$  относятся к солям лития и способны растворяться в апротонных органических растворителях. Это существенно изменяет свойства приэлектродного слоя электролита в случае их образования, в частности такие, как электропроводность и вязкость, что приводит к изменению состава и структуры электрода в целом. Поэтому свойства соединения  $Li_xS_y$  в зависимости от состава электролита определяют дальнейший процесс циклирования  $FeS_2$ , так как процессы электрохимического окисления-восстановления протекают непосредственно с их участием, уравнения 1–6.

Электрохимическое и химическое поведение  $Li_xS_y$  также зависит от свойств фоновой соли лития, ее концентрации, способности к ассоциации и температуры циклирования, что установлено при исследовании серных электродов и описано в литературе [29–31].

Склонность к образованию растворов соль-сольватов является достаточно характерной для смесей, включающих соль лития и глимовый растворитель. Литий бис(трифторметан)сульфонимид ( $LiImid$ ) хорошо растворим в моноглиме (МГ), диглиме (ДГ) и тетраглиме (ТГ). В зависимости от природы линейного эфира образуются сольваты, концентрация соли в которых составляет от 0,33 до 0,50 мольной доли. При этом все растворы остаются жидкими в определенной области концентрации соли как при повышенных, так и при комнатных температурах [32–34]. Важной характеристикой таких электролитов является более широкий интервал термической устойчивости, чем для разбавленных растворов. Это позволяет использовать их в источниках тока при повышенных температурах эксплуатации [34]. В работе [35] нами было показано, что удельная емкость  $FeS_2$  в соль-сольватных электролитах состава тетраглим – литиевая соль существенно зависит от природы аниона соли и

возрастает со снижением константы диссоциации соли лития. Максимальная удельная емкость была получена в электролите, содержащем  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  (0,4 мольной доли), а минимальная – в электролите, содержащем  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (0,5 мольной доли). Это дает возможность предположить, что состав соль-сольватных электролитов может существенно изменять удельную емкость пирита и влиять на ее устойчивость при циклировании.

В данной статье представлены результаты исследования гальваностатического циклирования  $\text{FeS}_2$  в соль-сольватных электролитах, включающих линейный эфир и литиевую соль  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ , как при комнатных, так и при повышенных температурах.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследований служил природный пирит ( $\text{FeS}_2$ ) с размером частиц менее 40 мкм. Кристаллический  $\text{FeS}_2$  измельчали в шаровой мельнице и просеивали через сито с размером ячеек 40 мкм. Полученный порошок смешивали с ацетиленовой сажой и связующим Ф42Л при массовом соотношении компонентов: 50:35:15.

Электрохимические исследования проводили в макетах элементов дисковой конструкции в габаритах 2016. Масса активного электродного материала колебалась от 3,5 до 5,0 мг.

Учитывая достаточно высокую вязкость используемых электролитных систем, катодную массу и сепаратор перед герметизацией пропитывали электролитом под вакуумом при температуре (50–60)°С. Примерно такую же температуру поддерживали и при сборке макетов.

Для изготовления электролитов применяли апротонные растворители, относящиеся к классу линейных эфиров: 1,2-диметоксиэтан (МГ) Синбиаз, диметиловый эфир диэтиленгликоля (ДГ) Aldrich, диметиловый эфир полиэтиленгликоля с молекулярной массой 200 (ПЭГ), Aldrich и диметиловый эфир тетраэтиленгликоля (ТГ), Aldrich.

Электролиты содержали  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (99,9% Aldrich) в концентрации 0,3–0,5 мольной доли (м.д.). Также были использованы электролиты с концентрацией соли 0,2 м.д. в смеси с диглимом и 0,18 м.д. в смеси с тетраглимом. Перед приготовлением электролитов соль сушили в вакууме при температуре 120°С в течение 7–8 часов, затем вносили в сухой аргоновый бокс, взвешивали и добавляли расчетное количество растворителя. Приготовленные электролиты хранили в плотно упакованной стеклянной таре в сухих боксах, в которых проводили сборку макетных образцов элементов в габаритах 2016 и ячеек для кондуктометрических и потенциодинамических исследований.

Макетные образцы элементов циклировали в гальваностатическом режиме с использованием модуля УЗР-0,03-10 компании «Бустер» (Россия). Температуру в процессе циклирования поддерживали с помощью хладотермостата (Украина). Диапазон потенциалов составлял 1,1–2,7 В относительно электрода сравнения из металлического лития.

Удельную электропроводность электролитов определяли методом электродного импеданса (импедансметр Z-2000) в двухэлектродных ячейках с плоскопараллельными платиновыми электродами. Постоянная ячеек была определена с использованием 0,1 н раствора  $\text{KCl}$ .

Все исследуемые электролиты при комнатных температурах представляли собой вязкие жидкости, и их термическая устойчивость, по данным термогравиметрического анализа, составляла более 60°С (кроме раствора с МГ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и концентрации используемых растворов электролитов, а также значения их удельной электропроводности при температурах 20 и 60°С приведены в таблице.

Уменьшение концентрации соли с 0,44 до 0,2 м.д. в электролитах диглим- $\text{LiImid}$  ведет к существенному росту удельной электропроводности. В растворах тетраглима уменьшение концентрации соли с 0,5 до 0,18 м.д. не является столь существенным, и удельная электропроводность увеличивается менее чем в два раза.

Зависимости удельной емкости  $Q$  при температуре 25°С от номера цикла, полученные при циклировании  $\text{FeS}_2$  в исследуемых соль-сольватных электролитах, показаны на рис. 1.

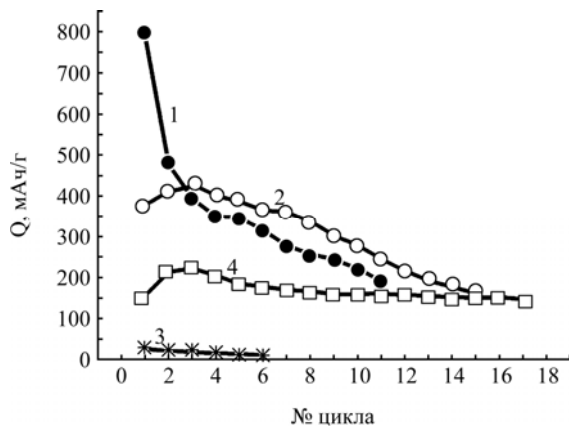
Полученные результаты показывают, что удельная емкость зависит от молекулярной массы линейного эфира как на первом цикле разряда  $\text{FeS}_2$ , так и при циклировании.

Характер заряд-разрядных кривых является типичным для электродов на основе  $\text{FeS}_2$  [11,12]. На первом цикле площадка разрядного напряжения соответствует примерно 1,3 В (разряд первого цикла заканчивали, если напряжение элемента становилось равным 1,1 В или когда разрядная емкость составляла 90 % от теоретической).

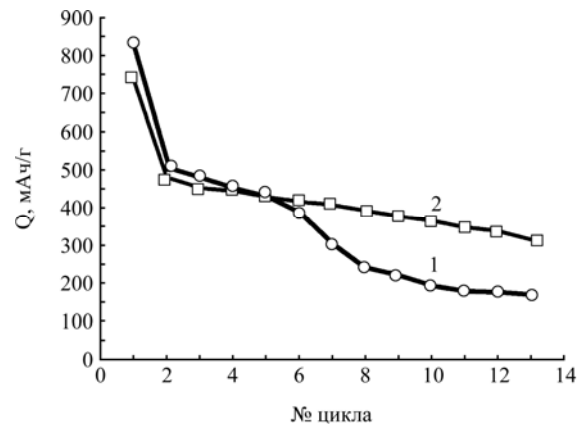
После первого цикла для кривых заряда-разряда характерно наличие двух площадок, соответствующих напряжениям 2,0–2,4В и 1,7–1,3 В. В зависимости от природы линейного эфира величина площадок, соответствующих различному значению напряжения, изменяется, что в конечном итоге приводит к изменению удельной емкости пирита. В электролите состава МГ– 0,33 м.д.  $\text{LiImid}$  удельная разрядная емкость на втором цикле разряда снижается с 800 до

## Характеристики используемых соль-сольватных электролитов

Апротонный растворитель	Молярная масса растворителя, г/моль	Концентрация соли, м.д.	Удельная электропроводность, мСм/см	
			20°C	60°C
МГ (моноглим)	90,12	0,33	3,08	10,1
ДГ (диглим)	134,17	0,20	7,52	14,83
ДГ (диглим)	134,17	0,44	0,43	2,42
ПЭГ (м.м. 200) (диметиловый эфир полиэтиленгликоля)	200	0,44	0,42	2,25
ТГ (тетраглим)	222,28	0,18	2,7	6,6
ТГ (тетраглим)	222,28	0,50	1,65	6,8



**Рис. 1.** Зависимость удельной емкости  $\text{FeS}_2$  от номера цикла: 1 – МГ – 0,33 м.д. LiImid ( $I_{3/p} = 100 \text{ мкА/см}^2$ ); 2 – МГ – 0,33 м.д. LiImid ( $I_{3/p} = 200 \text{ мкА/см}^2$ ); 3 – ДГ – 0,44 м.д. LiImid ( $I_{3/p} = 100 \text{ мкА/см}^2$ ); 4 – ТГ – 0,5 м.д. LiImid ( $I_{3/p} = 100 \text{ мкА/см}^2$ ). Температура  $\sim 25^\circ\text{C}$ .



**Рис. 2.** Зависимость удельной емкости  $\text{FeS}_2$  от номера цикла. Электролиты: 1 – ДГ – LiImid (0,2 м.д.); 2 – ТГ – LiImid (0,18 м.д.). Плотность тока –  $200 \text{ мкА/см}^2$ , диапазон потенциалов циклирования – (1,1–2,8) В.

500 мАч/г (при плотности тока  $100 \text{ мкА/см}^2$ ), что является достаточно характерным для  $\text{FeS}_2$  [11, 12] и обусловлено отличиями в электрохимических процессах, характерных при разряде  $\text{FeS}_2$  и продуктов его циклирования [11]. Наличие двух площадок зарядного и разрядного напряжений на втором и последующих циклах наблюдается и в растворах ТГ – 0,5 м.д. LiImid. Однако величина разрядной емкости на протяжении исследуемого количества циклов имеет достаточно низкое значение, хотя и остается стабильной (удельная емкость  $\text{FeS}_2$  составляет примерно 20% от её теоретического значения).

Относительно низкие значения удельной емкости, полученные при разряде в растворах диглима и тетраглима, а также при повышенной плотности тока в растворе моноглима, могут быть обусловлены низкими значениями электропроводности, которые характерны для соль-сольватных электролитов при комнатных температурах. Значение электропроводности может быть недостаточным для обеспечения высоких коэффициентов использования  $\text{FeS}_2$  при заданных токах циклирования. Удельная электропроводность электролитов повышается при уменьшении концентрации соли от значений, соответ-

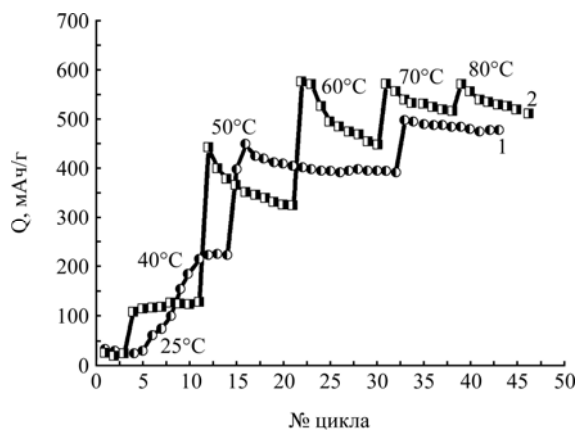
ствующих моно- или дисольвату, вплоть до ее оптимальной концентрации или увеличения температуры.

Так, повышение удельной электропроводности электролитов путем снижения концентрации соли с 0,44 до 0,2 м.д. в растворе диглима приводит к росту удельной емкости  $\text{FeS}_2$  как на первом цикле, так и при циклировании, что продемонстрировано на рис. 2. На рис. 3 представлено изменение удельной емкости с ростом температуры циклирования.

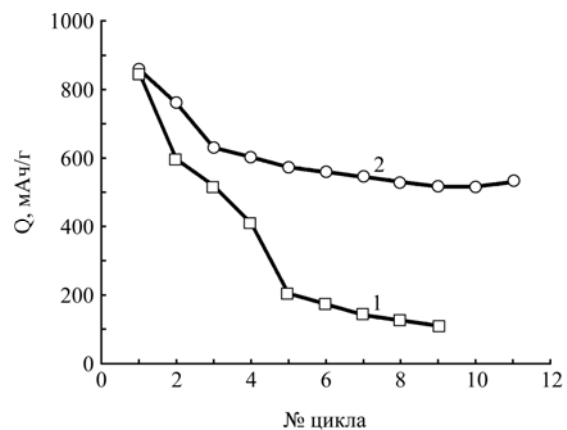
Однако удельная емкость  $\text{FeS}_2$  в растворе ДГ – 0,2 м.д. LiImid достаточно быстро снижается при циклировании.

При увеличении температуры максимальный рост удельной емкости пирита соответствует интервалу  $40\text{--}50^\circ\text{C}$  и составляет для раствора ДГ – 0,44 м.д. LiImid примерно  $25 \text{ мАч/г}^\circ\text{C}$ , а для ТГ – 0,5 м.д. LiImid – примерно  $18 \text{ мАч/г}^\circ\text{C}$ . Значение удельной емкости  $\text{FeS}_2$  в этих условиях остается относительно стабильным на протяжении исследуемого количества циклов.

Зависимости удельной емкости от номера цикла, полученные при  $60^\circ\text{C}$ , также свидетельствуют о достаточно высокой устойчивости

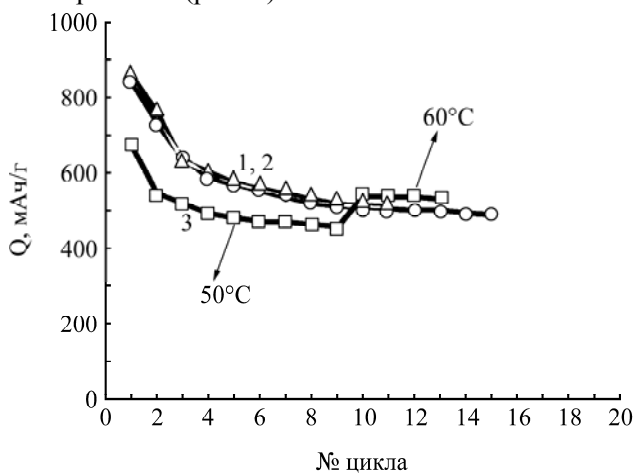


**Рис. 3.** Зависимость удельной емкости  $\text{FeS}_2$  от номера цикла и температуры. 1 – 0,44 м.д. LiImid-ДГ; 2 – 0,5 м.д. LiImid-ТГ. Плотность тока –  $200 \text{ мкА/см}^2$ . Диапазон потенциалов циклирования – (1,1–2,8) В.



**Рис. 4.** Зависимость удельной емкости  $\text{FeS}_2$  от номера цикла. 1 – электролит ДГ – 0,20 м.д. LiImid, плотность тока –  $200 \text{ мкА/см}^2$ ,  $60^\circ\text{C}$ ; 2 – электролит ДГ – 0,44 м.д. LiImid, плотность тока –  $200 \text{ мкА/см}^2$ ,  $60^\circ\text{C}$ .

удельной емкости  $\text{FeS}_2$  в других соль-сольватных электролитах (рис. 5).



**Рис. 5.** Зависимость удельной емкости  $\text{FeS}_2$  от номера цикла. ДГ – LiImid (0,44 м.д.); 2 – ПЭГ – LiImid (0,44 м.д.); 3 – ТГ – LiImid (0,5 м.д.); плотность тока –  $200 \text{ мкА/см}^2$ , температура –  $60^\circ\text{C}$ .

Изменения удельной емкости пирита от номера цикла в зависимости от концентрации соли в составе электролита (рис. 2 и 3), на наш взгляд, могут быть объяснены различиями в скорости реакции диспропорционирования и растворимости полисульфидов лития, образование которых характеризуют реакции на разряде (1, 2) и на заряде (3–6). Влияние концентрации и природы аниона литиевой соли и свойств апротонных растворителей на электрохимию полисульфидов было исследовано для серных электродов [36–38]. Эти исследования показали, что разрушение структуры серных электродов и изменение их состава протекают с относительно невысокой скоростью, если растворимость сульфидов и полисульфидов лития является низкой. В этом случае значительных нарушений в механической прочности электрода (увеличения сопротивления между токопроводящей добавкой и электрохимически активным компонентом) не наблюдается. Также было показано [37, 38], что

процесс растворения полисульфидов лития определяется природой апротонного растворителя, составом аниона литиевой соли и ее концентрацией в электролите. Например, согласно данным, представленным в работе [36], приведенная вязкость для растворов  $\text{Li}_2\text{S}_n$  зависит от мольного объема сольватной оболочки лития и в ряду триглим  $182 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$ , тетраглим  $221 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$ , диглим  $286 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$  ее значение растет. Этот факт, по мнению авторов [36–38], свидетельствует о снижении степени ассоциации  $\text{Li}_2\text{S}_n$  с увеличением сольватной оболочки катиона лития и в конечном итоге – снижении растворимости полисульфидов. То есть ожидается, что растворимость  $\text{Li}_2\text{S}_n$  в растворе диглима будет меньше, чем в растворе тетраглима. Возможно, этот фактор, наряду с низкой электропроводностью электролита, также обеспечивает более высокое значение удельной емкости  $\text{FeS}_2$  при температуре  $25^\circ\text{C}$  в электролите ТГ – LiImid (0,5 м.д.) по сравнению с раствором ДГ – LiImid (0,44 м.д.).

Известно [36], что на механизм ассоциации полисульфидов лития (растворимость в электролитах) влияют природа аниона литиевой соли и ее концентрация. Поэтому можно предположить, что растворимость полисульфидов лития (как продуктов заряда и разряда пирита) в концентрированных и разбавленных растворах литиевых солей будет существенно отличаться. Это может объяснять изменение удельной емкости  $\text{FeS}_2$  в зависимости от концентрации соли лития (рис. 4).

Важным фактором при исследовании электрохимических характеристик электродных материалов являются изменения напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) в процессе разряда или заряда.

На рис. 6 приведены зависимости изменения НРЦ при разряде  $\text{FeS}_2$  в электролитах ДГ – LiImid

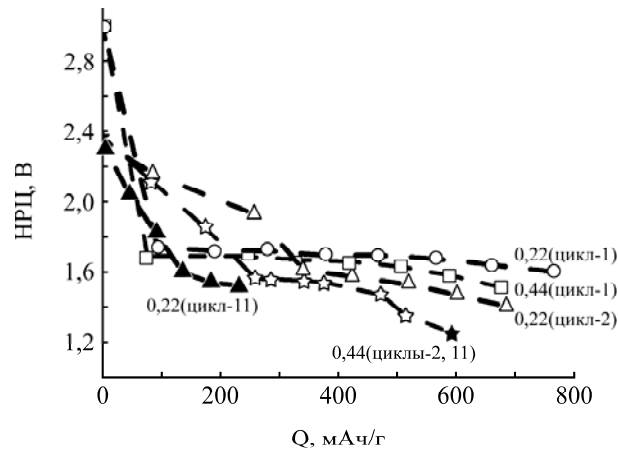


Рис. 6. Характер кривых НОЦ, полученных при разряде  $\text{FeS}_2$  на 1, 2 и 11-м циклах в электролитах 0,44 ДГ – LiImid (0,44 м.д.) и 0,20 ДГ – LiImid (0,20 м.д.).

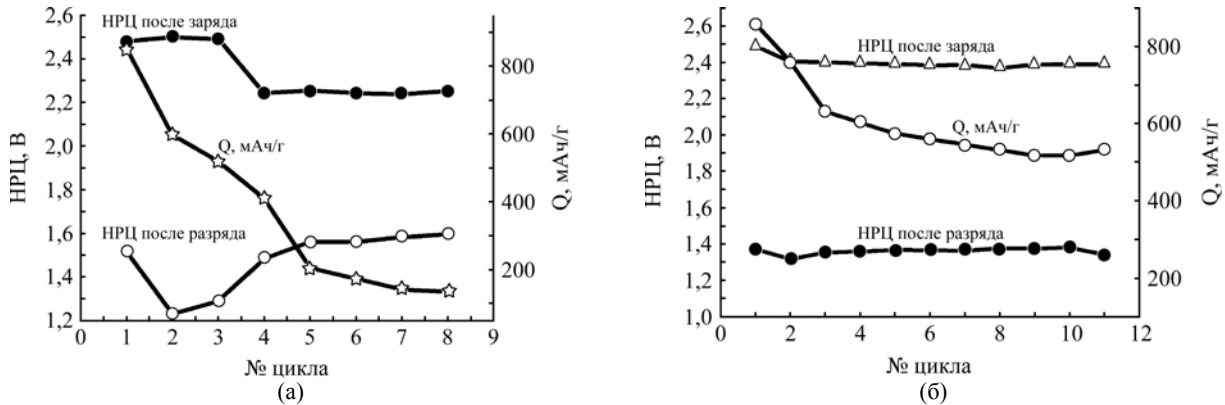


Рис. 7. Изменение НОЦ  $\text{FeS}_2$  в конце разряда (напряжение 1,1 В) и заряда (напряжение 2,7 В) от номера цикла; изменение удельной емкости  $Q$ : (а) – в электролите ДГ – 0,20 LiImid; (б) – в электролите ДГ – 0,44 LiImid.

с концентрациями соли 0,20 и 0,44 м. д. при температуре  $60^\circ\text{C}$ .

Ход кривых НОЦ на первом цикле практически не зависит от концентрации LiImid в растворе электролита. На втором цикле разряда характер кривых НОЦ существенно изменяется. Так, в электролите ДГ – LiImid (0,20 м.д.) зависимость изменения НОЦ характеризуется наличием двух площадок, соответствующих напряжениям 2,3–2,0 В ( $Q = 280$  мАч/г) и 1,6–1,4 В ( $Q = 350$  мАч/г). Значение НОЦ в конце заряда (напряжение 2,7 В) и разряда (напряжение 1,1 В) постоянно изменяется, что одновременно сопровождается уменьшением удельной емкости пирита (рис. 6). К 11-му циклу емкость снижается примерно в 2,5 раза (до 250 мАч/г), а площадка при напряжениях (2,3–2,0) В на кривой НОЦ практически исчезает.

Кривая изменения НОЦ в процессе разряда  $\text{FeS}_2$  в электролите ДГ – 0,44 м.д. LiImid в интервале 2,3–1,6 В является наклонной. Затем следует площадка с относительно стабильным значением напряжения (около 1,6 В). Характер кривых НОЦ в этом интервале напряжений в разбавленном и соль-сольватном электролите является сходным. Кривые зависимости НОЦ, полученные на 2-м и

11-м циклах в электролите ДГ – 0,44 м. д. LiImid, отличаются мало (рис. 7).

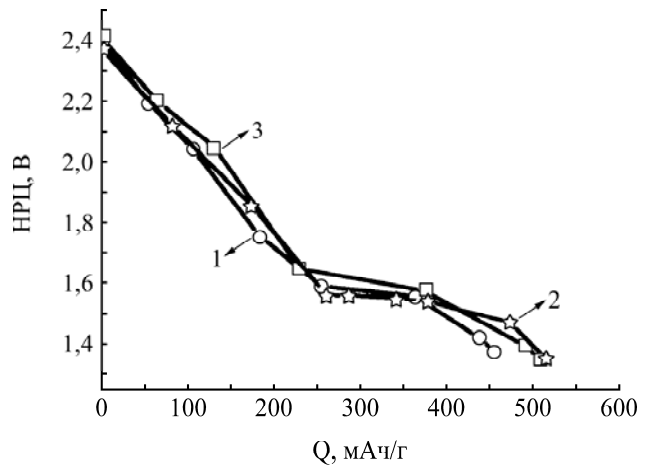


Рис. 8. Характер кривых НОЦ при разряде  $\text{FeS}_2$  в электролитах: 1 – ТГ – 0,5 м.д. LiImid; 2 – ДГ – 0,44 м.д. LiImid; 3 – ПЭГ(200) – 0,44 м.д. LiImid, на 20-м цикле.

Характер кривых НОЦ после 20-го цикла разряда для других соль-сольватных электролитов (ПЭГ – 0,44 м. д. LiImid и ТГ – 0,5 м. д. LiImid) приведен на рис. 8. Показанные зависимости совпадают с кривыми, характерными для раствора ДГ – 0,44 м. д., что свидетельствует о возможной схожести процессов, протекающих в соль-

сольватных электролитах при повышенных температурах.

### ВЫВОДЫ

Исследовано влияние состава сольватных электролитов на величину удельной емкости природного пирита при гальваностатическом циклировании в интервале температур (20–80)°С. Показано, что молекулярная масса растворителя, концентрация соли лития и температура существенно изменяют удельную электропроводность электролитов и влияют на удельную емкость FeS<sub>2</sub>. При комнатных температурах удельная емкость FeS<sub>2</sub> в разбавленных растворах составляет от 700 до 850 мАч/г при теоретической емкости 893 мАч/г. Значение удельной емкости в этих условиях существенно не зависит от состава электролита, однако достаточно быстро снижается с увеличением номера цикла. В соль-сольватных растворах  $Q$  изменяется в ряду МГ > ТГ > ДГ. Это может быть связано с соответствующим изменением удельной электропроводности растворов, которая уменьшается в аналогичной последовательности. Увеличение температуры ведет к росту электропроводности и разрядной емкости пирита как на первом цикле, так и при циклировании. При температуре 60°С значения удельной емкости FeS<sub>2</sub> на первом цикле разряда в электролитах состава ДГ – 0,44 м.д. LiImid и ТГ – 0,5 м.д. LiImid приближаются к теоретически рассчитанным значениям. При циклировании удельная емкость составляет примерно 600–500 мАч/г. Показано, что ход кривых НРЦ при разряде FeS<sub>2</sub> для разбавленных и сольватных электролитов отличается, что особенно проявляется в ходе циклирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины, НДР № гос. регистрации – 0111U002182.

### ЛИТЕРАТУРА

- Henriksen G.L., Vissers D.R., Chilenskas A.A. Safety Characteristics of Lithium Alloy/Metal Sulfide Batteries. *J Power Sources*. 1995, **54**, 134–137.
- Ardel G., Golodnitsky D., Freedman K., Peled E., Appetecchi G.B., Romagnoli P., Scrosati B. Rechargeable Lithium/Hybrid-electrolyte/Pyrite Battery. *J Power Sources*. 2002, **110**, 152–162.
- Montoro L.A., Rosolen J.M. Gelatin/DMSO: a New Approach to Enhancing the Performance of a Pyrite Electrode in a Lithium Battery. *Solid State Ionics*. 2003, **159**, 233–240.
- Полищук Ю.В., Максютя И.М., Шембель Е.М., Рейзнер Д. Дисульфид железа – перспективный материал положительного электрода для литиевого источника тока. *Электрохимическая энергетика*. 2008, **8**(1), 12–19.
- Zhang D., Tu J.P., Xiang J.Y., Qiao Y.Q., Xia X.H., Wang X.L., Gu C.D. Influence of Particle Size on Electrochemical Performances of Pyrite FeS<sub>2</sub> for Li-ion Batteries. *Electrochim Acta*. 2011, **56**, 9980–9985.
- Strauss E., Ardel G., Livshits V., Burstein L., Golodnitsky D., Peled E. Lithium Polymer Electrolyte Pyrite Rechargeable Battery: Comparative Characterization of Natural Pyrite from Different Sources as Cathode Material. *J Power Sources*. 2000, **88**, 206–218.
- Choi J.-W., Cheruvally G., Ahn H.-J., Kim K.-W., Ahn J.-H. Electrochemical Characteristics of Room Temperature Li/FeS<sub>2</sub> Batteries with Natural Pyrite Cathode. *J Power Sources*. 2006, **163**, 158–165.
- Bannik N.G., Neduzhko L.I., Maksyuta I.M., Markevich A.V., Shembel E.M. Study of Electrochemical Processes Occurring on FeS<sub>2</sub> Electrode in Liquid Nonaqueous Electrolytes of Lithium Battery. *Russ J Electrochem*. 2009, **45**(11), 1245–1252.
- Апостолова Р.Д., Коломоец О.В., Шембель Е.М. Электролитические сульфиды железа в системе литиевого аккумулятора с электролитом на основе поливинилхлорида. *Электрохимическая энергетика*. 2008, **8**(4), 237–240.
- Choi J.-W., Cheruvally G., Shin Y.-J., Ahn H.J., Kim K.W., Ahn J.H. Effect of Various Lithium Salts in TEGDME Based Electrolyte for Li/Pyrite Battery. *Solid State Phenomena*. 2007, **124–126**, 971–974.
- Peled E., Golodnitsky D., Ardel G., Lang J., Lavi Y. Development and Characterization of Bipolar Lithium Composite Polymer Electrolyte (CPE)-FeS<sub>2</sub> Battery for Applications in Electric Vehicles. *J Power Sources*. 1995, **54**, 496–500.
- Peled E., Golodnitsky D., Strauss E., Lang J., Lavi Y. Li/CPE/FeS<sub>2</sub> Rechargeable Battery. *Electrochim Acta*. 1998, **43**(10–11), 1593–1599.
- Golodnitsky D., Peled E. Pyrite as Cathode Insertion Material in Rechargeable Lithium/Composite Polymer Electrolyte Batteries. *Electrochim Acta*. 1999, **45**, 335–350.
- Strauss E., Golodnitsky D., Peled E. Study of Phase Changes During 500 Full Cycles of Li/Composite Polymer Electrolyte/FeS<sub>2</sub> Battery. *Electrochim Acta*. 2000, **45**, 1519–1525.
- Strauss E., Golodnitsky D., Peled E. Elucidation of the Charge-discharge Mechanism of Lithium/Polymer Electrolyte/Pyrite Batteries. *J Solid State Electrochem*. 2002, **6**, 468–474.
- Strauss E., Golodnitsky D., Freedman K., Milner A., Peled E. To the Electrochemistry of Pyrite in Li/Solid Composite-polymer-electrolyte Battery. *J Power Sources*. 2003, **115**, 323–331.
- Peled E., Golodnitsky D. *Novel, Solvent Free, Single Ion Conductive Polymer Electrolytes*. Tel Aviv: School of Chemistry, Tel Aviv University, 2004. 58 p.
- Izutsu K., Nakamura T., Miyoshi K., Kurita K. Potentiometric Study of Complexation and Solvation of Lithium Ions in Some Solvents Related to Lithium Batteries. *Electrochim Acta*. 1996, **41**(16), 2523–2527.
- Aurbach D., Talyosef Y., Markovsky B., Markevich E., Zinigrad E., Asraf L., Gnanaraj J.S., Kim H.-J.

- Design of Electrolyte Solutions for Li and Li-ion Batteries: a Review. *Electrochim Acta*. 2004, **50**, 247–254.
20. Henderson W.A. Glyme – Lithium Salt Phase Behavior. *J Phys Chem. B*. 2006, **110**, 13177–13183.
  21. Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Потапенко А.В., Диамант В.А. Электрохимическое поведение катода  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  в электролитах на основе соль-сольватов линейный эфир-литиевая соль. *Украинский химический журнал*. 2010, **76**(6), 101–104.
  22. Глоба Н.И., Потапенко А.В., Присяжный В.Д., Лесничая Т.В., Кириллов С.А. Электрохимическое поведение наноразмерного  $\text{TiO}_2$  в соль-сольватных электролитах. *Украинский химический журнал*. 2010, **76**(10), 101–104.
  23. Montoro L.A., Rosolen J.M., Shin J.H., Passerini S. Investigations of Natural Pyrite in Solvent-free Polymer Electrolyte, Lithium Metal Batteries. *Electrochim Acta*. 2004, **49**, 3419–3427.
  24. Shao-Horn Y., Osmialowski S., Horn Q.C. Reinvestigation of Lithium Reaction Mechanisms in  $\text{FeS}_2$  Pyrite at Ambient Temperature. *J of the Electrochemical Society*. 2002, **149**(12), A1547–A1555.
  25. Fong R., Dahn J.R., Jones C.H.W. Electrochemistry of Pyrite-based Cathodes for Ambient Temperature Lithium Batteries. *J of The Electrochemical Society*. 1989, **136**(11), 3206–3210.
  26. Brec R., Prouzet E., Ouvrard G. Redox Processes in the  $\text{Li}_x\text{FeS}_2/\text{Li}$  Electrochemical System Studied Through Crystal, Mössbauer, and EXAFS Analyses. *J Power Sources*. 1989, **26**, 325–332.
  27. Jones C.H.W., Kovacs P.E., Sharma R.D., McMillan R.S. An  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer Study of the Intermediates Formed in the Reduction of  $\text{FeS}_2$  in the  $\text{Li}/\text{FeS}_2$  Battery System. *J Phys Chem*. 1991, **95**, 774–779.
  28. Колосницын В.С., Карасева Е.В. Литий-серные аккумуляторы. Проблемы и решения. *Электрохимия*. 2008, **44**(5), 548–552.
  29. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Иванов А.Л. Электрохимия литиевого электрода в растворах полисульфидов лития. *Электрохимия*. 2008, **44**(5), 609–614.
  30. Колосницын В.С., Кузьмина Е.В., Карасева Е.В., Шеина Л.В. Распределение сульфида лития между компонентами литий-серных ячеек в процессе циклирования. *Башкирский химический журнал*. 2009, **16**(3), 157–161.
  31. Колосницын В.С., Шеина Л.В., Мочалов С.Э. Физико-химические и электрохимические свойства растворов литиевых солей в сульфолане. *Электрохимия*. 2008, **44**(5), 620–623.
  32. Brouillette D., Irish D.E., Taylor N.J., Perron G., Odziemkowski M., Desnoyers J.E. Stable Solvates in Solution Bis(trifluoromethylsulfone)imide in Glymes and Other Aprotic Solvents: Phase Diagrams, Crystallography and Raman Spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys*. 2002, **4**, 6063–6071.
  33. Henderson W.A., Brooks N.R., Young V.G. Tetraglyme- $\text{Li}^+$  Cation Solvate Structures: Models for Amorphous Concentrated Liquid and Polymer Electrolytes (II). *Chem Mater*. 2003, **15**, 4685–4690.
  34. Потапенко А.В., Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Давиденко В.В. Соль-сольватные электролиты на основе смесей «литиевая соль-тетраглим» для ЛИА. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011, **4**(2), 142–144.
  35. Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Сирош В.А. Характеристики пиритового электрода в соль-сольватных электролитах тетраглим – литиевая соль. *Материалы XII Междунар. конф. «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»*. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2012. 326 с.
  36. Chang D.-R., Lee S.-H., Kim S.-W., Kim H.-T. Binary Electrolyte Based on Tetra (ethylene glycol) Dimethyl Ether and 1,3-dioxolane for Lithium-sulfur Battery. *J Power Sources*. 2002, **112**(2), 452–460.
  37. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Шакирова Н.В. Влияние концентрации перхлората лития в сульфолане на циклирование литий-серных ячеек. Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: *Материалы X Междунар. конф. «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»*. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2008. 252 с.
  38. Kolosnitsyn V.S., Kuzmina E.V., Karaseva E.V. Influence of Lithium Salts on Physicochemical Properties of Lithium Polysulphide Solution in Sulfolane. *ESC Transactions*. 2009, **19**(25), 25–30.

Поступила 16.05.13

После доработки 07.08.13

### Summary

Electrochemical characteristics of natural pyrite  $\text{FeS}_2$  in electrolytes based on: salt-solvate mixtures – lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide – linear ethers, have been investigated. The specific capacity ( $Q$ ) of natural pyrite during cycling within the temperature range 20–80°C has been estimated. It has been shown that at room temperature the  $Q$  value for  $\text{FeS}_2$  depends on the concentration of lithium salt and on the linear ether nature. In diluted solutions specific capacity values are close and do not depend on the nature of linear ether. In salt-solvate electrolytes specific capacity varies in the range monoglyme (MG) > tetraglyme (TG) > diglyme (DG), which is apparently due to the conductivity that reduces in a similar sequence. The higher the temperature, the higher the discharge capacity of pyrite. It is typical for both the first cycle and cycling as a whole. Specific capacity values of  $\text{FeS}_2$  at 60°C in electrolytes DG – 0.44 LiImid and TG – 0.5 LiImid appear to be almost equal and correspond to about 500 mAh/g. It has been shown that the “open circuit voltage – intercalated lithium amount” dependence does not differ significantly in diluted and salt-solvate electrolytes during the first cycle. But the difference becomes more apparent during cycling of  $\text{FeS}_2$ .

*Keywords:* natural pyrite, salt-solvate electrolytes, cycling, specific capacity, electrical conduction.