

Гальваностатические характеристики природного пирита при циклировании в электролитах ДМК-LiAn

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

*Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины,
бул. Вернадского, 38а, г. Киев, 03680, Украина, e-mail: gnl-n@ukr.net; gnl-n@mail.ru*

Методом гальваностатического циклирования исследованы удельные характеристики природного пирита (FeS_2) в электролитах, состоящих из диметилкарбоната (ДМК) и одной из солей лития (LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$). Величина удельной емкости FeS_2 и ее стабильность при циклировании определяются концентрацией и природой аниона соли лития. Гальваностатическое циклирование FeS_2 проходит с максимальной эффективностью в растворах ДМК – LiClO_4 и ДМК – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в интервале концентрации соли 0,1–0,2 мольных доли.

Ключевые слова: удельная емкость пирита, электролиты, удельная электропроводность, диметилкарбонат, циклирование.

УДК 541.135.3+541.135

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что удельная емкость дисульфида железа (FeS_2) в процессе заряда-разряда в источниках тока с литиевым анодом (ЛИТ) является нестабильной и при циклировании достаточно быстро снижается. Это тормозит широкое использование FeS_2 как электродного материала [1, 2]. Состав электролита – один из факторов, способных повлиять на изменение удельной емкости (FeS_2) в литиевых системах с апротонным растворителем. Эффект влияния состава электролита на снижение удельной емкости пирита обусловлен взаимодействием между компонентами, входящими в раствор электролита, и продуктами, образующимися в процессах заряда-разряда, в частности сульфидными и полисульфидными лития. Именно свойства последних в максимальной степени зависят от состава электролита. В связи с этим исследования зависимостей между устойчивостью удельной емкости FeS_2 в условиях циклирования и составом электролита являются актуальными.

В молекуле дисульфида железа (FeS_2) ионы серы находятся в S-S парах и непосредственно принимают участие в процессах разряда и заряда. Продуктами разряда являются сульфидные соединения лития, металлическое железо или сульфид железа (если разрядная емкость не соответствует коэффициенту использования FeS_2 близкому к теоретическому) [3]. Разрушение кристаллической структуры и образование металлического железа и сульфидных соединений лития являются одной из особенностей разряда FeS_2 на первом цикле. Окисление полученных в процессе разряда продуктов не приводит к образованию первоначальной кристаллической структуры пирита и носит достаточно сложный характер. В результате процессы, протекающие

при дальнейшем циклировании электрохимической пары Li- FeS_2 , будут зависеть от взаимодействия в системе электролит – сульфидные соединения лития.

Несмотря на проблемы, которые возникают при циклировании пирита, интерес к системе Li- FeS_2 остается значительным. Это является следствием ее высокой удельной емкости (894 мА·ч/г) и удельной энергии (1304 Вт·ч/кг) [4, 5]. Следует также учитывать, что FeS_2 – это экологически безопасный и относительно дешевый электродный материал, что также повышает интерес к его применению как эффективного материала катода.

Электролиты, которые используются в источниках с Li- FeS_2 , включают апротонный растворитель (или смесь растворителей) и одну из известных солей лития: перхлорат (LiClO_4), фтороборат (LiBF_4), бис(трифторметан)сульфонимид ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), трифторметансульфонат (LiSO_3CF_3), гексафторфосфат (LiPF_6) или др. Концентрация соли, как правило, соответствует максимальному значению электропроводности и находится в интервале 1–2 моль/л. Анализ литературных источников [6–8] показывает, что на значение удельной емкости FeS_2 при циклировании оказывает влияние состав электролита (как растворителя, так и используемой соли лития). Несмотря на значительное количество материалов, опубликованных в литературе и касающихся влияния состава электролита на изменение удельной емкости при циклировании, стабильные удельные характеристики для FeS_2 получены только в полимерных электролитах. Последние способны работать при относительно высоких температурах (120–140)°С, что обусловлено их низкой удельной электропроводностью [9–15].

Ранее мы показали, что в соль-сольватных электролитах на основе растворов, состоящих из

соли лития и глимового растворителя, величина удельной емкости FeS_2 на первом цикле и в процессе циклирования зависит от природы аниона соли лития и молекулярной массы растворителя [16]. Так, в растворах 0,5 м.д. $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ с тетраглимом, 0,44 м.д. $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ с диглимом или полиэтиленгликолем (молекулярная масса 200) удельная емкость FeS_2 при комнатных температурах и плотности тока разряда 0,1 мА/см² составляла от 20 до 200 мА·ч/г. Увеличение температуры с 25°C до 50–60°C приводило к росту удельной емкости FeS_2 до 500–550 мА·ч/г. Удельная емкость FeS_2 на первом цикле в электролитах, содержащих соли лития, такие как LiClO_4 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , была выше, и ее увеличение соответствовало степени ассоциации соли лития. Однако устойчивость удельной емкости в электролитах с перечисленными солями при циклировании является достаточно низкой.

В разбавленных растворах сольватированными в основном являются катионы лития. Однако в концентрированных анион соли лития также принимает участие в процессах сольватации. При значительной концентрации соли в составе электролита образуются структуры, которые определяют вязкость, электропроводность, числа переноса. В зависимости от природы аниона соли лития, ее концентрации, а также свойств растворителя могут образовываться структуры, отвечающие сольвато-разделенным ионным парам, контактными ионными парам или агрегатам [17–22]. При этом ряд электролитов способен образовывать растворы, склонные к переохлаждению (стеклованию), что позволяет им оставаться жидкостями и иметь относительно высокую удельную электропроводность даже в области сравнительно низких температур. Это делает их использование в литий-ионных аккумуляторах в качестве электролитных систем привлекательным. Циклические характеристики дисульфида железа как катода литиевых аккумуляторов в соль-сольватных электролитах являются мало исследуемыми объектами, что не дает возможности объективно проследить за влиянием как природы растворителя, так и природы соли и ее концентрации на устойчивость заряд-разрядных характеристик FeS_2 .

В предлагаемой работе приведены данные зависимости удельной электропроводности растворов ДМК – соль лития от температуры, а также рассмотрено влияние концентрации и природы аниона соли лития на величину удельной емкости FeS_2 при гальваностатическом циклировании в интервале температур от 25 до 50°C.

ДМК относится к одному из наиболее широко используемых растворителей в электролитах для

литий-ионных источников тока. Донорное число ДМК – 15,1; диэлектрическая проницаемость – 3,1; температура кипения – 90°C, температура плавления – 2÷4°C.

Растворимость литиевых солей в ДМК ниже, чем в глимовых растворителях, что обусловлено значениями их донорного числа и величиной диэлектрической проницаемости. Данные о физико-химических и электрохимических характеристиках электролитов на основе растворов ДМК и солей лития являются ограниченными. В основном в электролитах для литиевых и литий-ионных источников тока ДМК используется совместно с другими растворителями. Вместе с тем электрохимическая стабильность 1М раствора LiPF_6 в ДМК составляет в анодной области потенциалов более 6,0 В, а его удельная электропроводность при 0°C равна 6,5 мСм/см [23, 24]. Это позволяет предполагать, что такие электролиты могут быть эффективными для некоторых электродных систем.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследованиях использован порошок природного дисульфида железа (FeS_2) с размером частиц менее 40 мкм, который получали путем механического измельчения кристаллов природного пирита в шаровой мельнице. Перед изготовлением катода порошок дисульфида железа промывали подогретой дистиллированной водой, фильтровали и сушили при температуре примерно 60–70°C на воздухе. Катодную композицию готовили на основе смеси, состоящей из порошка дисульфида железа, графитизированной сажи и связующего (Ф42Л). Компоненты были взяты в массовом соотношении 50:35:15%, соответственно.

Электрохимические исследования были проведены в макетных образцах элементов дисковой конструкции в габаритах 2016. Масса активного электродного материала в составе катодной композиции составляла 1,8–2,2 мг/см².

При сборке макетных образцов катодную массу и сепаратор (пленка УФМ толщиной 30 мкм) предварительно пропитывали электролитом под вакуумом. Металлический литий применяли как противоэлектрод, а его толщина обеспечивала габариты, необходимые для герметизации элементов.

Электролиты готовили, используя соли лития: фтороборат лития – LiBF_4 (99,9%, Aldrich), перхлорат лития – LiClO_4 и бис(трифторметан)сульфонимид лития – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (99,9%, Aldrich). Концентрация соли в электролитах составляла 0,1, 0,2 и 0,33 мольных доли (м.д.). Все соли перед изготовлением электроли-

тов сушили при температуре 120°C в течение 7–8 часов в вакууме. Электролиты готовили в сухих перчаточных боксах и хранили в плотно упакованной стеклянной таре.

Сухие боксы также были использованы при сборке макетных образцов и изготовлении ячеек для определения электропроводности.

Удельная электропроводность была измерена методом электродного импеданса (импедансметр Z-2000) с использованием ячеек с плоскопараллельными платиновыми электродами. Константы ячеек были определены по 0,1 н раствору KCl.

Для циклирования в гальваностатическом режиме использовали модули УЗР-0,03-10 (компания Бустер, Россия). Температуру в процессе циклирования поддерживали, используя хладотермостат ХТ – 80 А (Украина). Диапазон потенциалов циклирования составлял 1,1–2,7 В относительно литиевого электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведен состав электролитов, которые были использованы в настоящих исследованиях.

Состав используемых соль-сольватных электролитов

Номер электролита	Соль лития	Концентрация соли лития, м.д.
1	LiBF ₄	0,2
2	LiClO ₄	0,2
3	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0,2
4	LiBF ₄	0,33
5	LiClO ₄	0,33
6	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0,33
7	LiClO ₄	0,1
8	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0,1

На рис. 1 представлены политермы удельной электропроводности растворов электролитов, отвечающие составам 1, 2, 3 (а) и 4, 5, 6 (б) соответственно.

Удельная электропроводность электролитов 1, 2, 3 определяется концентрацией и природой аниона соли лития и в соответствии с константой её диссоциации увеличивается в ряду LiBF₄ < LiClO₄ < LiN(CF₃SO₂)₂. Такая тенденция роста удельной электропроводности сохраняется для всего исследуемого интервала температур.

В растворах электролитов 4, 5, 6 (с концентрацией соли 0,33 м.д.) природа аниона соли лития и степень ее диссоциации не оказывают такого существенного влияния на величину удельной электропроводности, как в менее концентрированных электролитах. В таких растворах увеличение электропроводности связано в основном с ростом температуры.

В соответствии с результатами, представленными в литературных источниках, разряд ди-

сульфида железа в апротонных растворителях протекает в две стадии [25]. Значение равновесных потенциалов в соответствии с данными термодинамического расчета для первой и второй стадий разряда составляет 1,93 В и 1,64 В соответственно.



Однако разрядные кривые, полученные на пористых электродах при комнатных температурах [1], как правило, показывают наличие только одного горизонтального участка. Наличие двух площадок разрядного напряжения было, тем не менее, получено в условиях разряда при повышенных температурах [14]. Перегиб на кривой разряда первого цикла также наблюдали при разряде синтетического FeS₂ [3]. Отсутствие двух площадок на разрядной кривой в литературе объясняется наличием пористой структуры электрода, что повышает перенапряжение электрохимической стадии восстановления.

Теоретическое значение удельной емкости FeS₂ при условии разряда с участием 4 электронов составляет 894 мА·ч/г. Однако на практике величина удельной емкости ниже и не превышает 800–820 мА·ч/г. При этом величина разрядного напряжения и напряжение в конце разряда зависят от плотности тока, электропроводности электролитов и температуры. В некоторых случаях эти факторы могут в значительной степени определять величину разрядной емкости. В традиционно используемых электролитах, в которых концентрация соли лития соответствует максимальной удельной электропроводности, а раствор электролита включает два и более растворителя, природа аниона соли лития не оказывает существенного влияния на величину разрядной емкости дисульфида железа. Однако потеря удельной емкости от номера цикла в таких электролитах является значительной и зависит от его состава. В литературе приведено значительное число публикаций, посвященных циклированию FeS₂ в различных растворах электролитов, однако полученные данные не носят системного характера.

Влияние состава электролита на величину удельной емкости FeS₂ может быть объяснено образованием в процессе его разряда труднорастворимого сульфида лития (Li₂S), свойства которого (толщина, пористость, растворимость) зависят от компонентов, входящих в раствор электролита. Кроме того, при заряде соединение в виде исходного дисульфида железа не образуется, а электрохимические процессы заряда протекают в две стадии с участием сульфидов лития.

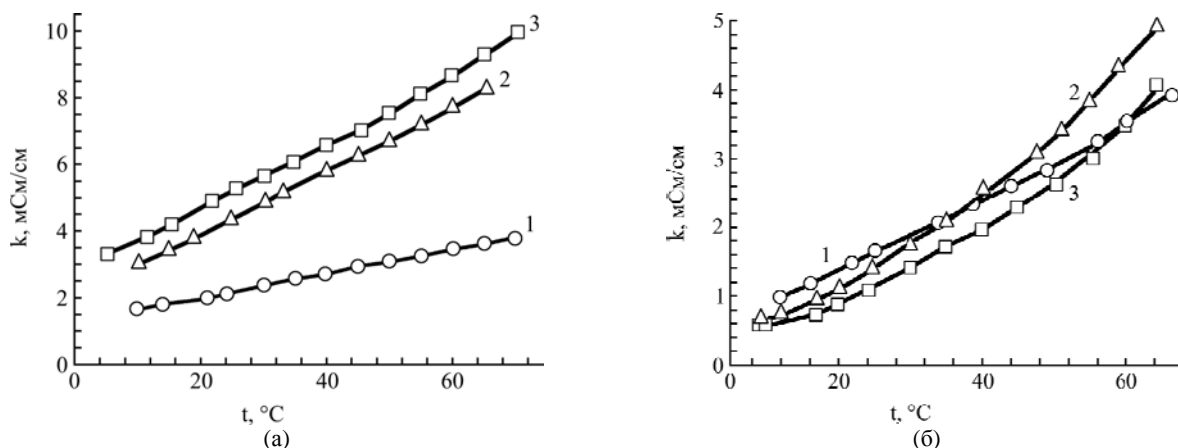


Рис. 1. Политермы удельной электропроводности растворов ДМК – соль лития. Концентрация соли лития: (а) – 0,2 м.д., (б) – 0,33 м.д. Цифры при кривых соответствуют следующим электролитам: 1 – ДМК – LiBF_4 ; 2 – ДМК – LiClO_4 ; 3 – ДМК – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$.

На рис. 2 показаны кривые для первого цикла разряда-заряда ячеек Li-FeS_2 с электролитами 4, 5, 6, полученные в условиях комнатных температур при плотности тока 200 мкА/см^2 . В соответствии с приведенными данными природа аниона соли лития влияет на величину разрядной емкости, которая с ростом константы диссоциации литиевой соли уменьшается.

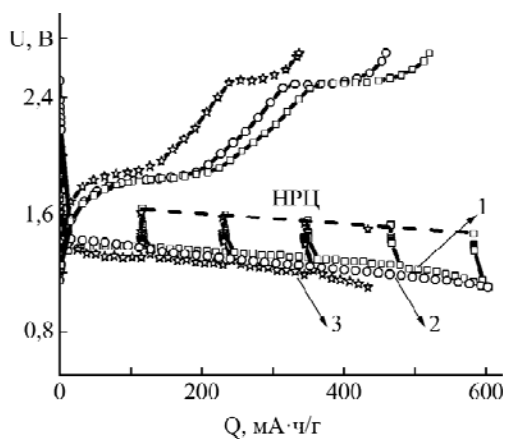


Рис. 2. Разряд-зарядные кривые FeS_2 первого цикла. Цифрам возле кривых отвечают следующие составы электролитов: 1 – № 4; 2 – № 5; 3 – № 6. Плотность тока – 200 мкА/см^2 , температура – 25°C .

Максимальное значение удельной емкости $610 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ получено в растворе 4, минимальное значение емкости $420 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ – в растворе 6. Приведенные на рис. 2 кривые изменения НРЦ не зависят от состава электролита и характеризуются одним наклонным участком в интервале напряжений $1,62\text{--}1,46 \text{ В}$. При этом достижение напряжения разряда $1,1 \text{ В}$ (кривая 3) не соответствует аналогичному снижению НРЦ. В этом случае полученное относительно не высокое значение удельной емкости может быть вызвано несколькими факторами: наличием поляризационной составляющей, обусловленной ростом сопротивления или внутри пористой структуры FeS_2 катода, увеличением сопротивления на по-

верхности раздела электрод-электролит. Однако природа этих явлений не является предметом обсуждения в данной статье.

Представленные зарядные кривые отвечают типичным кривым, свойственным для FeS_2 , и имеют две площадки напряжения, которое отвечает двум различным процессам, хорошо известным и описанным в литературе [3].

На рис. 3 представлена зависимость изменения удельной емкости от номера цикла. Минимальное снижение удельной емкости за один цикл (1,2%) получено в растворе 6. При использовании электролитов 4 и 5 снижение удельной емкости составляло соответственно 9 и 2,1%.

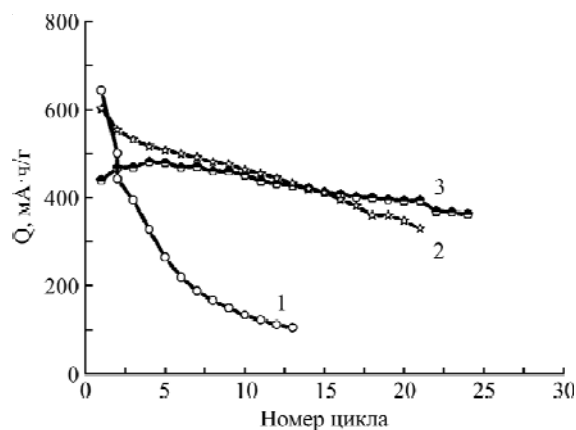


Рис. 3. Зависимость удельной емкости FeS_2 от номера цикла. Цифрами обозначены следующие составы электролитов: 1 – № 4; 2 – № 5; 3 – № 6. Ток циклирования – 200 мкА/см^2 , температура 25°C .

В работе [16], используя метод электронного микроанализа, мы показали, что одной из причин, которые могут объяснить потерю удельной емкости FeS_2 при циклировании, является уменьшение концентрации серосодержащих продуктов в составе электрода (скорее всего в виде полисульфидов лития). Такое предположение подтверждает изменение хода кривых НРЦ-Q, полученных на втором и третьем циклах разряда в электролитах 4 и 6 (рис. 4).

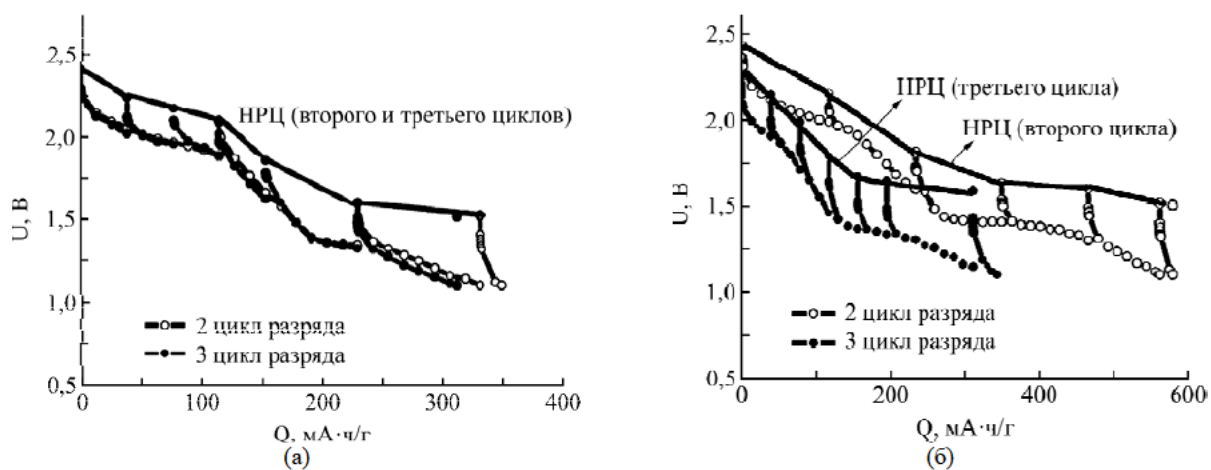


Рис. 4. Разрядные кривые и кривые НРЦ для второго и третьего циклов разряда FeS_2 . (а) – электролит 6; (б) – электролит 4. Ток разряда 200 мкА/см^2 , температура 25°C .

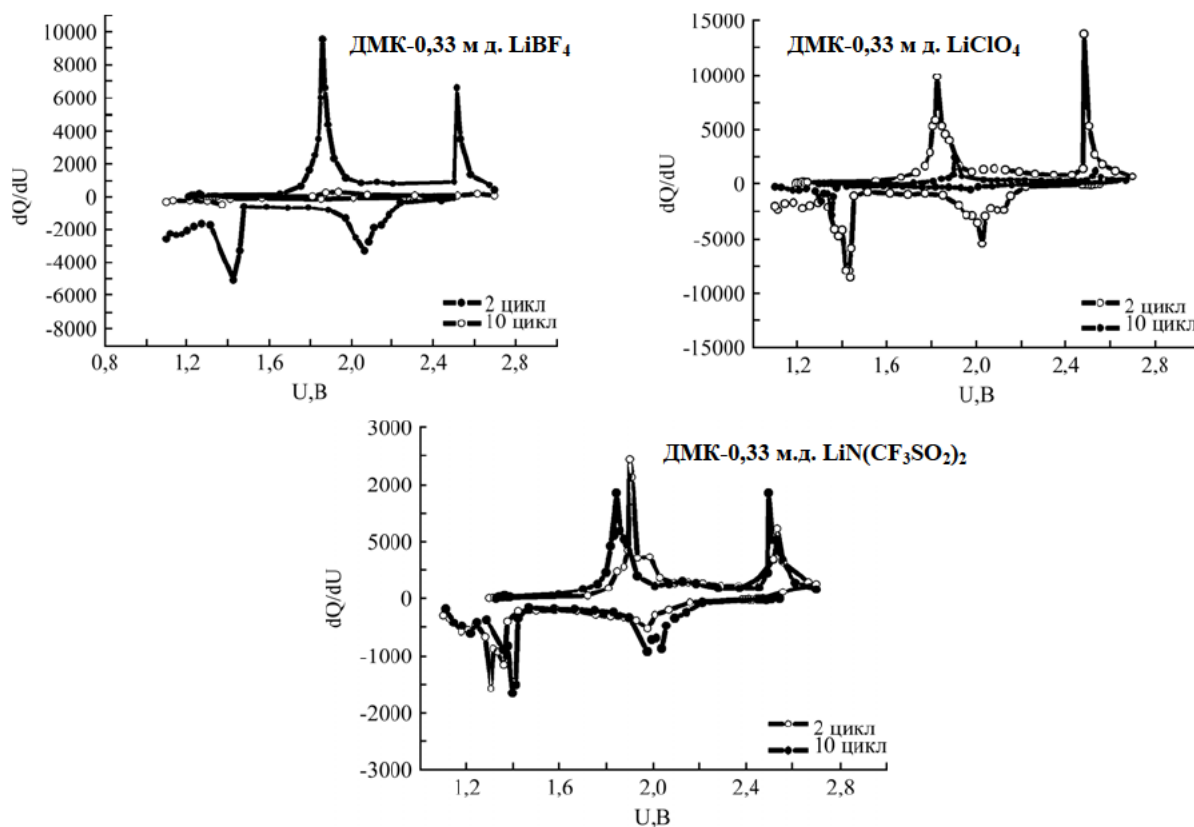


Рис. 5. Кривые дифференциальной емкости FeS_2 для второго и десятого циклов. Температура 25°C , ток циклирования – $0,2 \text{ мА/см}^2$.

Кривые изменения НРЦ при разряде были получены путем периодического отключения тока разряда примерно через каждые $50 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$. Ячейку выдерживали без наложения тока примерно в течение двух часов, когда изменение НРЦ практически не наблюдалось. Полученное значение напряжения фиксировали как соответствующее данной величине удельной емкости. Представленные зависимости показывают, что разрядные кривые ячейки Li-FeS_2 и кривые изменения НРЦ с электролитом 6 на втором и третьем циклах остаются практически неизменными. Для них характерно наличие двух площадок разрядного напряжения при $2,2\text{--}2,1 \text{ В}$ и при $1,65\text{--}1,55 \text{ В}$.

Разрядные кривые и кривые НРЦ-Q для второго и третьего циклов в растворе 4 существенно отличаются. Площадка при напряжении $2,2\text{--}2,1 \text{ В}$, которая присутствует на кривой для второго цикла разряда, на кривой третьего цикла сокращается и носит характер наклонной кривой. При этом величина разрядной емкости снижается с $600 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ до $400 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$.

Изменения, происходящие в составе катода при циклировании ячеек Li-FeS_2 (электролиты 4, 5, 6), отражаются на характере кривых дифференциальной емкости (рис. 5).

Незначительные величины плотностей тока, которые реализуются при гальваностатическом

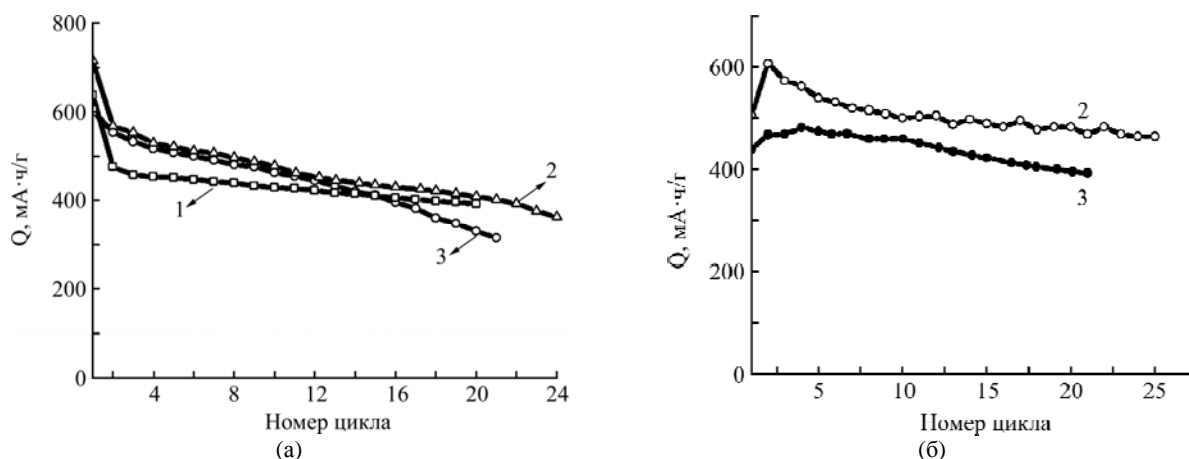


Рис. 6. Зависимость удельной емкости FeS_2 от номера цикла. Электролиты ДМК – LiClO_4 (а) и ДМК – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (б). Цифрам на кривых соответствуют концентрации соли: 1 – 0,1 м.д.; 2 – 0,2 м.д.; 3 – 0,33 м.д. Ток циклирования – 0,2 мА/см², температура 25°C.

режиме разряда, позволяют приблизить величину удельной емкости к ее теоретическому значению. Поэтому, используя кривые дифференциальной емкости, можно определить потенциалы, отвечающие наиболее полному превращению вещества при его окислении или восстановлении. При малых плотностях тока эти величины будут близкими к стационарным потенциалам электродов.

Для кривых, соответствующих второму циклу разряда-заряда, характерным является наличие двух хорошо выраженных пиков при напряжении 2,03 и 1,32 В в катодной области и двух пиков при напряжении 1,7 и 2,5 В в анодной области. Эти напряжения соответствуют двум различным процессам разряда: восстановлению серы до полисульфидов и восстановлению Li_xFeS_y . При заряде первый пик на кривых дифференциальной емкости обусловлен взаимодействием элементарного железа и сульфида лития, а второй связан с последующим окислением образовавшихся продуктов до сульфида железа (FeS_y) и элементарной серы [26]. Характер кривых, полученных на втором цикле, во всех исследуемых электролитах является достаточно близким. Кривые дифференциальной емкости, характерные для десятого цикла заряда-разряда в электролитах 4 и 6, существенно отличаются от кривых, полученных для второго цикла. Так, кривая, полученная на десятом цикле в электролите 4, практически не имеет пиков в катодной и в анодной областях. Меньшие изменения в характере кривых дифференциальной емкости получены в электролитах 5 и 6. Наблюдаемые отличия в характере кривых дифференциальной емкости между вторым и десятым циклом могут быть обусловлены изменениями в количественном и качественном составе продуктов, образующихся в процессе циклирования, которые определяются составом электролита. Происходящие изменения приводят к изменению величины удельной емкости при циклировании.

На ход гальваностатических зависимостей при циклировании электрохимической пары Li-FeS_2 оказывает влияние не только природа аниона литиевой соли и константа ее диссоциации, но и концентрация соли. При этом уменьшение концентрации соли может приводить как к увеличению, так и снижению стабильности удельной емкости.

Как следует из представленных на рис. 6 зависимостей, снижение концентрации соли лития с 0,33 м.д. до 0,2 м.д. ведет к повышению удельной электропроводности для всех исследуемых составов электролитов. Это дает возможность предположить, что при разряде на первом цикле удельная емкость FeS_2 в менее концентрированных растворах будет выше. Результаты, полученные с использованием глимоных растворителей [16], свидетельствуют, что уменьшение концентрации соли хотя и повышает удельную емкость на первом цикле, однако приводит к снижению ее устойчивости при циклировании FeS_2 . Поэтому использование концентрированных растворов показывало преимущества в обеспечении стабильного циклирования FeS_2 , хотя реализуемая удельная емкость в условиях комнатных температур была низкой.

Зависимость удельной емкости FeS_2 от номера цикла, полученная в растворах ДМК с концентрацией соли 0,1; 0,2 и 0,33 м.д., показана на рис. 6.

Представленные зависимости показывают, что снижение концентрации соли в растворах ДМК повышает как удельную емкость пирита на первом цикле разряда, так и ее устойчивость при циклировании FeS_2 . Минимальное снижение емкости получено в электролите, содержащем $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ при концентрации 0,1 м.д. (электролит 8).

В электролитах ДМК – LiClO_4 при концентрации соли 0,33 м.д. уменьшение удельной емкости FeS_2 за один цикл составляет примерно 2,1% и снижается до 1,2% и 0,9%, когда концентрация соли становится равной 0,2 м.д. и 0,1 м.д.

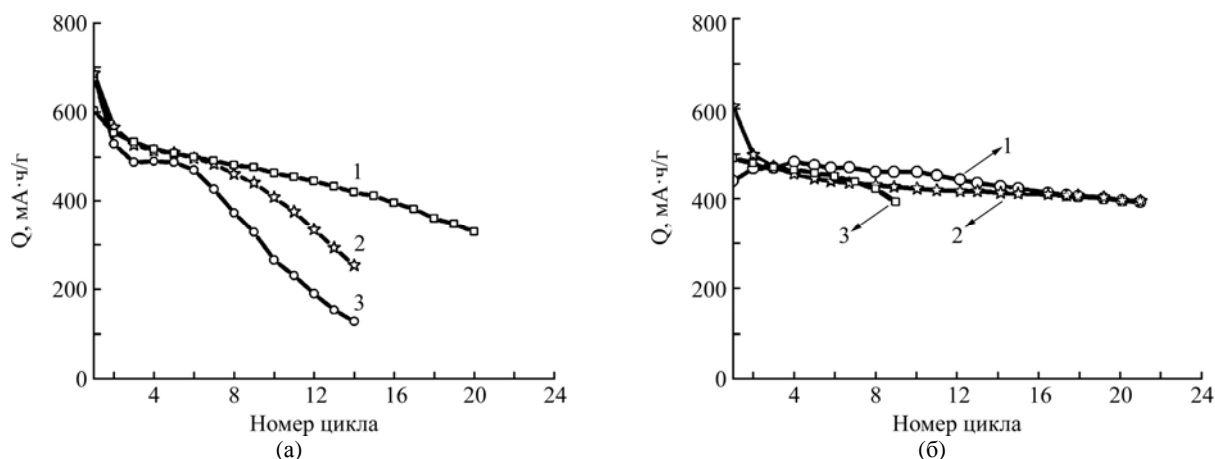


Рис. 7. Зависимость удельной емкости FeS_2 при циклировании от температуры. (а) – электролит ДМК – LiClO_4 ; (б) – ДМК – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. Концентрация соли 0,33 м.д. Цифры на кривых соответствуют температуре 1 – 25°C; 2 – 35°C; 3 – 50°C, ток циклирования – 0,2 мА/см².

соответственно. В электролитах ДМК – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ снижение удельной емкости соответствует примерно 1,2 при концентрации соли 0,33 м.д. и 0,9% при концентрации соли 0,2 м.д.

Таким образом, устойчивые характеристики при циклировании природного дисульфида железа могут быть получены в электролитах с концентрацией соли 0,1÷0,2 мольных долей на основе смесей ДМК – LiClO_4 и ДМК – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. При этом более предпочтительным является использование электролита, включающего ДМК – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. Такой выбор обусловлен сохранением устойчивого циклирования дисульфида железа при повышенных температурах, что отражено на рис. 7.

Полученные результаты дают возможность корректировать состав электролитов, используемых с катодами на основе дисульфида железа, как по природе аниона соли лития и ее концентрации, так и по составу апротонного растворителя.

Полученные нами результаты показали, что в электролитах на основе смесей ДМК – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в выбранном интервале концентраций соли катоды на основе дисульфида железа склонны к сохранению стабильной удельной емкости при циклировании в условиях комнатных и повышенных температур.

ВЫВОДЫ

Методом гальваностатического циклирования исследованы заряд-разрядные характеристики катодов, включающих природный дисульфид железа в соль-сольватных электролитах ДМК – LiAn .

Определена величина удельной электропроводности электролитов в зависимости от температуры и концентрации соли. Показано, что в растворах с концентрацией соли 0,2 м.д. величина удельной электропроводности определяется

концентрацией соли и температурой и увеличивается в ряду $\text{LiBF}_4 < \text{LiClO}_4 < \text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. При концентрации соли 0,33 м.д. удельная электропроводность электролитов в основном зависит от температуры. Показано, что дисульфид железа может эффективно циклироваться в растворах на основе смесей ДМК – соль лития в широком диапазоне температур. Устойчивость удельной емкости зависит от концентрации соли, степени ее ассоциации и является максимальной в электролитах на основе LiClO_4 и $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в интервале концентраций соли 0,1÷0,2 м.д.

Работа выполнена в Межведомственном отделе электрохимической энергетики НАН Украины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fong R., Dahn J.R., Jones C.H.W. Electrochemistry of Pyrite-based Cathodes for Ambient Temperature Lithium Batteries. *J Electrochem Soc.* 1989, **136**(11), 3206–3210.
2. 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.
3. Shao-Horn Y., Osmialowski S., Horn Q.C. Reinvestigation of Lithium Reaction Mechanisms in FeS_2 Pyrite at Ambient Temperature. *J Electrochem Soc.* 2002, **149**(12), A1547–A1555.
4. Takada K., Kitami Y., Inada T., Kajiyama A., Kouguchi M., Kondo S., Watanabe M., Tabuchi M. Electrochemical Reduction Li_2FeS_2 in Solid Electrolyte. *J Electrochem Soc.* 2001, **148**(10), A1085–A1090.
5. 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.
6. Choi J.-W., Cheruvally G., Ahn H.-J., Kim K.-W., Ahn J.-H. Electrochemical Characteristics of Room Tem-

- perature Li/FeS₂ Batteries with Natural Pyrite Cathode. *J Power Sources*. 2006, **163**, 158–165.
7. 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.
 8. 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 Phenom.* 2007, **124–126**, 971–974.
 9. Peled E., Golodnitsky D., Ardel G., Lang J., Lavi Y. Development and Characterization of Bipolar Lithium Composite Polymer Electrolyte (CPE)–FeS₂ Battery for Applications in Electric Vehicles. *J Power Sources*. 1995, **54**, 496–500.
 10. Peled E., Golodnitsky D., Strauss E., Lang J., Lavi Y. Li/CPE/FeS₂ Rechargeable Battery. *Electrochim Acta*. 1998, **43**(10–11), 1593–1599.
 11. Golodnitsky D., Peled E. Pyrite as Cathode Insertion Material in Rechargeable Lithium/Composite Polymer Electrolyte Batteries. *Electrochim Acta*. 1999, **45**, 335–350.
 12. Strauss E., Golodnitsky D., Peled E. Study of Phase Changes during 500 Full Cycles of Li/Composite Polymer Electrolyte/FeS₂ Battery. *Electrochim Acta*. 2000, **45**, 1519–1525.
 13. 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.
 14. 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.
 15. 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.
 16. Присяжный В.Д., Глоба Н.И., Сирош В.А. Состав соль-сольватных электролитов и удельная емкость природного пирита. *Украинский химический журнал*. 2013, **79**(9), 31–37.
 17. Grondin J., Talaga D., Lassegues J.-C., Henderson W.A. Raman Study of Crystalline Solvates between Glymes CH₃(OCH₂CH₂)_nOCH₃ (*n* = 1, 2 and 3) and LiClO₄. *Phys Chem Chem Phys*. 2004, **6**, 938–944.
 18. Grondin J., Lassegues J.-C., Chami M., Servant L., Talaga D., Henderson W.A. Raman Study of Tetraglyme–LiClO₄ Solvate Structures. *Phys Chem Chem Phys*. 2004, **6**, 4260–4267.
 19. Foley M.P., Seo D.M., Boyle P.D., Henderson W.A., De Long H.C., Trulove P.C. Phase Behavior and Solvation of Lithium Triflate in γ -butyrolactone. *ECS Transactions*. 2011, **35**(29), 3–8.
 20. Foley M.P., Seo D.M., Worosz C.J., Boyle P.D., Henderson W.A., De Long H.C., Trulove P.C. Phase Behavior and Solvation of Lithium Triflate in Ethylene Carbonate. *ECS Transactions*. 2012, **41**(27), 99–105.
 21. Seo D.M., Borodin O., Han S.-D., Ly Q., Boyle P.D., Henderson W.A. Electrolyte Solvation and Ionic Association. I. Acetonitrile-lithium Salt Mixtures: Intermediate and Highly Associated Salts. *J Electrochem Soc*. 2012, **159**(5), A553–A565.
 22. Seo D.M., Borodin O., Han S.-D., Boyle P.D., Henderson W.A. Electrolyte Solvation and Ionic Association. II. Acetonitrile-lithium Salt Mixtures: Highly Dissociated Salts. *J Electrochem Soc*. 2012, **159**(9), A1489–A1500.
 23. Yamaki J.-i. Liquid Electrolytes. In book: *Advances in Lithium-Ion Batteries*. van Schalkwijk W.A. Scrosati B. – New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002, p. 155–183.
 24. Ehrlich G.M. Lithium-ion Batteries. In book: *Handbook of Batteries*. Linden D., Reddy T.B. – New York, McGraw-Hill, 2002, p. 35.1–35.94.
 25. Caiola A., Guy H., Sohm J.C. Thermodynamic Study of Lithium-electrode Generators (Positive Electrode Materials for High Energy Density Batteries with Li Negative Electrode, Calculating Discharge emf for Various Salts). *Entropie*. 1971, **40**, 24–34.
 26. 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.

Поступила 17.06.14

После доработки 01.11.14

Summary

The specific capacitance of the natural pyrite FeS₂ was investigated by the galvanostatic cycling method. The investigation was carried out in electrolytes consisting of dimethylcarbonate (DMC) and a lithium salt (LiBF₄, LiClO₄, or LiN(CF₃SO₂)₂). It was shown that the specific capacitance of FeS₂ and its stability during cycling depend on the concentration and the nature of the lithium salt anion. The best efficiency of FeS₂ during cycling is achieved in the electrolytes of DMC – LiClO₄ and DMC – LiN(CF₃SO₂)₂, at the salt concentration in the range of 0.1–0.2 molar proportion.

Keywords: specific capacitance of pyrite, electrolytes, specific conductivity, dimethylcarbonate, cycling.