

УДК 544.643-621.357

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON CHARACTERISTICS OF Mo_2S_3 -ELECTRODE / ELECTROLYTE OF Li-ACCUMULATOR

KIRSANOVA I.V., APOSTOLOVA R.D., BASKEVICH A.S.
SHEI «Ukrainian State University of Chemical Technology»
shembel@onil.dp.ua

In this work, changes in impedance spectra of Mo_2S_3 , electrochemically deposited on aluminum and discharged in Li accumulator, with temperature have been analyzed. The character of changes with temperature (273-332K) have been determined for the parameters (R – ohmic resistance, W – diffusion impedance, and CPE – constant phase element) which determine electrode processes related to overcoming the energy of charge- and mass- transfer as well as impedance behavior. It was shown that effective transformation of Mo_2S_3 in a lithium accumulator could be provided only in the 298-307K temperature range.

ХАРАКТЕРИСТИКИ Mo_2S_3 ЕЛЕКТРОД / ЕЛЕКТРОЛІТ Li-АКУМУЛЯТОРА В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

КІРСАНОВА І.В., АПОСТОЛОВА Р.Д., БАСКЕВИЧ О.С.
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний
університет»; *shembel@onil.dp.ua*

Проаналізована еволюція імпедансних спектрів із зміною температури електрохімічно одержаного на алюмінії сульфиду Mo_2S_3 , розрядженого в літєвому акумуляторі. Визначено зміну за температурою (273-332K) складових параметрів еквівалентної електричної схеми годографів імпедансу досліджуваної системи: R (омічного опору), W (дифузійного імпедансу) та CPE (елемента постійної фази), які відображають параметри електродних процесів, пов'язаних з подоланням енергії перенесення зарядів та маси, а також з імпедансною поведінкою. Визначено, що забезпечення ефективного перетворення сульфиду Mo_2S_3 в літєвому акумуляторі може бути гарантовано лише при температурах 298-307K.

Електрохімічно синтезовані молібден-сульфідні сполуки нанометрової шкали можуть знайти широке застосування в літєвих акумуляторах [1]. Вони показують кращі розрядні характеристики,

ніж їх нанометрові аналоги, отримані за іншими методами. Визначальним параметром розрядної ємності Мо-сульфідів у літєвому акумуляторі є температура. При охолодженні та нагріванні розрядна ємність Mo_2S_3 в редокс-реакції з літєм знижується в порівнянні з такою при (298-303K). В даній роботі визначено температурну область ефективного перетворення електрохімічно синтезованого Mo_2S_3 в редокс-реакції з літєм.

Методологія досліджень

Мо-сульфіди синтезовано відновленням розчинів Na_2MoO_4 ($0,08 \div 0,14$ моль·л⁻¹), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($0,010 \div 0,012$ моль·л⁻¹) на алюмінієвій сітці у вигляді тонких шарів масою $10 \div 13$ мг·см⁻² [1].

Імпеданс системи Mo_2S_3 електрод (1) / 1 моль·л⁻¹ LiClO_4 , ПК, ДМЕ / Mo_2S_3 електрод (2) вимірювали за допомогою аналітичного радіометра VoltaLab PJZ 301 при накладенні електричного сигналу амплітудою 10 мВ у частотному інтервалі 100 кГц÷6,3 мГц. Для аналізу спектрів використовували програму ZView (Version 2.1b).

Результати та їх обговорення

За даними рентгенофазового аналізу у складі тонкошарового електроду налічується Mo_2S_3 моноклінної сингонії (просторова група $\text{P2}_1/\text{m}$ [81-2031]) за наявності домішок сульфідів Co_4S_3 , Co_3S_4 .

Імпедансні характеристики в залежності від температури визначено з електродами, розрядженими в літєвому акумуляторі до 1,1 В. Потенціал електроду без струму (E_0) стабілізується на значенні 1,32 В, який відповідає хімічній формулі $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$. Для аналізу годографів імпедансу досліджуваної системи підібрано еквівалентні електричні схеми та встановлено значення параметрів елементів схеми при температурах 273, 298, 307, 319, 332K.

На рис. 1 показано годограф імпедансу системи Mo_2S_3 / 1 моль·л⁻¹ LiClO_4 , ПК, ДМЕ / Mo_2S_3 при $T=307\text{K}$ та еквівалентна електрична схема годографу імпедансу системи.

Імпеданс системи зростає з пониженням температури як в високочастотній, так і в лінійній ділянках годографу (рис.2).

Проведено аналіз залежності складових параметрів імпедансу від температури: (R) – омичного опору, (CPE) – елементу здвигу постійної фази, (W) – дифузійного імпедансу, виходячи з теоретичних основ імпедансної спектроскопії [2].

Елемент CPE може відображати експоненційний розподіл параметрів електрохімічної реакції, пов'язаної з подоланням енергетичного бар'єру при перенесенні зарядів та маси, а також імпедансну поведінку, викликану фрактальністю поверхневої структури.

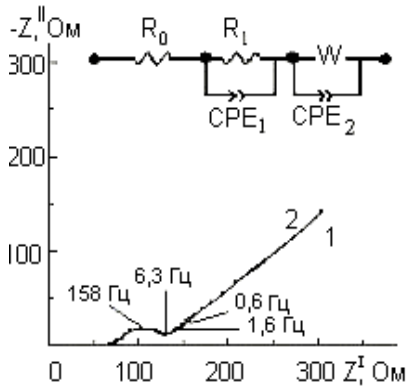


Рис. 1. Годограф імпедансу досліджуваної системи:
1 – експериментальний,
2 – аналоговий;
та еквівалентна схема. $T=307\text{K}$.

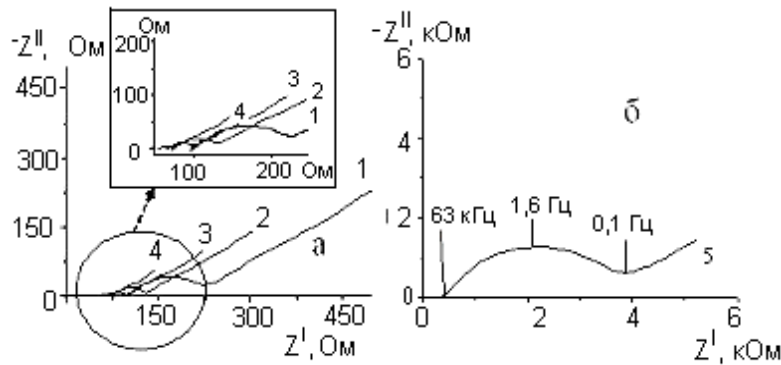


Рис. 2. Годографи імпедансу досліджуваної системи в залежності від $T\text{ K}$: а) 1 – 298, 2 – 307, 3 – 319, 4 – 332; вставка – збільшений масштаб; б) 5 – 273.

Імпеданс CPE визначається параметрами CPE_P та CPE_T (1):

$$Z_{CPE} = CPE_T \cdot (\gamma \cdot \omega)^{-CPE_P}. \quad (1)$$

Параметр $CPE_P=n$ – коефіцієнт фрактальності поверхні, який встановлює тип частотного розподілу параметрів C , W , R . Він моделює ідеальний або деформований дифузійний імпеданс при $n=0,5\pm\epsilon$; чистий або спотворений резистор при $n=0\pm\epsilon$; псевдоємність при $n=0,5\div 1,0$. Параметр CPE_T – псевдоємність.

Елемент імпедансу Варбурга визначається як (2):

$$Z_W = W_R \frac{(\text{cth} \cdot \gamma \cdot \omega)^{W_p}}{(\gamma \cdot W_T \cdot \omega)^{W_p}}, \quad (2)$$

де $\gamma = \sqrt{-1}$, ω – кругова частота; W_R – омичний опір; $W_T = l^2/D_{Li}$, l – дифузійна довжина, D_{Li} – коефіцієнт дифузії іонів літію;
 $W_p=n$ – коефіцієнт фрактальності поверхні.

При аналізі виявлено, що зміна визначених 9 параметрів годографів імпедансу при підвищенні температури від 298 до 323K

відбувається відмінно від закономірності, яка виявлена в температурному перебігу від 298 до 273K (Рис. 3).

Простежується закономірність: параметри CPE_{1T} , CPE_{2T} , W_T , CPE_{1p} , CPE_{2p} , W_p мало змінюються за температурою в межах 298-307K. Екстремальні зміни параметрів спостерігаються при охолодженні (273K) та при нагріванні, починаючи з температури 319K (рис.3,б; рис.3,в).

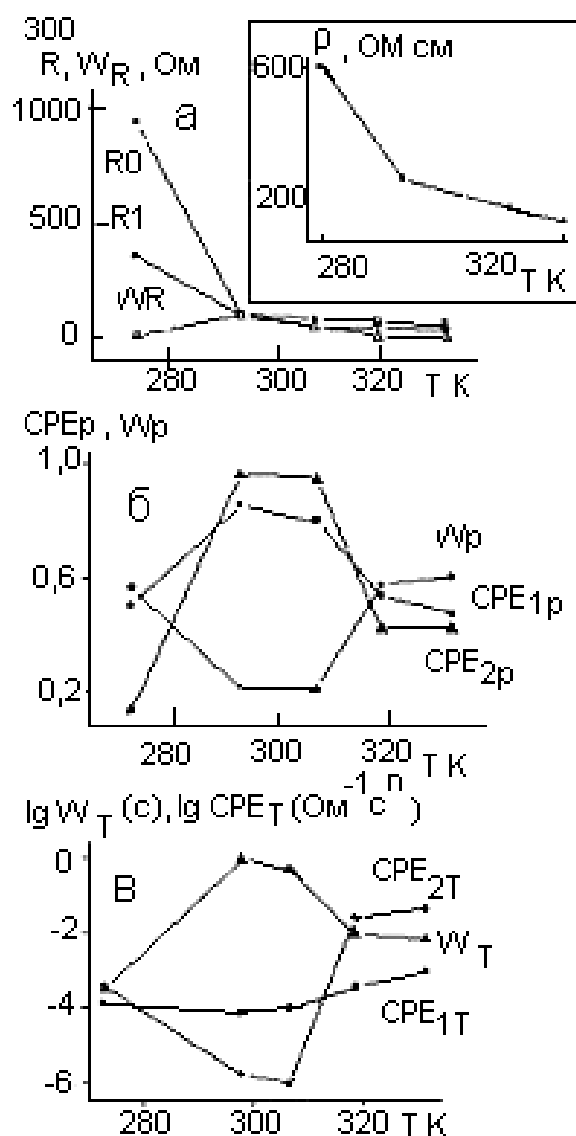


Рис.3. Параметри модельної схеми в функції температури (T K).

У значеннях параметрів омичного опору (рис. 3, а) спостерігається різкий перебіг при охолодженні від 298 до 273K.

Залежність R_0 від температури корелює з температурною залежністю опору електроліту 1 моль·л⁻¹ LiClO₄, ПК, ДМЕ в свободному просторі ρ (Рис. 3, а – вставка). Ареніусівська

залежність провідності R_0 спостерігається в межах 298-332K і порушується при 273K. Це свідчить про зміну механізмів процесу подолання опору R_0 в означених температурних інтервалах.

Елемент R_1 / CPE_1 представляється як опір перенесення зарядів R_1 (електроліт / поверхнева плівка / Mo_2S_3), зашунтований елементом постійної фази CPE_1 , який враховує неоднорідність ємності, обумовлену фарадеївським процесом та геометричною поверхнею. В макросистемі опір R_1 – ефективна величина, яка є функцією міграції/дифузії зарядів/маси в електроліті поруватого простору Mo_2S_3 , провідності Mo_2S_3 та контактної омичної опору між частинками Mo_2S_3 .

В підтримку температурного ефекту провідності Mo_2S_3 на значення R_1 свідчать дані, згідно з якими електропровідність сульфиду Mo_2S_3 знижується від 10^{-3} до 10^{-5} $C \cdot cm^{-1}$ при охолодженні від 373 до 273K [3].

Згідно з кривими залежності CPE_{1P} та CPE_{2P} від температури (Рис. 3, б) тип контролю електродного процесу в межах 273-332K змінюється неодноразово. Стабільність параметрів спостерігається лише при 298, 307K. Розбіжність в типах контролю можна пояснити стабільністю електродного процесу в температурному перебігу (298-307K) та пошкодженням його за межами цих температур. При нагріві посилюється активність Mo_2S_3 в окисненні електроліту. Відомо також про підвищення хімічної нестійкості Mo_2S_3 з підвищенням температури.

Означена нестабільність електродного процесу супроводжується перебудовою поверхневої морфології та можливими змінами в структурі Mo_2S_3 і поверхневої плівки. Про це свідчить зростання псевдоємності CPE_{1T} майже на порядок та більш значне зростання CPE_{2T} при перебігу температури від 307 до 332K (рис. 3, в). Визначене зростання можна пов'язати зі зниженням гомогенності морфології поверхні за рахунок розчинення плівки, зниженням товщини поверхневої плівки на Mo_2S_3 , в підтримку чого свідчать дані залежності W_T від температури (Рис. 3, в).

При зниженні температури від 298 до 273K визначальними параметрами перетворення в досліджуваній системі стає омичний опір – опір перенесення зарядів через межу електроліт / електрод, пов'язаний з опором перенесення зарядів через міжфазні поверхні електроліт / поверхнева плівка та поверхнева плівка / Mo_2S_3 / струмовий колектор, з опором міграції зарядів в електроліті поруватого простору сульфідної матриці, опором перенесення зарядів в твердотільній матриці, з контактним опором між частинками твердотільної матриці.

Висновки

Проведено аналіз визначених 9 параметрів еквівалентної схеми годографів імпедансу Mo_2S_3 в контактi з електролітом $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ LiClO_4 , ПК, ДМЕ в температурному інтервалі 273-332К, які відображають характеристики окремих стадій електродного процесу взаємодії з літiєм, пов'язаних з подоланням енергії перенесення зарядів та маси, а також з імпедансною поведінкою, викликаною фрактальністю поверхневої структури. Низькотемпературний ефект імпедансу електроду Mo_2S_3 в контактi з електролітом визначається в найбільшій мірі підвищенням опору перенесення зарядів (R_1). Певну роль при зниженні температури до 273К відіграють зниження провідності електроліту в поруватому просторі Mo_2S_3 та провідності активної речовини. При температурі 319К та вище порушується стійкість електроліту $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ LiClO_4 , ПК, ДМЕ в контактi з Mo_2S_3 . На підставі отриманих результатів можна розраховувати на ефективне перетворення Mo_2S_3 в літiєвому акумуляторі з електролітом $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ LiClO_4 , ПК, ДМЕ лише в інтервалі температур 298-307К. Для підвищення кулонівської ефективності перетворення мікроакумулятору $\text{Mo}_2\text{S}_3/\text{Li}$ в широкому температурному інтервалі необхідно оптимізувати склад електроліту шляхом додавання домішок в електроліт або підбирання придатних апротонних розчинників та літiєвої солі.

Перелік посилань:

- [1] Шембель Е.М., Апостолова Р.Д., Тысячный В.П., Кирсанова И.В. // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – № 12. – С. 1465–1475.
- [2] Электрохимический импеданс. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В., Наука, М., 1991. – 331 с.
- [3] Перов Э.П., Мощенская Н.В. // Изв. Алтайск. гос. универс. – 2002. – №25 (3). – С. 33–36.