

І.В. Кірсанова, Р.Д. Апостолова

ТЕМПЕРАТУРНІ ЕФЕКТИ В СИСТЕМІ Mo_2S_3 -ЕЛЕКТРОД/ЕЛЕКТРОЛІТ Li-АКУМУЛЯТОРА ЗА ДАНИМИ ІМПЕДАНСНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Проаналізована еволюція імпедансних спектрів із зміною температури електролітично одержаного на алюмінії сульфіді Mo_2S_3 , розрядженого в літєвому акумуляторі з електролітом 1 М LiClO_4 , пропіленкарбонат (ПК), диметоксіетан (ДМЕ). Визначено зміну за температурою (273–332 К) 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, викликаною фрактальністю поверхневої структури. Визначено, що забезпечення ефективного перетворення Mo_2S_3 в літєвому акумуляторі з електролітом 1 М LiClO_4 , ПК, ДМЕ може бути гарантовано при температурах 298–307 К.

Ключові слова: Mo_2S_3 -електрод, літєвий акумулятор, імпедансні спектри, параметри CPE, W, R, електропровідність, перенесення зарядів, температура.

Молибден-сульфідні сполуки нанометрової шкали можуть знайти широке застосування в електродах перезаряджуваних літєвих хімічних джерел струму (ХДС) [1,2]. В їх ряду електролітично синтезовані тонкошарові сульфідні Mo [3].

Широкий спектр сульфідів молибдену, їх суміші з сульфідами кобальту або нікелю та оксидами молибдену одержано електролітично: Mo_2S_3 , Mo_3S_4 , Mo_3S_2 , MoS_2 , Co_xS_y , Ni_xS_y , Mo_xO_y . В електродах літєвого акумулятора вони показують кращі розрядні характеристики [4,5] ніж їх нанометрові аналоги, одержані за іншими методами. Тонкошарові сульфідні молибдену з масою активного матеріалу 1–20 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ на металевій основі без домішок традиційних композитних електродів здатні протягом 50–170 циклів забезпечувати розрядну ємність 200–250 $\text{mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ і являють собою готові електроди для тонкошарових літєвих акумуляторів.

На перетворення енергії в електродах включення в літєвих акумуляторах значно впливають кінетика електродних процесів, характеристики поверхні розділу фаз, об'ємна дифузія іонів літію та електронна провідність електродного матеріалу, ідентифікація яких необхідна для оптимізації електродів у реальному літєвому акумуляторі.

Сульфід Mo_2S_3 як один із електролітично синтезованих сульфідів молибдену досліджено авторами в макетному літєвому акумуляторі. Значення важливого кінетичного параметра коефіцієнта дифузії іонів літію D_{Li} , отримані в про-

цесі інтеркаляції іонів літію в електролітично синтезований Mo_2S_3 за методом релаксації потенціалу розімкненого ланцюга при виключенні струму, співпадають за порядком величини ($10^{-11}\text{ cm}^2\cdot\text{с}^{-1}$) з даними, встановленими за методами циклічної вольтамперометрії та імпедансної спектроскопії [4,5]. Визначено також кінетичні параметри процесу інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію в Mo_2S_3 : струму обміну i_0 , константи швидкості перенесення зарядів через розділ електрод/електроліт K_s , константи масо-перенесення K_g та енергії активації окремих стадій електродного процесу E_a [6]. В межах температури (273–332 К) струм обміну i_0 змінюється від $7,38\cdot 10^{-5}$ до $7,74\cdot 10^{-4}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Енергія активації в системі електрод Mo_2S_3 /ПК, ДМЕ, 1 М LiClO_4 на окремих стадіях електродного процесу має значення, $\text{kJ}\cdot\text{моль}^{-1}$: міграції іонів літію в електроліті – (13,7), перенесення зарядів через межу електрод/електроліт – (67,19) та дифузії в об'ємі електрода (57,3), які встановлено в розрядженому електроді при потенціалі у відсутності струму $E_0=1,68\text{ В}$. За результатами аналізу Ареніусовської залежності констант K_s та K_g витікає, що з підвищенням температури (301–335 К) швидкість процесу дифузії зростає більшою мірою ніж швидкість процесу перенесення зарядів через межу електрод/електроліт [6]. При подальшому підвищенні температури електродний процес переходить в область змішаного контролю.

На даний час, коли зростає попит на мікро-

акумулятори для електронних мікропристроїв (смарткарт, мікросенсорів, мікророботів і ін.), мікроакумулятор на основі електролітично синтезованого сульфиду молібдену $\text{Mo}_2\text{S}_3/\text{Li}$ є придатним для мікроспоживачів енергії, як спроможний забезпечити ємність при кімнатній температурі в 1-му циклі 140, зворотну – 100 $\text{мкА}\cdot\text{год}\cdot\text{мкм}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$. Температура є визначальним параметром розрядної ємності М-сульфідів в літєвому акумуляторі. При охолодженні та нагріванні розрядна ємність сульфиду Mo_2S_3 в редокс-реакції з літєм знижується в порівнянні з такою при (298–303 К).

В даній роботі продовжено дослідження електролітично синтезованого сульфиду Mo_2S_3 в редокс-реакції з літєм для визначення значення поверхні розділу фаз в перенесенні зарядів, дифузії іонів літію в об'ємі електрода, провідності електроліту та електродного матеріалу в електродному процесі в залежності від температури, встановленої за методом імпедансної спектроскопії.

Методика експерименту

Сульфід молібдену синтезовано катодним відновленням водних розчинів молібдату натрію ($0,08\text{--}0,14$ моль·л⁻¹) з домішкою сульфату кобальту в присутності тіосульфату натрію ($0,010\text{--}0,012$ моль·л⁻¹) [3]. Стабільні умови електролізу досягаються при температурі електроліту $85\pm 3^\circ\text{C}$, $i_k=3,5\text{--}4,5$ $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$, $S_k:S_a=1:5$, $\text{pH}=5,0\text{--}6,0$. Синтезовані матеріали одержували у вигляді компактних осадів масою $10\text{--}13$ $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$ на сітці з алюмінієвого сплаву (АМГ-6). Анодами були гладкі пластини із технічного титану ВТ-1. Електролітичні осадки піддавали тепловому впливу (180°C , 7 год).

Фазовий склад синтезованих сполук досліджено рентгенофазовим аналізом на установці ДРОН-2.0 у монохроматичному випромінюванні Co-K_α з використанням монокристалу LiF. Режим роботи установки: 35 кВ, 20 мА. Інтенсивність дифракційного відображення виміряна в інтервалі $2\theta=10\text{--}80$ градусів.

Розрядні характеристики Mo_2S_3 отримано при кімнатній температурі в макеті літєвого джерела струму з літєвим протиелекродом, Li/Li^+ -елекродом порівняння. Макет заповнювали рідинним електролітом складу 1M LiClO_4 (Юдобром, Україна), пропіленкарбонат (ПК, Ангарський завод хімреактивів), диметоксидан (ДМЕ, Merck) в об'ємному співвідношенні 1:3.

Важливим фактором в отриманні імпедансних спектрів (ІС), які адекватно надають досліджувану систему, є вибір експериментальної комірки. В даній роботі імпедансні дослідження здійснено в чотириелектродному макеті тонкошарового літєвого акумулятора з безбаластовими симетричними досліджуваними електрода-

ми [7].

Чотириелектродний макет зображено в розрізі на (рис. 1).

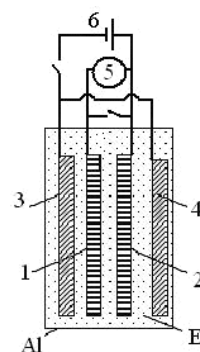


Рис. 1. Комірка для імпедансної спектроскопії:
1, 2 – досліджувані електрода; 3, 4 – Li-електроди;
E – електроліт; Al – корпус; 5 – вольтметр;
6 – джерело постійного струму

Електрода (1,2,3,4) розташовано у пакеті з ламінованої алюмінієвої фольги (Al). Два однакові досліджувані електрода (1,2), геометрична площа кожного з яких становить 1×1 см^2 , розташовані паралельно один до одного. По обидва боки від них знаходяться допоміжні Li-електроди (3,4) розміром $1\times 1\times 0,03$ см. Для поляризації електродів (1,2) використано джерело постійного струму (6) та літєві електрода (3,4). Застосування сітчастої тонкошарової алюмінієвої основи в досліджуваних електродах давало змогу однорідно поляризувати їх. Після виключення струму перед вимірюванням імпедансу системи тривала пауза, протягом якої досліджувана система врівноважувалася без струму. Електрода (1) та (2) під час паузи були коротко замкнені (15 год) для досягнення еквіпотенційності.

Імпеданс системи електрод (1)/ 1M LiClO_4 , ПК, ДМЕ/електрод (2) вимірювали, використовуючи аналітичний радіометр VoltaLab PJZ 301 (5), при накладенні електричного сигналу амплітудою 10 мВ у частотному інтервалі 100 $\text{кГц}\text{--}6,3$ МГц в автоматичному режимі. Для реєстрації та аналізу спектрів використано програми ZPlot, ZView (Version 2.1b).

Результати та їх обговорення

За даними рентгенофазового аналізу у складі досліджуваного тонкошарового електроду головним компонентом є сульфід молібдену Mo_2S_3 моноклінної сингонії (просторова група $\text{P2}_1/\text{m}$ [81-2031]) з наявністю домішок сульфідів Co_4S_3 , Co_3S_4 .

Розрядна крива (рис. 2) є електрохімічною характеристикою досліджуваного електроду.

Імпедансні характеристики вимірювали в залежності від температури з електродами, роз-

рядженими в літєвому акумуляторі до 1,1 В. Потенціал електроду без струму (E_0) стабілізується на значенні 1,32 В, і склад сульфїду молібдену відповідає хїмічній формулі $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$. Для аналізу годографу імпедансу досліджуваної системи підібрано еквівалентні електричні схеми та встановлено параметри елементів схеми при температурах 273, 298, 307, 319, 332 К.

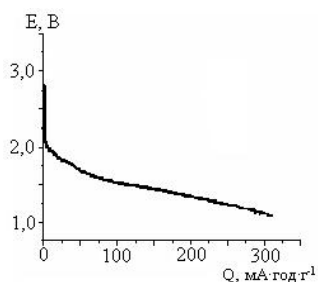


Рис. 2. Розрядна крива макетного акумулятора $\text{Mo}_2\text{S}_3/\text{ПК}$, ДМЕ, 1М LiClO_4/Li . Маса Mo_2S_3 : $m=13 \text{ мг. см}^{-2}$

На рис. 3 показано годограф імпедансу системи $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3/\text{ПК}$, ДМЕ, 1М $\text{LiClO}_4/\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ при $T=307 \text{ К}$, еквівалентна електрична схема годографу імпедансу системи та параметри схеми

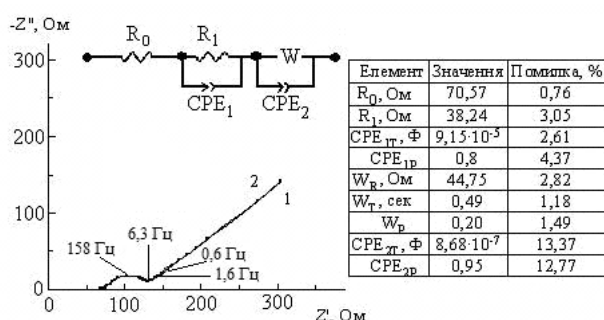


Рис. 3. Годограф імпедансу системи $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3/\text{ПК}$, ДМЕ, 1М $\text{LiClO}_4/\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ та параметри еквівалентної схеми. $T=307 \text{ К}$. Інтервал частот $100 \text{ кГц} - 6,3 \text{ МГц}$. 1 – експериментальна та 2 – аналогова криві

У годографі імпедансу системи налічуються дві складові: стиснуте півколо в високо-, середньочастотній області та лінійний шлейф у низькочастотній області. Еволюція імпедансних спектрів за температурною зміною показана на рис. 4.

Імпеданс системи зростає з пониженням температури як в високочастотній ділянці півкола, так і в низькочастотній лінійній області.

Проведено аналіз залежності складових параметрів імпедансу від температури для електроду $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ в контактї з електролітом ПК, ДМЕ, 1М LiClO_4 : (R) – омїчного опоры, (CPE) – елементу здвигу постійної фази, (W) – дифузійного імпедансу, виходячи з теоретичних ос-

нов імпедансної спектроскопії [8].

Елемент здвигу постійної фази 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.

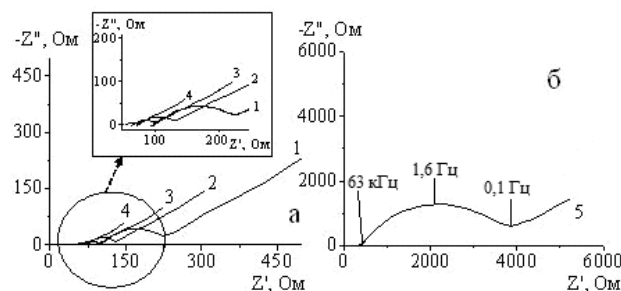


Рис. 4. Годографи імпедансу системи $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3/\text{ПК}$, ДМЕ, 1М $\text{LiClO}_4/\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ в залежності від $T \text{ К}$: а) 1 – 298, 2 – 307, 3 – 319, 4 – 332; вставка – збільшений масштаб; б) 5 – 273

Імпеданс CPE визначається двома параметрами $\text{CPE}_{\text{Р}}$ та $\text{CPE}_{\text{Т}}$ (1):

$$Z_{\text{CPE}} = \text{CPE}_{\text{Т}} \cdot (\gamma \cdot \omega)^{-\text{CPE}_{\text{Р}}} \quad (1)$$

Параметр $\text{CPE}_{\text{Р}}=n$ – 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 $n=0,5 - 1,0$. Параметр $\text{CPE}_{\text{Т}}$ – псевдоємність.

Елемент імпедансу Варбурга визначається як (2):

$$Z_{\text{W}} = W_{\text{R}} \frac{(\text{cth} \cdot \gamma \cdot \omega)^{W_{\text{P}}}}{(\gamma \cdot W_{\text{Т}} \cdot \omega)^{W_{\text{P}}}} \quad (2)$$

де $\gamma = \sqrt{-1}$, ω – кругова частота; W_{R} – омїчний опір; $W_{\text{Т}}=l^2/D_{\text{Li}}$, l – дифузійна довжина; $W_{\text{Р}}=n$ – коефіцієнт фрактальності поверхні, D_{Li} – коефіцієнт дифузії іонів літію.

При аналізі виявлено, що зміна визначених 9 параметрів годографів імпедансу при підвищенні температури від 298 до 323 К відбувається відмінно від закономірності, яка виявлена при зниженні температури в температурному перебігу від 298 до 273 К (рис. 5).

Простережується така закономірність за даними рис. 5. Параметри $\text{CPE}_{\text{Т}}$, $\text{CPE}_{\text{Т}}$, $W_{\text{Т}}$, $\text{CPE}_{\text{П}}$, $\text{CPE}_{\text{П}}$, $W_{\text{Р}}$ мало змінюються з температурою в межах температури від 298 до 307 К. Ек-

стремальні зміни параметрів спостерігаються при охолодженні (273 К) та при нагріванні, починаючи з температури 319 К (рис. 5,б; рис. 5,в). В значеннях параметрів омичного опору (рис. 5,а) спостерігається різкий перебіг при охолодженні від 298 до 273 К.

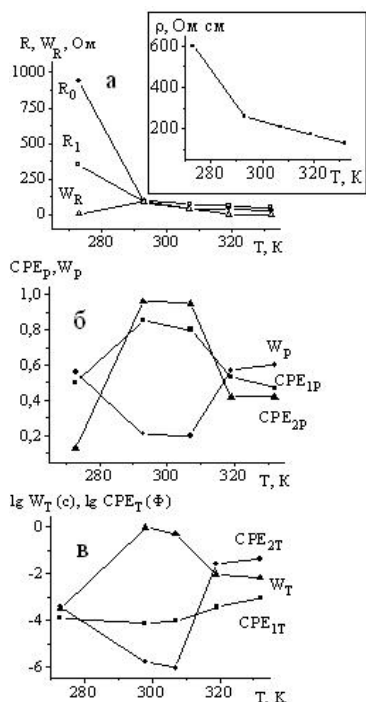


Рис. 5. Залежність параметрів еквівалентної електричної схеми від температури (Т, К) для годографів імпедансу системи $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3/\text{ПК}$, ДМЕ, 1М $\text{LiClO}_4/\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$

Розглянуто більш детально характер зміни за температурою окремих параметрів.

При підвищенні температури від 298 до 323 К параметр R_0 (омічний опір електроліту) знижується з похилом ($\Delta R_0/\Delta T=1,3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{K}^{-1}$), тоді як при охолодженні від 298 до 273 К він підвищується більш стрімко з похилом ($\Delta R_0/\Delta T=10,2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2\cdot\text{K}^{-1}$) (рис. 5,а). Залежність R_0 від температури корелює з температурною залежністю опору електроліту ПК, ДМЕ, 1 М LiClO_4 в вільному просторі (рис. 5,а – вставка).

Ареніусівська залежність провідності R_0 від температури спостерігається в межах температури 298–332 К і порушується при температурі 273 К. Це свідчить про зміну механізмів процесу подолання опору R_0 в означених температурних інтервалах. Результати показують помітне значення провідності електроліту в визначенні омичної складової годографа імпедансу при низькій температурі, що погоджується з літературними даними імпедансних досліджень електродів включення при низьких температурах.

Відомо, що в апротонному розчині літєвої солі електродні та конструкційні матеріали літєвого акумулятора вкриваються поверхневою плівкою (SEI) в результаті взаємодії їх з електролітом [10]. Про наявність плівки може свідчити дуга або півколо в височастотній ділянці годографа імпедансу. Проте вони виявляються не завжди, зокрема, не визначаються візуально, якщо маскуються середньочастотною ділянкою годографа імпедансу. Саме такий випадок спостерігається в годографі імпедансу $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3/\text{електроліт}$ (ПК, ДМЕ, 1М LiClO_4)/ $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$, де налічується одне спотворене півколо в високо-, середньочастотній ділянці. Тому елемент еквівалентної електричної схеми R_1/CPE_1 можна надати як опір перенесення зарядів R_1 (електроліт/поверхнева плівка/ Mo_2S_3), зашунтований елементом постійної фази CPE_1 , що враховує неоднорідність ємності, обумовлену фарадеївським процесом і геометричною поверхнею.

Характер температурної залежності опору R_1 є аналогічним характеру залежності R_0 –Т та ρ –Т (рис. 5,а). Проте зростання R_1 при охолодженні від 298 до 273 К виявляється більш значним, ніж зростання R_0 .

Синтезований електролітично тонкошаровий сульфід Mo_2S_3 не є суцільним шаром. Він характеризується структурою, яка складається з агломератів мікрOMETрового рівня, утворених з нанометрових частинок. Поруваий простір між частинками заповнено електролітом. Тому опір перенесення зарядів R_1 у даному випадку можна вважати ефективною величиною, яка є певною мірою функцією міграції зарядів в електроліті поруваого простору $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$, електронної провідності $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ та контактного омич-

Таблиця 1

Параметри електричної еквівалентної схеми – аналога годографа імпедансу $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3/\text{електроліт}$ (ПК, ДМЕ, 1М LiClO_4)/ $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ в залежності від температури

T, K	R_0 , Ом	R_1 , Ом	CPE_{1T} , Ф	CPE_{1P}	W_R , Ом	W_T , сек	W_P	CPE_{2T} , Ф	CPE_{2P}
273	350,31	940,60	$1,22\cdot 10^{-4}$	0,55	5,98	$3,18\cdot 10^{-4}$	0,56	$3,88\cdot 10^{-4}$	0,13
298	95,79	83,61	$7,37\cdot 10^{-5}$	0,85	94,64	0,91	0,21	$1,60\cdot 10^{-6}$	0,96
307	70,57	38,24	$9,15\cdot 10^{-5}$	0,80	44,75	0,49	0,20	$8,68\cdot 10^{-7}$	0,95
319	61,71	41,66	$0,36\cdot 10^{-3}$	0,57	1,41	$0,93\cdot 10^{-2}$	0,57	0,025	0,42
332	50,43	25,99	$0,93\cdot 10^{-3}$	0,47	0,53	$0,65\cdot 10^{-2}$	0,60	0,042	0,42

ного опору між частинками $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ в числі інших факторів.

В такому разі підвищення опору перенесення зарядів R_1 при охолодженні досліджуваної системи (273 К) пов'язане з низкою факторів. Певною мірою значення R_1 залежить від міграції зарядів в поруваному просторі електроліту. В підтримку температурного ефекту електронної провідності $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ на значення R_1 свідчать літературні дані, згідно з якими електропровідність сульфиду Mo_2S_3 є температурозалежною. Вона знижується від 10^{-3} до 10^{-5} С·см⁻¹ при охолодженні від 373 до 273 К [9]. Контактний опір між частинками активного матеріалу електродної матриці, а також частинками і струмовим колектором також зростає із зниженням електронної провідності матеріалу при охолодженні.

Варто паралельно простежити зміну коефіцієнту фрактальної розмірності з температурою. Спостерігається однотипність профілей залежності CPE_{1P} та CPE_{2P} від температури (рис. 5,б). Згідно з кривими залежності CPE_{1P} та CPE_{2P} від температури тип контролю електродного процесу взаємодії $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ з літієм при нагріві в межах температури 273–332 К змінюється неодноразово. Стабільність параметрів спостерігається лиш при температурах 298, 307 К.

На рис. 5, в параметри псевдоємності CPE_{1T} та CPE_{2T} змінюються зі зміною температури за однаковою закономірністю. CPE_{2T} – псевдоємність області просторового заряду в шарі $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ та геометричної ємності цього шару.

Визначену розбіжність в типах контролю можна пояснити стабільністю електродного процесу в температурному перебігу (298, 307 К) та пошкодженням його за межами цих температур. При нагріві посилюється активність $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ в окисненні електроліту, в підтримання чого свідчить поява газових бульбашок в електроліті при температурі 332 К. Відома також хімічна нестійкість сульфиду Mo_2S_3 . Вона підвищується із температурою. Означена нестабільність електродного процесу супроводжується перебудовою поверхневої морфології та можливими змінами в структурі Mo_2S_3 та поверхневої плівки. Про це свідчить зростання псевдоємності CPE_{1T} майже на порядок та більш значне зростання CPE_{2T} при перебізі температури від 307 до 332 К (рис. 5,в). Визначене зростання можна пов'язати зі зниженням гомогенності морфології поверхні за рахунок розчинення плівки, зниженням товщини поверхневої плівки на $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$.

Про зміну товщини плівки можуть свідчити дані залежності W_T від температури (рис. 5,в). Коли CPE_{1T} зменшується, а CPE_{1P} підвищується в температурному інтервалі 319–332 К, припускається перебудова поруваної структури плівки

на компактну. Коли опір плівки зростає, а CPE_{1T} майже не змінюється (273–298 К), можливе зростання товщини плівки.

При зниженні температури від 298 до 273 К визначальними параметрами перетворення в досліджуваній системі стає омичний опір – опір перенесення зарядів через розділ електроліт/електрод, пов'язаний з опором перенесення зарядів через поверхні розділу фаз електроліт/поверхнева плівка та поверхнева плівка/ $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ /струмовий колектор, з опором міграції зарядів в електроліті поруваного простору сульфідної матриці, опором перенесення електронів в твердотільній матриці, з контактним опором між частинками твердотільної матриці.

Зміна типу контролю електродного процесу $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ в контакті з електролітом за температурою простежується явно за трансформацією годографа імпедансу системи при перебігу температури від 332 до 273 К. Дугоподібна ділянка годографа імпедансу зростає, та змінюється інтервал частот (ν), при яких спостерігається лінійна ділянка з кутом нахилу 45°, яка характеризує імпеданс Варбурга (табл. 2).

Таблиця 2

Температурний здвиг частотних характеристик в годографах імпедансу досліджуваної системи

T, К	Частота (ν , Гц) max півкола	Частота (ν , Гц) точки перетину півкола з лінійною ділянкою	Інтервал частот (ν , Гц) області імпедансу Варбурга
273	1,6	0,1	–
298	63	2,5	0,16–0,06
307	158	6,3	1,6–0,6
319	250	15,8	–
332	400	25	–

Низько- та високо-температурна нестійкість електролітично отриманого сульфиду $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ в контакті з електролітом ПК, ДМЕ, 1 М LiClO_4 викликана граничними якість перенесення зарядів в електроліті, в твердій матриці, зниженням кінетики перенесення зарядів через поверхню розділу фаз.

Температурні ефекти визначено в Mo_2S_3 -електроді в контакті з електролітом. Становить інтерес визначити їх також в акумуляторі $\text{Mo}_2\text{S}_3/\text{Li}$. Ми помітили схожі закономірності при температурних змінах в поведінці окремого електрода в даній роботі та в літій-іонній системі в роботі [13]. Ключовою температурою в літій-іонній системі, коли деградація системи мінімальна, є 298 К. При охолодженні та нагріванні деградаційні процеси підсилюються та нарощуються відносно таких при ключовій температурі.

На підставі отриманих результатів можна

розраховувати на ефективне перетворення Mo_2S_3 в літєвому акумуляторі з електролітом ПК, ДМЕ, 1 М LiClO_4 лише в інтервалі температур 298–307 К. Визначений температурний інтервал може звужитися в літєвому акумуляторі, як в літій-онній системі [13].

Висновки

Визначено 9 параметрів еквівалентної електричної схеми годографів імпедансу електролітично одержаного та розрядженого в літєвому акумуляторі сульфиду Mo_2S_3 в контакті з електролітом ПК, ДМЕ, 1 М LiClO_4 в температурному інтервалі 273–332 К. Виконано аналіз визначених параметрів, які відображають характеристики окремих стадій електродного процесу, пов'язаних з подоланням енергії перенесення зарядів та маси, а також з імпедансною поведінкою, викликаною фрактальністю поверхневої структури, в залежності від температури. Передбачається, що забезпечення ефективного перетворення $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ в літєвому акумуляторі з електролітом 1 М LiClO_4 , ПК, ДМЕ може бути гарантовано при температурах 298–307 К. Низькотемпературний ефект імпедансу електрода $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ в контакті з електролітом ПК, ДМЕ, 1М LiClO_4 визначається найбільшою мірою підвищенням опору перенесення зарядів (R_1). Певне значення при зниженні температури до 273 К мають зниження провідності електроліту в поруватому просторі $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$ та електронної провідності активної речовини. При температурах 319 К та вище порушується стійкість електроліту ПК, ДМЕ, 1 М LiClO_4 в контакті з $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3$. Для підвищення кулонівської ефективності перетворення мікроакумулятора $\text{Li}_x\text{Mo}_2\text{S}_3/\text{Li}$ в широкому температурному інтервалі необхідно оптимізувати склад електроліту додаванням домішок в електроліт або підбиранням придатних апротонних розчинників і літєвої солі. Для зменшення опору перенесення зарядів при зниженні температури можна рекомендувати модифікування поверхні сульфиду Mo_2S_3 за методом електролітичного співосадження сульфідів перехідних металів із графітом [11,12].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Fabrication of MoS_2 -Graphene nanocomposites by layer-by-layer manipulation for high-performance lithium ion battery anodes* / Hu Yuhai, Xifei Li, Lushington Andrew, Cai Mei, Geng Dongsheng, Norouzi Banis Mohammad, Li Ruying, Sun Xueliang // *J. Solid State Sci. and Technol.* – 2013. – Vol.2. – № 10. – P.M3034-M3039.

2. *Composite Films of Electrolytic Fe,Ni,Co,Mo-Sulfides and MnO_2 Dioxide with Carbon Nanotubes in Redox Reaction with Lithium* / Apostolova R.D., Pescov R.P., Kolomojets O.V., Kirsanova I.V., Shembel E.M. // *Phys. and Technol. of Thin Films and Nanosystems: abstract XIV Intern. Conf. (Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 20-25, 2013).* – Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013. – P.509.

3. *Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М.* Синтез и электрохимические характеристики электролитических металл-оксидных и металл-сульфидных соединений для литиевых аккумуляторных систем. – УГХТУ, Днепропетровск, 2008. – 260 с.

4. *Тонкослойные электролитические оксисульфиды молибдена для катодов литиевых аккумуляторов* / Шембель Е.М., Апостолова Р.Д., Тысячный В.П., Кирсанова И.В. // *Электрохимия.* – 2005. – Т.41. – № 12. – С.1465-1475.

5. *Electrolytic molybdenum sulfides for thin-layer lithium power sources* / E. Shembel, R. Apostolova, I. Kirsanova, V. Tyshachny // *J. Solid State Electrochem.* – 2007. – Vol.12. – № 9. – P.1155-1157.

6. *Визначальна стадія реакції інтеркаляції іонів літію в електролітичний оксисульфід молибдену* / І.В. Кірсанова, Р.Д. Апостолова, В.П. Тысячний, О.М. Шембель // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2006. – № 6. – С.167-169.

7. *Апостолова Р.Д., Кірсанова І.В., Шембель О.М.* Імпедансна спектроскопія в дослідженні електролітичних оксидно-сульфідних сполук у літєвих акумуляторах // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2005. – № 2. – С.176-180.

8. *Электрохимический импеданс* З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкін. – М.: Наука, 1991. – 331 с.

9. *Перов Э.П., Мощенская Н.В.* Термоокислительные и электрофизические свойства нестехиометрических халькогенидов молибдена и вольфрама // *Известия Алтайского гос. университета.* – 2002. – № 25(3). – С.33-36.

10. *Peled E.* The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in Nonaqueous battery systems – the solid electrolyte interphase model // *J. Electrochem. Soc.* – 1979. – Vol.126. – № 12. – P.2047-2051.

11. *Апостолова Р.Д., Коломоец О.В., Шембель Е.М.* Электролитические композиты сульфидов железа с графитом в макетном литиевом аккумуляторе // *Журн. прикл. хим.* – 2001. – Т.84. – Вып.4. – С.571-577.

12. *Apostolova R.D., Kolomojets O.V., Shembel E.M.* Optimization of iron silfides usage in electrolytic composites with graphites for lithium-ion batteries // *Surface Engineering and Appl. Electrochem.* – 2011. – Vol.47. – № 5. – P.465-470.

13. *Temperature dependence ageing mechanisms in lithium-ion battery* – A Post Morten study / Waldmann Thomas, Wilka Marcel, Kasper Michael, Fleischhammer Meike, Wohlfahrt-Mehrens Marget // *J. Power Sources.* – 2014. – Vol.262. – P.129-135.

Надійшла до редакції 07.09.2015

TEMPERATURE EFFECTS IN Mo₂S₃-ELECTRODE/
ELECTROLYTE SYSTEM OF LITHIUM ACCUMULATOR
INVESTIGATED BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE
SPECTROSCOPY

I.V. Kirsanova, R.D. Apostolova

Ukrainian State University of Chemical Technology,
Dnepropetrovsk, Ukraine

The influence of temperature on the impedance spectra of electrodeposited Mo₂S₃ on aluminium, which was discharged in Li accumulator in contact with an electrolyte, has been analyzed in this work. The changes of such parameters as ohmic resistance (R), diffusion impedance (W), and constant phase element (CPE) were evaluated and discussed, those parameters determining the energy of the charge and mass transfer. The impedance behaviour related with the fractality of the electrode surface has been determined as a temperature function. It has been established that ensuring an effective transformation of Mo₂S₃ in lithium accumulator containing 1 M LiClO₄, PC, and DME as electrolyte may be provided at the temperatures of 298 to 307 K.

Keywords: electrolytic Mo₂S₃; lithium accumulator; impedance spectra; conductivity; charge transfer; temperature.

REFERENCES

1. Hu Yuhai, Li Xifei, Lushington Andrew, Cai Mei, Geng Dongsheng, Norouzi Banis Mohammad, Li Ruying, Sun Xueliang. Fabrication of MoS₂-graphene nanocomposites by layer-by-layer manipulation for high-performance lithium ion battery anodes. *Journal of Solid State Science and Technology*, 2013, vol. 2, no. 10, pp. M3034-M3039.
2. Apostolova R.D., Pescov R.P., Kolomojets O.V., Kirsanova I.V., Shembel E.M., Composite films of electrolytic Fe, Ni, Co, Mo-sulfides and MnO₂ dioxide with carbon nanotubes in redox reaction with lithium. *Abstract of the XIV International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*. Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2013, p. 509.
3. Nagirniy V., Apostolova R., Shembel E., Sintez i elektrokhimicheskie kharakteristiki elektroliticheskikh metal-oksidnykh i metal-sulfidnykh soedinenii dlia litiyevykh akkumulatornykh sistem [Synthesis and electrochemical characteristics of electrodeposited metal-oxides and metal-sulfides compounds for lithium accumulators]. USCTU Publishers, Dnepropetrovsk, 2008. 260 p.
4. Shembel E.M., Apostolova R.D., Tsyachny V.P., Kirsanova I.V. Tonkosloinye elektroliticheskiye oksisulfidy molibdena dlia katodov litiyevykh akkumulyatorov [Thin films of electrodeposited oxy-sulfides of molybdenum for the cathodes of lithium accumulators]. *Elektrokhiimiya*, 2005, vol. 41, no. 12, pp. 1465-1475. (in Russian).
5. Shembel E.M., Apostolova R.D., Kirsanova I.V., Tsyachny V.P. Electrolytic molybdenum sulfides for thin-layer lithium power sources. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2007, vol. 12, no. 9, pp. 1155-1157.
6. Kirsanova I.V., Apostolova R.D., Tsyachny V.P., Shembel E.M. Vznachalna stadiya reaktsii interkalatsii ionov litiyu v elektroliticheskikh sulfidakh molibdena [Rate determining stage of intercalation of lithium ions in electrodeposited molybdenum sulfides]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2006, vol. 6, pp. 167-169. (in Ukrainian).
7. Shembel E.M., Apostolova R.D., Kirsanova I.V., Shembel E.M. Impedansna spektroskopiya v doslidzhenni elektrolitichnykh oksidno-sulfidnykh spoluk v litiyevykh akkumulatorkh [Electrochemical impedance spectroscopy for investigation of electrodeposited oxy-sulfides compounds in lithium accumulators]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2005, vol. 2, pp. 176-180. (in Ukrainian).
8. Stoynov Z.B., Grafov B.M., Savova-Stoynova B., Yelkin V.V., *Elektrokhimicheskii impedans* [Electrochemical impedance]. Nauka, Moscow, 1991. 331 p. (in Russian).
9. Perov E.P., Moschenskaya N.V. Termookislitelniye i elektrofizicheskiye svoystva nestehiometricheskikh khalkogenidov molibdena i volframa [Thermo-oxidative and electro-physical properties of non-stoichiometric chalcogenides of molybdenum and wolfram]. *Izvestiya Altayskogo Gosudarstvennogo Universiteta*, 2002, no. 25 (3), pp. 33-36. (in Russian).
10. Peled E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems – the solid electrolyte interphase model. *Journal of the Electrochemical Society*, 1979, vol. 126, no. 12, pp. 2047-2051.
11. Apostolova R.D., Shembel E.M., Kolomojets O.V. Electrolytic compositions of iron sulfides with graphite in lithium model accumulator. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2001, vol. 84, no. 4, pp. 571-577.
12. Apostolova R.D., Kolomoets O.V., Shembel E.M. Optimization of iron sulfides usage in electrolytic composites with graphites for lithium-ion batteries. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2011, vol. 47, no. 5, pp. 465-470.
13. Waldmann T., Wilka M., Kasper M., Fleischhammer M., Wohlfahrt-Mehrens M. Temperature dependence ageing mechanisms in lithium-ion battery – a post mortem study. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 262, pp. 129-135.