

ХАЛЬКОПИРИТ ЯК ПРИРОДНИЙ МІНЕРАЛ-ГОСПОДАР ДЛЯ Li^+ -ІНТЕРКАЛЯЦІЙНОГО СТРУМОУТВОРЕННЯ

Т. М. Біщанюк

Національний університет «Львівська політехніка»,
Львів,

Надійшла до редакції 15. 09. 2014

Експериментально обґрунтована можливість безпосереднього застосування природного мінералу халькопіриту (CuFeS_2) для ефективного Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення. Проаналізовано залежності зміни енергії Гіббса та кінетичних параметрів реакції інтеркалювання від ступеня «гостьового» літійового навантаження. Показано, що відмінною особливістю літій-інтеркаляційного струмоутворення в дослідженому мінералі є та, що зі збільшенням вмісту літію в структурі CuFeS_2 кінетичні параметри — опір стадії перенесення заряду і дифузійний опір — суттєво зменшуються, що забезпечує високу потужнісну спроможність катодів літійового джерела струму впродовж всього розряду.

Ключові слова: халькопірит, інтеркаляція, енергія Гіббса, діаграма Найквіста, коефіцієнт дифузії.

ХАЛЬКОПИРИТ КАК ПРИРОДНЫЙ МИНЕРАЛ-ХОЗЯИН ДЛЯ Li^+ -ИНТЕРКАЛЯЦИОННОГО ТОКООБРАЗОВАНИЯ

Т. Н. Бищанюк

Экспериментально обоснована возможность непосредственного применения природного минерала халькопирита (CuFeS_2) для эффективного Li^+ -интеркаляционного токообразования. Проанализированы зависимости изменения энергии Гиббса и кинетических параметров реакции интеркалирования от степени «гостевой» литиевой нагрузки. Показано, что отличительной особенностью литий-интеркаляционного токообразования в исследованном минерале является то, что с увеличением содержания лития в структуре CuFeS_2 кинетические параметры — сопротивление стадии переноса заряда и диффузионное сопротивление — существенно уменьшаются, что обеспечивает высокую мощностную способность катодов литиевого источника тока в течение всего разряда.

Ключевые слова: халькопирит, интеркаляция, энергия Гиббса, диаграмма Найквиста, коэффициент диффузии.

CHALCOPYRITE AS NATURAL HOST-MINERAL FOR Li^+ -INTERCALATED CURRENT FORMATION

T. M. Bishchaniuk

The possibility of direct application of natural mineral chalcopyrite (CuFeS_2) for efficient Li^+ -intercalated current formation has been experimentally proved. The dependences of the Gibbs energy and the kinetic parameters of the intercalation reaction on the degree of «guest» lithium loading have been analyzed. It is shown that the distinguishing feature of lithium intercalated current formation in studied mineral is that, with increasing lithium content in the structure of CuFeS_2 , kinetic parameters such as stage charge transfer resistance and diffusion resistance are significantly reduced, providing high capacity of cathode in lithium power source throughout the discharge.

Keywords: chalcopyrite, intercalation, Gibbs energy, Nyquist diagram, diffusion coefficient.

ВСТУП

Сьогодні переважна більшість відомих електрохімічних систем генерування і фарадеевського накопичення енергії в якості як катодних-, так і анодно-активних матеріалів містять речовини, запаси яких на стадії

виснаження [1]. Водночас застосовувати нині синтетичні структури уже не можуть забезпечити всезростаючі вимоги сучасної техніки: отриманні значення питомої ємності (для елементів, що є на ринку) не перевищують $200 \text{ mA}^* \text{ год/г}$, що становить тільки $\sim 1/20$

від теоретично можливої по відношенню до електрохімічного еквіваленту літію. Враховуючи жорсткі вимоги ринку щодо вартості однієї ват-години електричної енергії та екологічної безпеки неодмінно постає задача пошуку нової ресурсної бази для пристроїв автономної енергетики з розряду дешевих, екологічно безпечних, широко розповсюджених в природі речовин. Очевидно, що найперспективнішим підходом є її формування з природних мінералів, запаси яких є достатніми для використання в досяжному майбутньому. Для цього вони повинні володіти структурою з наявною системою гостьових позицій і певною енергією впровадження катіонів літію, добрими дифузійними характеристиками, відповідною будовою енергетичного спектру [2], хімічною і електрохімічною стійкістю. Цим вимогам повною мірою можуть відповідати природні мінерали з шаруватою чи каналною структурою. В роботах [2, 3] була показана принципова можливість реалізації літій-катіонної струмоутворюючої реакції в шаруватому тальку та його модифікатів.

В природі широко розповсюджений ще один клас мінералів, який володіє доступною розвинутою системою гостьових позицій. Це — халькопїрит, фрагмент будови кристалічної структури якого показаний на рис. 1 [4].

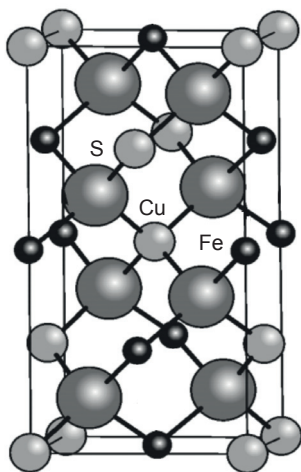


Рис. 1. Фрагмент структури халькопїриту

CuFeS_2 відноситься до I-III-VI₂ сполук і відомий серед потрібних напівпровідників, як антиферомагнітний напівпровідник. Він

володіє незвичайними оптичними, електричними та магнітними властивостями. За нашими даними халькопїрит не досліджувався, як можливий кандидат в катодні матеріали літєвих джерел струму. Власне з'ясування такої можливості і присвячена дана робота.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Вихідний халькопїрит монодиспергувався до розміру частинок $\sim 42 \pm 3$ мкм. Для електрохімічних досліджень формувалися електроди площею $0,45 \text{ см}^2$ на нікелевій сітці. Склад електроду визначався співвідношенням: активний матеріал — струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) — в'язучий агент як 85 %: 10 %: 5 %. Маса активного матеріалу не перевищувала 7 мг. Термодинамічні закономірності літєвої інтеркаляції досліджувалися в трьохелектродній електрохімічній комірці з одномолярним розчином LiBF_4 в γ -бутиролактоні, літєвим протиелекродом і хлор-срібним електродом порівняння з органічним електролітом. Кінетика процесів інтеркаляційного струмоутворення вивчалася методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот 10^{-3} — 10^6 Гц за допомогою вимірювального комплексу «AUTOLAB» фірми «ECO CHEMIE» (Голандія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 2 наведені залежності зміни енергії Гіббса ($\Delta G(x)$) та диференціальної ємності Li^+ -інтеркаляційної струмоутворюючої реакції халькопїриту від ступеня гостьового навантаження x (x — кількість впроваджених катіонів літію, що припадає на одну формульну одиницю CuFeS_2). Бачимо, що на концентраційній x — осі гостьового навантаження $\text{Li}_x\text{CuFeS}_2$ наявні інтервали сталості зміни енергії Гіббса реакції впровадження Li^+ ($0,3 < x < 1$; $1,1 < x < 1,4$) для яких похідні $\partial x / \partial (\Delta G)$ прямують до безмежності (чорні точки). Це вказує на фазові переходи першого роду, тобто на існування в зазначених інтервалах двохфазних областей. Поява двохфазної області в багатьох випадках

обумовлена сильною взаємодією «гостьових» катіонів з аніонами «господаря», при якій може виникати далекий порядок аж до утворення сполуки постійного складу. І у випадку, коли нова фаза буде знаходитися в рівновазі з попередньою, отримуємо гетерофазну систему з відповідним плато на x — $\Delta G(x)$ діаграмі.

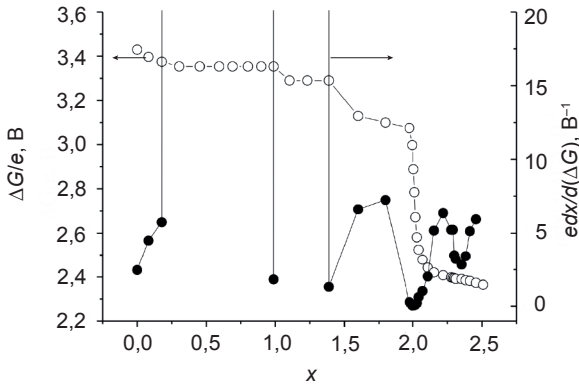


Рис. 2. Зміна енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції $\text{Li}_x\text{CuFeS}_2$ (світлі точки) та диференціальної ємності (чорні точки) як функцій ступеня гостьового навантаження

Локальні максимуми на концентраційній залежності диференціальної ємності з інтервалів $1,6 < x < 2,0$ та $2,0 < x < 2,35$ найчастіше пов'язується з фазовим переходом II роду [5]. В концентраційному інтервалі «гостьового» навантаження $0 < x < 0,3$ утворюється ряд нестехіометричних сполук інтеркалювання $\text{Li}_x\text{CuFeS}_2$ — відповідні хронопотенціограми для кожного вимірюваного значення x представляли собою паралельні прямі до часової осі, зміщені у від'ємну сторону по відношенню до потенціалу хлорсрібного електрода порівняння на величину, пропорційну до кількості пропущеної електрики [6]. Окіл точок мінімумів $x \approx 1,0$ та $x \approx 2,0$ на концентраційних залежностях диференціальної ємності найчастіше пов'язується з упорядкуванням гостьової підсистеми. При цьому до $x = 2,0$ (~ 300 мАгод/г) напруга відкритого кола не знижується нижче 3 В. Це означає, що при таких значеннях питомих ємності та енергії халькопїрит навіть без додаткових обробок може замінити на ринку інші катодні матеріали. Тому дослідження його потужнісних спроможностей є надзвичайно важливими не тільки з наукової, але і практичної точки зору.

Кінетика процесів Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення при кімнатній температурі у $\text{Li}_x\text{CuFeS}_2$ (рис. 3) не може бути описана класичною моделлю Рендлса-Ершлера [7], оскільки центри високочастотних дуг не лежать на осі дійсної складової комплексного імпедансу, а кут нахилу низькочастотних віток діаграм до цієї осі відрізняється від 45° .

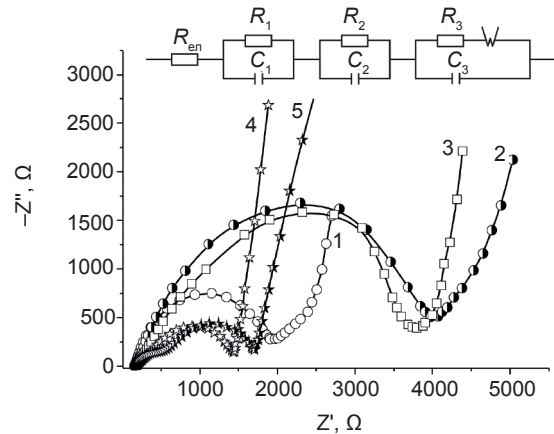


Рис. 3. Діаграми Найквіста для інтеркаляційного струмоутворення в $\text{Li}_x\text{CuFeS}_2$: 1 — вихідна матриця, 2 — для x з неперервного ряду нестехіометричних фаз ($0 < x < 0,3$), 3 — для фазового переходу I роду ($0,3 < x < 1$), 4 — для фазового переходу I роду ($1,1 < x < 1,4$), 5 — для фазового переходу II роду ($1,6 < x < 2,0$)

Найімовірнішою причиною останнього є те, що дифузія катіонів літію в об'ємі частинок досліджуваного халькопїриту не описується ідеальним законом Фіка. Це, в свою чергу, передбачає при побудові імпедансної моделі застосування в якості структурного дифузійного елемента обмеженого імпедансу Варбурга.

Моделювання отриманих залежностей здійснювалося графо-аналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Перевірка адекватності побудованої моделі пакету експериментальних даних показала добрі результати: коефіцієнт Крамерса-Кроніга не перевищував $3 \cdot 10^{-5}$, різниці частотні залежності першого порядку мали повністю випадковий характер.

Як з'ясувалося, імпедансна модель, яка відповідає пакету експериментальних даних представляється еквівалентною електричною схемою, наведеною на вставці до рис. 3.

В ній опір $R_{\text{ел}}$ — це опір електроліту, серія послідовно приєднаних до модифікованого ланцюга Рендлса-Ершлера $C_3 \parallel (R_3 - W_3)$ паралельних ланок $R_1 \parallel C_1$ і $R_2 \parallel C_2$ моделює перенесення заряду відповідно через міжзерненні бар'єри (і, можливо, пасиваційну плівку) і через область просторового заряду у частинці халькопїриту.

Комп'ютерна параметрична ідентифікація отриманих імпедансних залежностей дала можливість визначити кінетичні параметри процесу для всіх значень x (рис. 4).

Принципово важливим параметром для потужнісних характеристик джерел живлення є опір стадії перенесення заряду $R_3(x)$.

Більше того, ємність подвійного електричного шару межі розділу халькопїриту з електролітом суттєво зростає зі збільшенням x , забезпечуючи, тим самим, здатність «розрядженого» катоду підтримувати високу потужність в імпульсному режимі. При цьому цікаво зазначити, що ємність області просторового заряду (C_2) для обох фазових переходів I роду залишається практично незмінною і є суттєво нижчою від відповідного параметру для сильно скорельованих фаз і вищою, ніж для концентраційного інтервалу фазового переходу II роду.

На закінчення наводимо таблицю порівняльних даних з питомої ємності катодних

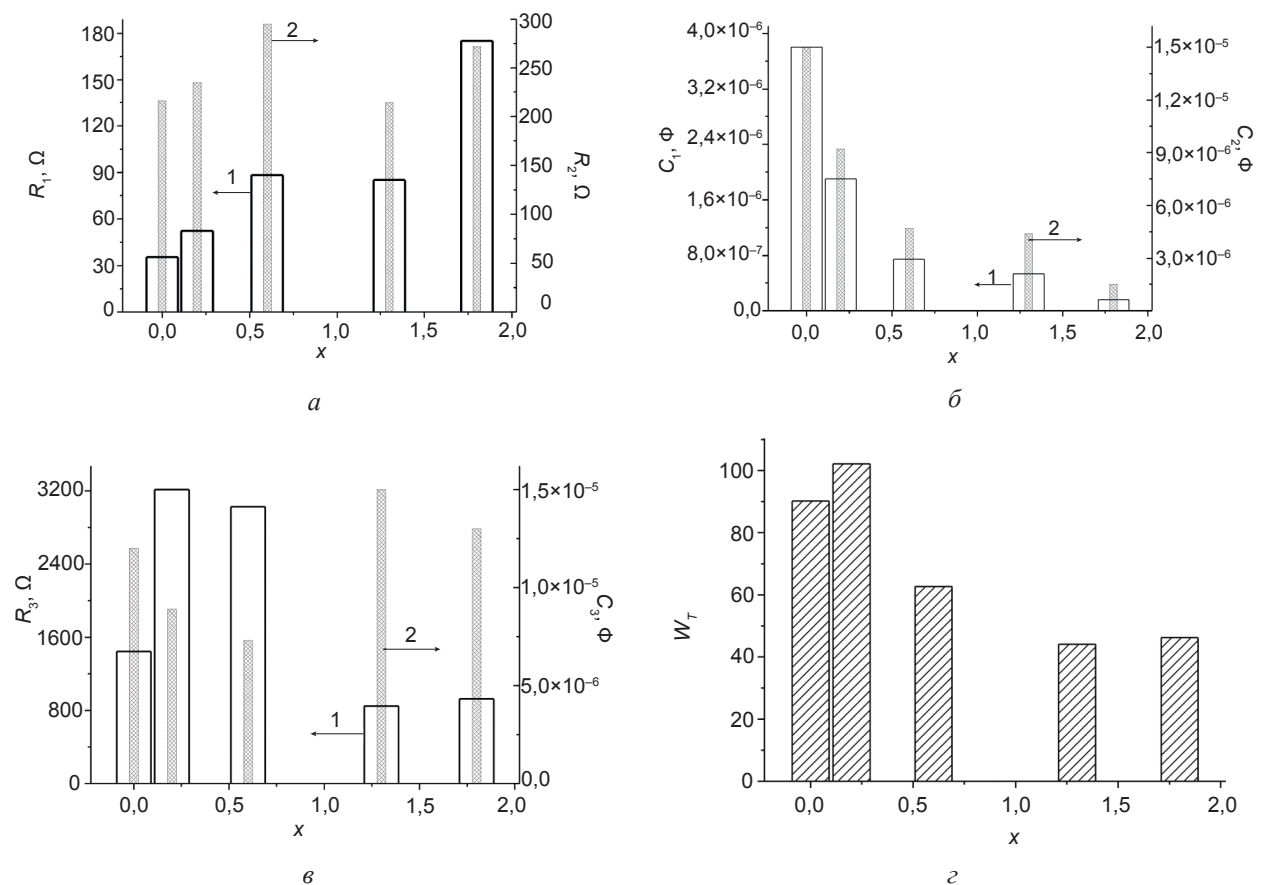


Рис. 4. Залежність кінетичних параметрів інтеркаляційного струмоутворення в $\text{Li}_x\text{CuFeS}_2$ від ступеня літєвого гостьового навантаження

З отриманих залежностей слідує важливий висновок про те, що халькопїрит в кінетичному контексті володіє унікальними властивостями — з ростом ступеня гостьового навантаження опір стадії перенесення заряду з електроліту в катод спадає, а коефіцієнт дифузії в ньому зростає, що забезпечує високу потужність при високих ступенях розряду.

матеріалів літєвих джерел живлення [8], що є на ринку і запропонованих природних мінералів. Як бачимо, халькопїрит як катодний матеріал продукує значно вищі значення питомої розрядної ємності ($365 \text{ mA} \cdot \text{год}/\text{г}$) порівняно з існуючими комерційними джерелами живлення і це при тому, що він є екологічно чистим і безпечним матеріалом.

Питома ємність катодних матеріалів літєвих джерел струму

Катодний матеріал	Питома ємність катоду (мА*год/г)
CF _x (в елементах BR)	150
MnO ₂ (в елементах CR)	160
Халькопірит	365

ВИСНОВКИ

1. Вперше доведена можливість безпосереднього застосування природного халькопіриту для ефективного Li⁺-інтеркаляційного струмоутворення. Його питома ємність складає 365 мАгод/г що практично вдвічі перевищує відповідні значення для катодних матеріалів, що є на ринку.
2. Процес інтеркаляції катіонів літію для Li_xCuFeS₂ супроводжується утворенням двохфазних станів в інтервалі 0,3 < x < 1 та 1,1 < x < 1,4. При 0 < x < 0,3 утворюється ряд нестехіометричних сполук інтеркалювання.
3. Кінетика процесу інтеркаляції халькопіриту характеризується кінетично-дифузійним контролем. Він в кінетичному контексті володіє унікальними властивостями — з ростом ступені гостьового навантаження опір стадії перенесення заряду з електроліту в катод спадає, а коефіцієнт дифузії в ньому зростає, що забезпечує високу потужність при високих ступенях розряду.
4. Ємність подвійного електричного шару межі розділу халькопіриту з електролітом суттєво зростає зі збільшенням x, забезпечуючи, тим самим, здатність «розрядженого» катоду підтримувати високу потужність в імпульсному режимі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Онищенко Д. В., Цветников А. К., Попович А. А., Курявый В. Г. Синтез новых катодных материалов для литиевых химических источников тока // Электронный научный журнал «Исследовано в России». — 2007. — № 118. — С. 1232—1242.
2. Пидлужна А. Ю., Григорчак И. И., Никипанчук М. В., Остафийчук Б. К., Будзуляк И. М., Мицов М. М., Яблонь Л. С. Интеркаляционное токообразование в тальке, легированном кислородом и серой // Электрохимия. — 2012. — Т. 48, № 5. — С. 598—602.
3. Григорчак И. И. Тальк, як новий матеріал-«господар» в інтеркаляційних нанотехнологіях // Доповіді НАН України. — 2002. — № 6. — С. 110—113.
4. Лаврентьев А. А., Габрельян Б. В., Шкумат П. Н., Кулагин Б. Б., Никифоров И. Я. Влияние магнитного упорядочения на электронно-энергетическую структуру CuFeS₂ // Журнал структурной химии. — 2011. — Т. 52. — С. 65—68.
5. McKinnon W. R., Haering R. R. Physical mechanisms of intercalation // Modern Aspects of Electrochemistry. — 1983. — Vol. 15. — P. 235—261.
6. Кабанов Б. Н., Чекавцев А. В., Петухова П. И., Томашова Н. Н., Киселев И. Г. Катодное внедрение лития в графит, стеклоуглерод и алюминий // Электрохимия. — 1986. — Т. 22, № 3. — С. 415—417.
7. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Саввова-Стойнова Б. С., Елкин В. В. Электрохимический импеданс. — М.: Наука, 1991. — 336 с.
8. Tuck Clive D. S. Modern battery technology. — N. Y.: Ellis Horwood, 1991. — 579 p.

ЛІТЕРАТУРА

1. Onischenko D. V., Cvetnikov A. K., Popovich A. A., Kuryavyj V. G. Sintez novyh katodnyh materialov dlya litievyh himicheskikh istochnikov toka // Elektronnyj nauchnyj zhurnal «Issledovano v Rossii». — 2007. — No. 118. — P. 1232—1242.
2. Pidluzhna A. Yu., Grigorchak I. I., Nikipanchuk M. V., Ostafijchuk B. K., Budzulyak I. M., Micov M. M., Yablon' L. S. Interkalyacionnoe tokoobrazovanie v tal'ke, legirovannom kislorodom i seroj // Elektrohimija. — 2012. — Vol. 48, No. 5. — P. 598—602.
3. Grigorchak I. I. Tal'k, yak novij material-«gospodar» v interkalyacijnih nanotehnologiyah // Dopovidi NAN Ukraini. — 2002. — No. 6. — P. 110—113.

4. Lavrent'ev A. A., Gabrel'yan B. V., Shkumat P. N., Kulagin B. B., Nikiforov I. Ya. Vliyanie magnitnogo uporyadocheniya na elektronno-energeticheskuyu strukturu CuFeS_2 // Zhurnal strukturnoj himii. — 2011. — Vol. 52. — P. 65—68.
5. McKinnon W. R., Haering R. R. Physical mechanisms of intercalation // Modern Aspects of Electrochemistry. — 1983. — Vol. 15. — P. 235—261.
6. Kabanov B. N., Chekavcev A. V., Petuhova P. I., Tomashova N. N., Kiselev I. G. Katodnoe vnedrenie litiya v grafit, steklouglerod i alyuminij // Elektrohimiya. — 1986. — Vol. 22, No. 3. — P. 415—417.
7. Stojnov Z. B., Grafov B. M., Savvova-Stojnova B. S., Elkin V. V. Elektrohimicheskij impedans. — M.: Nauka, 1991. — 336 p.
8. Tuck Clive D. S. Modern battery technology. — N. Y.: Ellis Horwood, 1991. — 579 p.