

ВИВЧЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ АКТИВНОЇ СІРКИ УВЕДЕННЯМ В ЇЇ РОЗПЛАВ ЕЛЕКТРОННОПРОВІДНИХ ДОМІШОК

Мустяца О.Н., кандидат хімічних наук

Вступ. Проблема створення високоефективних хімічних джерел струму (ХДС) налічує майже два століття. Робота над цією проблемою, з одного боку, набула замітних успіхів (хімічні елементи і акумулятори застосовуються у засобах зв'язку, різних транспортних засобах, військовій і космічній техніці тощо), з іншого боку, всі хімічні джерела струму є допоміжними пристроями і, до сьогодення часу, не можуть розглядатись як серйозні поставники електроенергії. Між тим, з теоретичної точки зору, ХДС є досить вигідними системами для виробництва електрики. В останній час велику увагу приділяють розробці високотемпературних джерел струму, в яких застосовуються розплавлені або тверді електроліти.

Актуальність. В багатьох країнах ідуть пошуки і розробляються доступні технології виготовлення Na/S – акумуляторів і акумуляторних батарей. Інтерес до Na/S – акумуляторів пояснюється тим, що вони володіють досить високими питомими енергією, потужністю і високою здатністю циклуватись. Крім всього, основна сировина для виготовлення цих акумуляторів – сірка і натрій – відносно дешева і налічується у природі у достатній кількості. Використання сірки і натрію в акумуляторах – цих двох високоактивних речовин – стало можливим завдяки їх розділенню за допомогою твердого електроліту - вогнетривкого матеріалу, відомого як β -глинозем. Із-за високого опору сірки, її стали замінювати на більш високопровідні полісульфіди натрію. Таким чином, дослідження ідуть (щодо катодного матеріалу) по двом напрямкам: оптимізація синтезу і електрохімічних властивостей полісульфідів натрію і оптимізація фізико-хімічних властивостей сірки.

Постановка завдання і мета роботи. Поряд з оптимізацією електрохімічних характеристик полісульфідів натрію добавками телуру, важливим питанням є вивчення впливу телуру на електропровідність сірки для отримання суміші з прийнятним електричним опором, який наближений до опору середніх і вищих полісульфідів натрію. Електропровідність матеріалів і пов'язаний з нею опір у значній мірі визначає експлуатаційні характеристики ХДС, оскільки від неї залежить внутрішній опір елемента. У свою чергу, як струм розряду, так і потужність елемента пов'язані з внутрішнім опором.

Телур, як катодна добавка, вибраний не тільки за високу електронну провідність, але й за близькість до сірки за своїми хімічними властивостями. Останнє визначає повну змішуваність їх у розплавленому стані. Дійсно, діаграма стану системи сірка-телур простого евтектичного типу [1]. Лінія ліквідусу поступово піднімається від сірки до телуру, причому більш швидкий підйом спостерігається в області складів, яка збагачена на сірку.

Вивчення провідності розплавів системи сірка-телур. Виклад основного матеріалу дослідження. Для дослідження були виготовлені зразки системи S - Te із вмістом сірки від 40 до 85 ат.%. Електропровідність зразків досліджувалась двозондовим компенсаційним методом на змінному струмі [2]. Дані наведено на рис. 1.

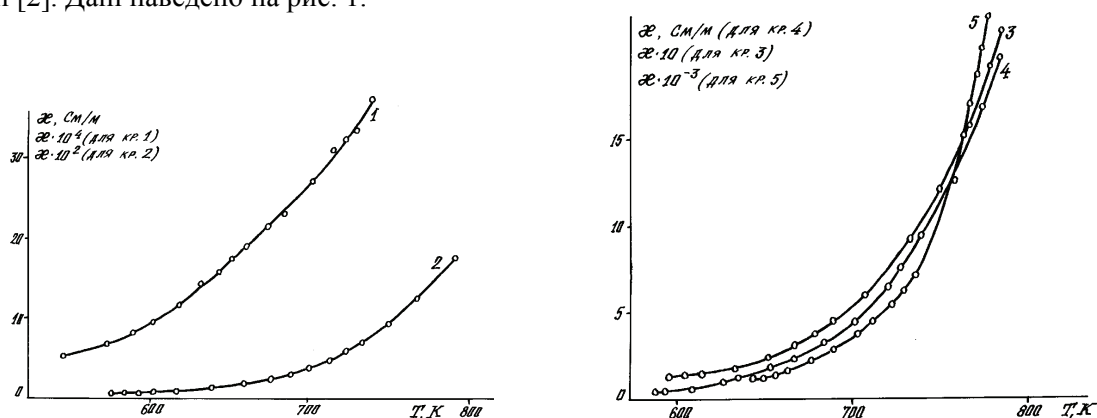
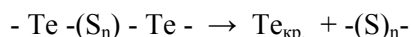


Рисунок 1. - Політерми провідності розплавів системи сірка – телур:
1 – 85; 2 – 70; 3 – 60; 4 – 50; 5 – 40 ат.% S

Як видно з рис. 1, для всіх розплавів із зростанням температури відбувається різке зростання електропровідності за експоненційною залежністю, величини ж електропровідності при цьому залишаються незначними. При кристалізації відбувається різке зростання провідності, що може бути пов'язане із визволенням металічного телуру із співполімерних ланцюгів за схемою:



Утворенням цих співполімерних ланцюгів, очевидно, пояснюється факт досить повільного зростання електропровідності розплавів із зростанням вмісту телуру.

По зламам на політермах електропровідності була уточнена лінія ліквідусу у системі сірка-телур; вона виявилась такою, що лежить нижче за наведену у [1], що знаходиться у згоді з декотрими точками (за даними інших авторів) на цій же діаграмі. Залежність провідності розплавів від складу наведена на рис. 2. Її можна охарактеризувати наступним чином: підвищення вмісту телуру у сірці до 15 ат.% збільшує її провідність на два порядки. Цей висновок, поряд з отриманими раніше результатами, може бути підтвердженням ефективності введення невеликих домішок телуру у катодний матеріал натрій-сіркового акумулятора.

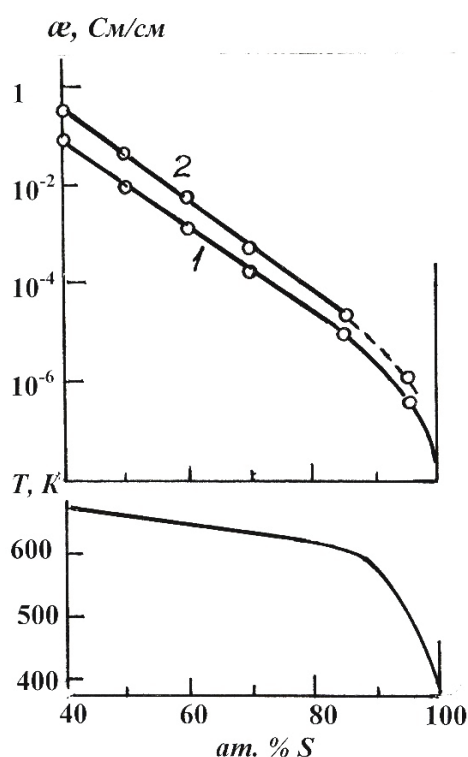


Рисунок 2. - Ізотерми електропровідності розплавів системи сірка-телур у співставленні з лінією ліквідусу: 1-623 К; 2-723 К

Вивчення можливості одержання активної сірки шляхом допіювання її електроннопровідними домішками. Спроби підвищити провідність сірки шляхом введення добавок високопровідних сульфідів металів (FeS, Ni₂S₃, CoS, Cu₂S, Ag₂S) виявились навдалими. Не дивлячись на багатогодинне перемішування розплавів у запаяній ампулі при температурах 350-500 °С зразки розшарувались на сульфід металу і чисту сірку, без відчутного підвищення її електропровідності. Добавка телуру у різних масових співвідношеннях до суміші сірки із сульфідами перелічених вище металів також приводили до розшарування вмісту ампул. Аналогічний результат був отриманий при спробі сплавити сірку із хлоридами металів (NiCl₂, BiCl₃, CuCl). Виготовлення сплавів із суміші металу, телуру і сірки приводило до подібних результатів. Підвищити провідність розплавленої сірки від 10⁻¹⁰-10⁻¹² до 10⁻²-10⁻³ См/см виявилось можливим при одночасному введенні добавок телуру і галогенідів металів.

Система S-Te-NiCl₂. Як вказувалося вище, розплави цієї системи готувались ступінчасто. Спочатку отримували сплави Te з NiCl₂. Сплави мали сіро-жовтий кольор, за структурою і забарвленням нагадували сусальне золото. При розтиранні приймали сірий кольор.

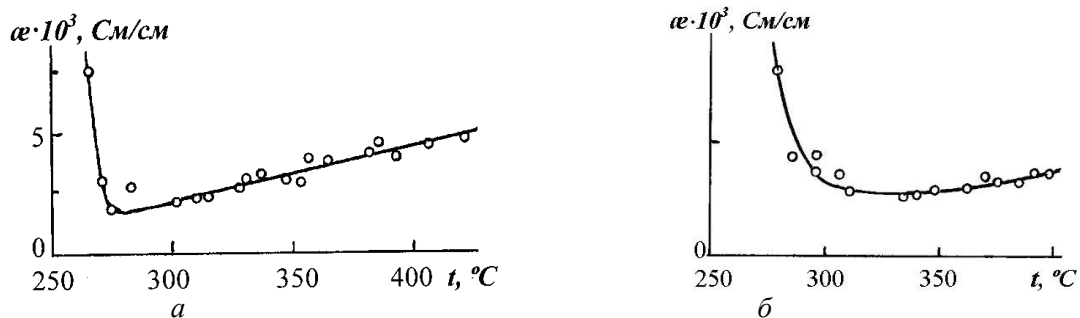


Рисунок 3. - Електропровідність зразків системи S – (Te + NiCl₂):

- а) для складу, що вміщує 70 мас.% S і 30 мас.% (Te + NiCl₂) у масовому співвідношенні 10:1;
 б) для складу, що вміщує 60 мас.% S і 40 мас.% (Te + NiCl₂) у масовому співвідношенні 10:1

При наступному сплавленні з сіркою отримували дрібнокристалічні злитки коричневого або сірокоричневого кольору.

Досліджувалась електропровідність (α) і визначались температури початку кристалізації (по зламам на політермах α сплавів сірки з добавками сплавів (Te + NiCl₂) із різним масовим співвідношенням телуру до хлориду нікелю.

Результати вимірів для розплавів системи S-(Te+NiCl₂), що вміщували від 30 до 60 мас.% (Te+NiCl₂) у масовому співвідношенні 10:1 наведено на рисунках 3-7.

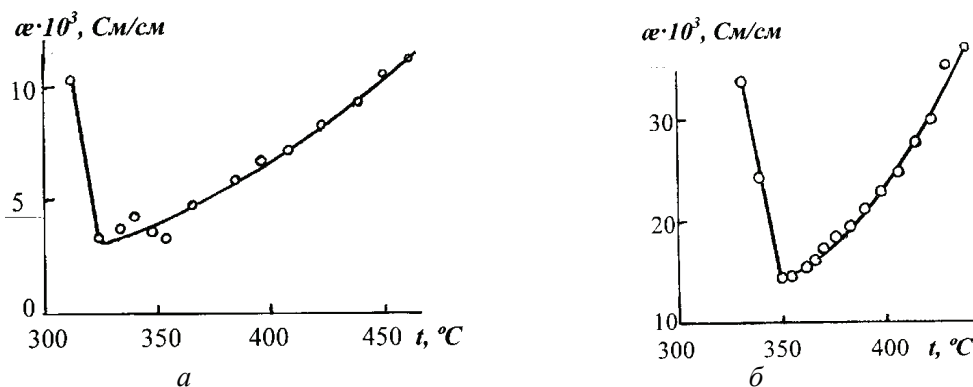


Рисунок 4. - Електропровідність зразків системи S – (Te + NiCl₂):

- а) для складу, що вміщує 50 мас.% S і 50 мас.% (Te + NiCl₂) у співвідношенні 10:1;
 б) для складу, що вміщує 40 мас.% S і 60 мас.% (Te + NiCl₂) у співвідношенні 10:1

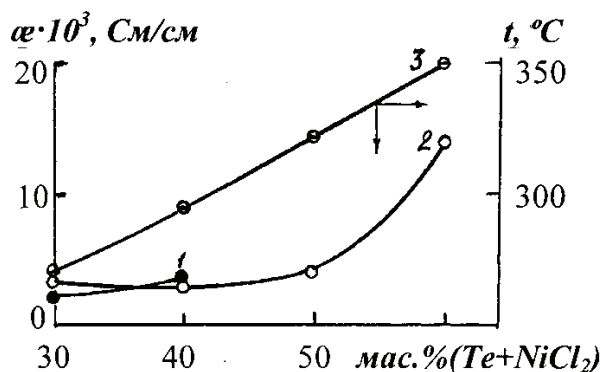


Рисунок 5. - Ізотерми електропровідності розплавів системи S- (Te+NiCl₂) у масовому співвідношенні 10:1) у співставленні із лінією ліквідусу:

- 1 – для 300, 2 – 350⁰С, 3 - лінія ліквідусу

Як слід із наведених даних, провідність розплавів складає величини порядку 10^{-2} - 10^{-3} См/см. Електропровідність усіх розплавів зростає з температурою. При затвердінні провідність різко зростає на порядок, однак, при подальшому охолодженні до кімнатної температури провідність досліджуваних складів знов понижується до величин 10^{-2} - 10^{-3} См/см.

Збільшення відносного вмісту хлориду нікелю у розплавах веде до незначного збільшення електропровідності, однак, при цьому підвищуються і температури кристалізації складів. Так, розплави, що вміщують 70 мас.% сірки і 30 мас.% добавок Te+NiCl₂ починають кристалізуватись: при мас. співвідношенні Te і NiCl₂ 10:1 за 260 °С, при співвідношенні 5:1 – за 285 °С і при співвідношенні Te до NiCl₂ (3:1) – за 350 °С (рис.6-7). Цікаво, що при малому вмісті хлориду нікелю у розплавах температури їх кристалізації співпадають із лінією ліквідусу діаграми стану системи сірка-телур [1], що косвенно свідчить про утворення розчинів без суттєво вираженої хімічної взаємодії між компонентами розплаву.

При заміні хлору на йод, провідність розплавів має практично тіж самі величини. Так, склад, що вміщує сірку, телур, нікель і йод у масовому співвідношенні 6:2, 5:0, 5:1 в інтервалі температур 250-350⁰С має провідність близько $2 \cdot 10^{-3}$ См/см (рис. 8).

Необхідно відмітити, що добавки тільки телуру до сірки у тих же кількостях підвищують її електропровідність тільки до 10^{-6} - 10^{-7} См/см [3].

Подібний вплив незначних домішок хлориду нікелю, мабуть, властивий більшості галогенідів металів. Так, добавка уже 25 мас. % сплаву телуру із хлоридом бісмуту підвищує провідність сірки до $5 \cdot 10^{-3}$ См/см при 300 °С (рис. 9). Цікавим є той факт, що у даному випадку із пониженням температури електропровідність зростає. Це, очевидно, необхідно зв'язувати з низькою температурою кипіння BiCl₃. При підвищених температурах BiCl₃ летить із розплаву.

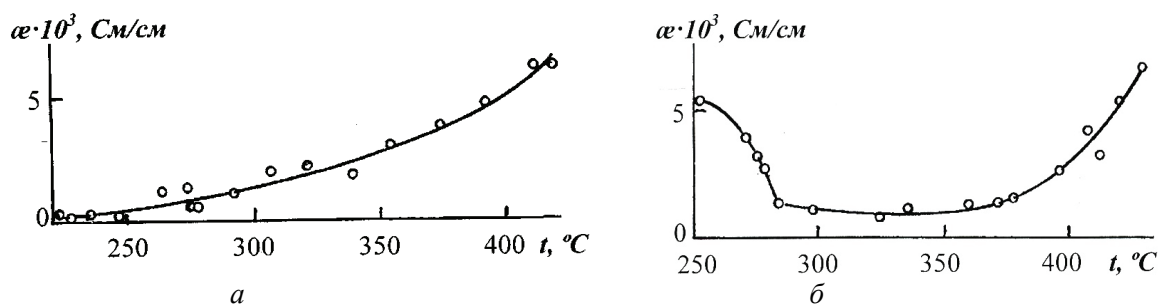


Рисунок 6. - Електропровідність зразків системи S – (Te + NiCl₂):

- а) для складу, що вміщує 75 мас.% S і 25 мас.% (Te + NiCl₂) у масовому співвідношенні 5:1;
- б) для складу, що вміщує 70 мас.% S і 30 мас.% (Te + NiCl₂) у масовому співвідношенні 5:1

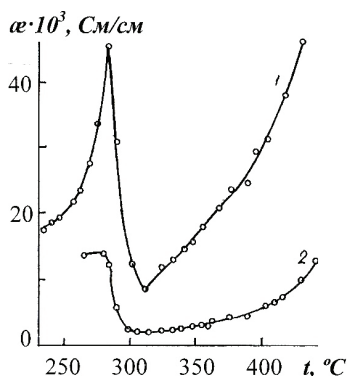


Рисунок 7

Рисунок 7. - Електропровідність складу, що вміщує 1- 70 мас.% S і 30 мас.% (Te + NiCl₂); 2 - 80 мас.% S і 20 мас.% (Te + NiCl₂) у масовому співвідношенні 3:1

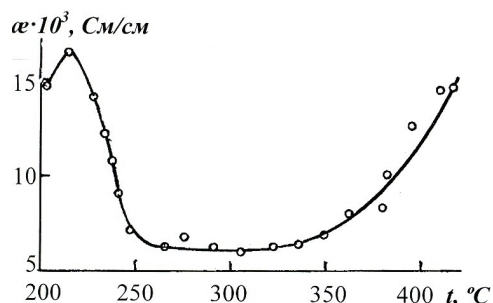


Рисунок 8

Рисунок 8. - Електропровідність розплаву, що вміщує сірку, телур, нікель і йод у масовому співвідношенні 6:2, 5:0, 5:1

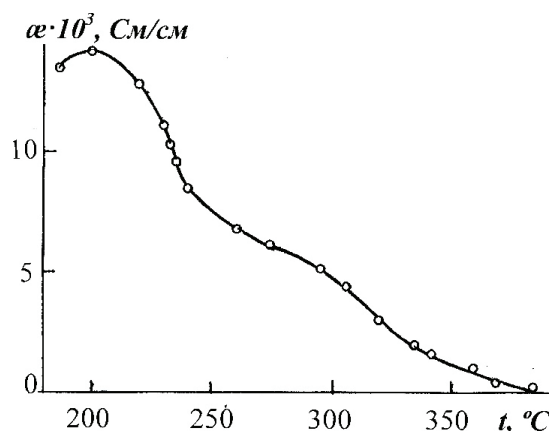


Рисунок 9. - Электропроводность расплава, що вміщує 75 мас.% S, 15 мас.% Te, 10 мас.% BiCl_3

Обговорення результатів. Підвищити електронну провідність сірки із 10^{-10} - 10^{-12} до 10^{-2} - 10^{-3} См/см вдалося введенням у расплав сірки телуру і галогенідів металів. Дія подібних добавок, очевидно, пояснюється тим, що іони галогенів укорочують полімерні ланцюжки сірки, а пов'язані з ними іони металів утворюють свого роду «містки провідності».

У одному із заданих інтервалів температур (250-350⁰С) загальний масовий вміст добавок телуру + галогенід металу не повинен перевищувати 25-30 мас.%, оскільки при їх більшому вмісті підвищується температура плавлення складів, що не відповідає вимогам технічного завдання. У випадку інтервалів температур 550-650⁰С, їх вміст може бути підвищений до 50 мас.% для запобігання інтенсивного випаровування сірки.

У температурному інтервалі -50 – +50⁰С не вдалося знайти катодні композиції, які б утворювали гомогенні суміші. Відомі, однак, гальванічні елементи, що цілком складаються із твердотільних матеріалів [4, 5]. Оскільки провідність сірки із добавками галогенідів металів і телуру у даному інтервалі температур складає 10^{-2} - 10^{-3} См/см, β – глинозем володіє іонною провідністю по Na^+ при цих температурах, то не виключена можливість їх застосування для створення гальванічного елемента, створенного цілком із твердотільних компонентів.

Висновки з дослідження і перспективи подальших розвідок у даному напрямку. Встановлено, що добавки високопровідних сульфідів металів і їх галогенідів не підвищують електронну провідність сірки. Показано, що добавки телуру із галогенідами металів у кількостях 25-30 мас.% підвищують електронну провідність сірки до 10^{-2} - 10^{-3} См/см.

Передбачається, що в інтервалі температур -50 – +50⁰С може бути створений натрій-сірковий елемент, цілком із твердотільних компонентів, анодом у якому є металічний натрій, катодом – сплав сірки з телуром і галогенідами металів, а електролітом - β – глинозем.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Хансен М. Структура двойных сплавов / Хансен М., Андерко К.. – М.: Металлургиздат, 1962, т. 2. – С. 1066.
2. Мустьяца О.Н. Синтез матеріалів системи і фізико-хімічне дослідження її зразків / Мустьяца О.Н., Янкович В.М. // Вісник НТУ. – Ч.2. – К.: НТУ, 2011. – Випуск 24. – С. 361-369.
3. Великанов А.А. Отчёт по НИР “Исследование возможности увеличения электрической ёмкости натрий-серного аккумулятора и электронной проводимости активных материалов, содержащих серу”/ Великанов А.А., Шевчук П.П., Зинченко В.Ф., Мустьяца О.Н. – К.: КГУ, 1973.
4. Пат. Франции № 208599. Кл. Н 01m 43/00; № 2099503. Кл. Н 01m 21/00. – 1972.
5. Содуорс Дж. Сернонатриевые аккумуляторы / Содуорс Дж., Тилли А.. М.: Мир, 1988. – 672 с.

РЕФЕРАТ

Мустьяца О.Н. Вивчення можливості одержання активної сірки введенням в її расплав електроннопровідних домішок. /Олег Никифорович Мустьяца // Вісник НТУ. – К.: НТУ – 2012. – Вип. 26.

Створення високоефективних хімічних джерел струму (ХДС) - є актуальною проблемою сучасності. В багатьох країнах ідуть пошуки і розробляються доступні технології виготовлення натрій - сіркових акумуляторів і акумуляторних батарей. Використання сірки і натрію в

аккумуляторах – цих двох високоактивних речовин – стало можливим завдяки їх розділенню за допомогою твердого електроліту - вогнетривкого матеріалу, відомого як β -глинозем.

Об'єкт дослідження – розплав сірки як катодний матеріал ХДС.

Мета роботи – підвищити провідність сірки за допомогою електроннопровідних домішок, що вміщують телур, високопровідні сульфідні металів і хлориди металів, для покращення електрохімічних характеристик Na/S аккумулятора.

Синтезовано зразки систем FeS - S, Ni₂S₃ - S, CoS - S, Cu₂S - S, Ag₂S - S, S - Te, S - Te - NiCl₂, S - Te - BiCl₃, S - Te - Ni - I₂ у широкому інтервалі складів.

Для дослідження застосовували комплекс фізико-хімічних методів, основним з яких був метод електропровідності (κ). За даними κ побудовані політерми, ізотерми і лінії ліквідусу досліджуваних систем.

Вивчено фізико-хімічні властивості систем на основі сірки і домішок у вигляді простих і складних неорганічних речовин у розплавленому стані з метою покращення її електрохімічної активності у хімічних джерелах струму, в яких сірка є катодним матеріалом.

Встановлено, що добавки високопровідних сульфідів металів і їх галогенідів не підвищують електронну провідність сірки. Показано, що добавки телуру із галогенідами металів у кількостях 25-30 мас.% підвищують електронну провідність сірки до 10^{-2} - 10^{-3} См/см.

Передбачається, що в інтервалі температур -50 – +50⁰С може бути створений натрій-сірковий елемент цілком із твердотільних компонентів, анодом у якому є металічний натрій, катодом – сплав сірки з телуром і галогенідами металів, а електролітом - β – глинозем.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: Na/S АКУМУЛЯТОР, СІРКА, ЕЛЕКТРОННОПРОВІДНІ ДОМІШКИ, ТЕЛУР, ХЛОРИДИ МЕТАЛІВ, ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ.

ABSTRACT

Mustyatsa O. N. Studying of possibility of receiving active sulfur by introduction in its fusion impurities that conduct electricity. / Oleg Mustyatsa // Visnyk NTU. - K.: NTU. - 2012. - Vol. 26.

Creation of highly effective chemical sources of current (CSC) is an actual problem of the present. Available manufacturing techniques of sodium-sulfur accumulators and storage batteries are studying all over the world. Use of such highly active substances as sulfur and sodium became possible due to their division by firm electrolyte such as fire-resistant material known as β - alumina.

The object of research is sulfur as cathodic material of chemical sources of current.

The purpose of the work is increase of conductivity of sulfur by electroconductive additives that contain tellurium, high-conductivity sulfides of metals and chlorides of metals, for improvement of electrochemical characteristics of sodium-sulphur battery.

The samples of systems FeS - S, Ni₂S₃ - S, CoS - S, Cu₂S - S, Ag₂S - S, S - Te, S - Te - NiCl₂, S - Te - BiCl₃, S - Te - Ni - I₂ have been synthesized in a wide interval of compositions.

Complex of physical and chemical methods were applied for the research. The method of conductivity was the main one. According to its data were built polyterms, isotherms and liquidus lines of examined systems.

Physical and chemical properties of systems on the basis of sulfur and additives in the form of simple and complex inorganic substances in melted condition for the purpose of improvement of its electrochemical activity in chemical sources of current in which sulfur serves as a cathodic material were studied.

It has been established that additives of high-conductivity sulfides of metals and their halogenides didn't increase electronic conductivity of sulfur.

It has been shown that tellurium additives with halogenides of metals in number of 25-30 mass percent increase electronic conductivity of sulfur to 10^{-2} - 10^{-3} Sm/cm.

It is supposed that sodium-sulphur element could be created from completely solid-state components in which the anode is metal sodium; the cathode is sulfur alloy with tellurium and halogenides of metals and β – alumina serves as the electrolyte, in the range of temperatures from -50 to 50⁰С.

KEYWORDS: Na/S ACCUMULATOR, SULFUR, ELECTROCONDUCTIVE ADDITIVES, TELLURIUM, CHLORIDES OF METALS, CONDUCTIVITY.

РЕФЕРАТ

Мустьяца О.Н Изучение возможности получения активной серы введением в её расплав электроннопроводящих добавок. / Олег Никифорович Мустьяца // Вісник НТУ. – К.: НТУ. – 2012. – Вып. 26.

Создание высокоэффективных химических источников тока (ХИТ) является актуальной проблемой современности. Во многих странах мира идут поиски и разрабатываются доступные технологии изготовления натрий-серных аккумуляторов и аккумуляторных батарей. Использование серы и натрия в аккумуляторах – этих двух высокоактивных веществ – стало возможным благодаря их разделению с помощью твёрдого электролита – огнестойкого материала, известного как β -глинозём.

Объектом исследования является сера в качестве катодного материала ХИТ.

Целью работы является повышение проводимости серы с помощью электроннопроводящих добавок, которые содержат теллур, высокопроводящие сульфиды металлов и хлориды металлов, для улучшения электрохимических характеристик Na/S аккумулятора.

Синтезированы образцы систем FeS - S, Ni₂S₃ - S, CoS - S, Cu₂S - S, Ag₂S - S, S - Te, S - Te - NiCl₂, S - Te - BiCl₃, S - Te - Ni - I₂ в широком интервале составов.

Для исследования применяли комплекс физико-химических методов, основным из которых был метод электропроводности (κ). По данным κ построены политермы, изотермы и линии ликвидуса исследованных систем.

Изучены физико-химические свойства систем на основе серы и добавок в виде простых и сложных неорганических веществ в расплавленном состоянии с целью улучшения её электрохимической активности в химических источниках тока, в которых сера служит катодным материалом.

Установлено, что добавки высокопроводящих сульфидов металлов и их галогенидов не повышают электронную проводимость серы.

Показано, что добавки теллура с галогенидами металлов в количествах 25-30 масс.% повышают электронную проводимость серы до 10^{-2} - 10^{-3} См/см.

Предполагается, что в интервале температур -50 – $+50^{\circ}\text{C}$ может быть создан натрий – серный элемент полностью из твёрдотельных компонентов, анодом в котором является металлический натрий, катодом – сплав серы с теллуrom и галогенидами металлов, а электролитом служит β – глинозём.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: Na/S АККУМУЛЯТОР, СЕРА, ЭЛЕКТРОНОПРОВОДЯЩИЕ ДОБАВКИ, ТЕЛЛУР, ХЛОРИДЫ МЕТАЛЛОВ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ.

УДК 541.13

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТА СІВВІДНОШЕННЯ ВНЕСКІВ У ПРОВІДНОСТІ СУЛЬФІДА І ТЕЛУРИДА ЛІТІЯ У РІДКОМУ ТА КРИСТАЛІЧНОМУ СТАНАХ

Мустьяца О.Н., кандидат хімічних наук
Катеринко І.І.

Актуальність і мета роботи. В останній час спостерігається велика зацікавленість з боку дослідників до розробки високотемпературних хімічних джерел струму (ВХДС), в яких як активні електрохімічні матеріали застосовуються лужні метали і халькогени. В процесі розряду таких ВХДС утворюються продукти, що уявляють собою халькогеніди лужних металів різного складу. Відомості про фізико-хімічні властивості халькогенідів лужних металів дуже обмежені. Літературні дані про електрофізичні і електрохімічні властивості вказаних речовин у твердому і рідкому станах практично відсутні. Тому дослідження електропроводності і співвідношення внесків у загальну провідність халькогенідів літію має за мету виправити цей недолік.

Синтез матеріалів та методики дослідження. Синтез сульфідів і телуриду літію здійснювали у кварцовому реакторі, в який опускали стакан із нержавіючої сталі з металічним літієм; у стакан через гумову пробку вводили вигнуту під прямим кутом кварцову трубку з розміщеними у ній сіркою або теллуrom. З реактора відкачувалося повітря і декілька разів промивали аргоном. Після нагріву реактора з літієм до температури плавлення останнього, в нього з трубки скидували шматочки халькогену. Реакція відбувалась досить спокійно. Після синтезу зразки подрібнювали і для гомогенізації переплавляли їх у скловуглецевих тиглях. Аналіз зразків здійснювали різними методами. Склад сульфідів літію аналізували на вміст сульфуру ваговим методом [1], шляхом окиснення сульфідів до сульфатів з наступним оадженням сульфат-іону у вигляді BaSO₄. Аналіз