

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  $\beta$ -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, Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - S, CoS - S, Cu<sub>2</sub>S - S, Ag<sub>2</sub>S - S, S - Te, S - Te - NiCl<sub>2</sub>, S - Te - BiCl<sub>3</sub>, S - Te - Ni - I<sub>2</sub> в широком интервале составов.

Для исследования применяли комплекс физико-химических методов, основным из которых был метод электропроводности ( $\kappa$ ). По данным  $\kappa$  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  $\beta$  – 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 електропровідності і співвідношення внесків у загальну провідність халькогенідів літію має за мету виправити цей недолік.

Синтез матеріалів та методики дослідження. Синтез сульфідів і телуриду літія 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 літія аналізували на вміст сульфуру ваговим методом [1], шляхом окиснення сульфідів до сульфатів з наступним оадженням сульфат-іону у вигляді BaSO<sub>4</sub>. Аналіз

зразків телуриду літія проводили на вміст літія після синтезу і після дослідження об'ємним способом за методом залишків із застосуванням кондуктометричного титрування [2]. Електропровідність досліджували двохзондовим компенсаційним методом на змінному струмі (1-2,5 кГц) [3]. Оскільки високотемпературні розплави халькогенідів літія є дуже хімічно агресивними, для виміру їх електропровідності використали комірку, яка уявляла собою графітовий блок з висвердленим отвором, у який впресовувалась трубка із оксиду алюмінія; у трубку містилася певна кількість досліджуваного зразка; зверху вводився графітовий електрод. До блоку і електроду підєднували молібденові струмопідводи і комірку містили у реактор. Систему вакуумували і заповнювали аргонном. У всіх випадках вводили поправку на опір струмопідводів і електродів, яка не перевищувала 0,35 Ом. Сумарна похибка виміру електропровідності не перевищувала 3 %.

Співвідношення іонно-електронного внеску у загальній провідності досліджували методом іонного переносу у капіляр-резервуарній комірці, яка представлена на рис.1. Детально методика описана в роботі [4].

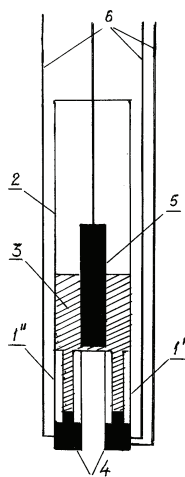


Рисунок 1. - Комірка капіляр-резервуарного типу для дослідження іонно-електронного переносу в розплавах: 1', 1'' - капіляри; 2 - резервуар; 3 - розплав; 4 - графітові пробки; 5- графітовий електрод; 6 - молібденові струмопідводи

Результати досліджень та їх обговорення. Визначено величини електропровідності індивідуальних сульфідів ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) і телуриду ( $\text{Li}_2\text{Te}$ ) літія як у рідкому, так і кристалічному станах.

На рис. 2 представлено температурні ділянки політерми електропровідності сульфідів літія.

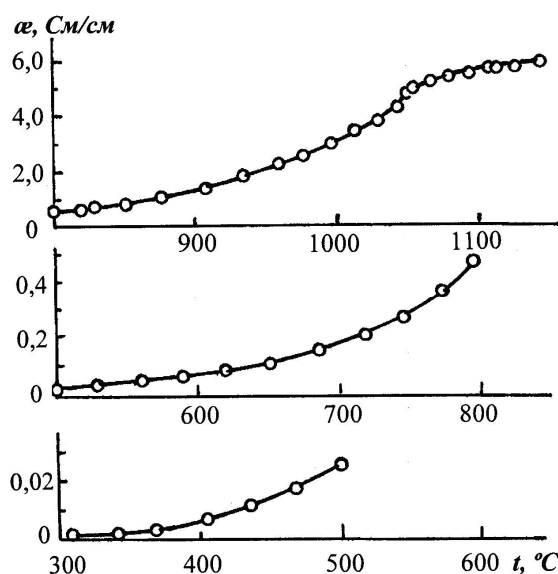


Рисунок. 2. Температурна залежність електропровідності сульфідів літія у рідкому і кристалічному станах

Як впливає з представлених даних, електропровідність розплавленого  $\text{Li}_2\text{S}$  дорівнює біля 6  $\text{См/см}$  поблизу  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  і практично лінійно зменшується з пониженням температури, складаючи в точці кристалізації (близько  $1080\text{ }^\circ\text{C}$ )  $5\text{ См/см}$ . Досить низька температура кристалізації, мабуть, пов'язана з певним надлишком вільної сірки в сульфіді, яка не повністю відганяється при переплавці останнього. При температурі кристалізації не відбувається різкої зміни величини питомої електропровідності сульфиду літію, однак характер температурної залежності змінюється істотно: політерма електропровідності набуває вигляду, близького до експоненти, і при зниженні температури її величина швидко зменшується до десятих, сотих, і, нарешті, тисячних часток  $\text{См/см}$  (при  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ). На рис. 3 температурна залежність електропровідності представлена в координатах  $\lg \alpha - 1/T$ . Як випливає з рисунка, на температурній залежності є два злами: в точці плавлення (при  $1080\text{ }^\circ\text{C}$ ) і при  $630\text{ }^\circ\text{C}$ . В інтервалі температур  $630\text{-}1080\text{ }^\circ\text{C}$  енергія активації процесу дифузії іонів становить  $22\text{ кКал/моль}$  ( $92,1\text{ кДж/моль}$ ), а нижче  $630\text{ }^\circ\text{C}$  -  $14\text{ кКал/моль}$  ( $58,6\text{ кДж/моль}$ ).

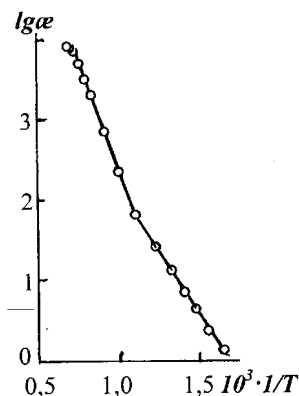


Рисунок 3. Температурна залежність  $\alpha$   $\text{Li}_2\text{S}$  в рідкому і кристалічному станах в напівлогарифмічних координатах

Якщо збільшення енергії активації дифузії при кристалізації можна пояснити зменшенням швидкості руху іонів (тобто через різке посилення гальмування іонів), то зменшення енергії активації при  $630\text{ }^\circ\text{C}$  є менш зрозумілим. Мабуть, воно обумовлене зміною характеру іонного переносу в кристалічному стані: якщо при високих температурах в перенесенні струму беруть участь як іони  $\text{Li}^+$ , так і  $\text{S}^{2-}$ , то при низьких температурах електропровідність набуває уніполярного характеру. Можливо, при цьому відбувається заміна власної провідності на домішкову. Таким чином, провідність сульфиду літію як в рідкому, так і кристалічному станах має іонну природу, причому характер переносу іонів у кристалічному стані зазнає змін. Декілько інший характер носить провідність телуриду літію ( $\text{Li}_2\text{Te}$ ) в рідкому і кристалічному стані. Електропровідність телуриду літію в інтервалі температур від  $1260\text{ }^\circ\text{C}$  до температури кристалізації (близько  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ) помітно зменшується від  $3,5$  до  $1,7\text{ См/см}$  за залежністю, що нагадує експоненту (рис. 4).

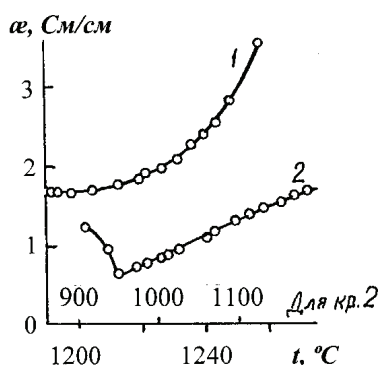


Рисунок 4. Температурна залежність  $\alpha$   $\text{Li}_2\text{Te}$  в рідкому (1) і кристалічному (2) станах

Це вказує на помітну вираженість електронної провідності папівпровідникового характеру, хоча, мабуть, основними носіями струму є іони. Це впливає із значної полярності сполуки  $\text{Li}_2\text{Te}$ , а також з характеру провідності її у кристалічному стані. При кристалізації спостерігається невелике зростання електропровідності, після чого її величина лінійно зменшується до  $0,7\text{ См/см}$  при зниженні

температури до 950 °С. Подібний характер температурної залежності електропровідності типовий для електролітичних провідників, що вказує на те, що телурид літію поводить себе в досліджуваному інтервалі температур як твердий електроліт. Стрибок електропровідності при 950 °С пов'язаний, мабуть, зі зміною кристалічної структури телуриду літію. Слід відзначити низьку відтворюваність даних з електропровідності для кристалічного телуриду літію. Це можна пояснити поліморфними перетвореннями, що відбуваються у твердому стані.

Досліджено співвідношення іонного і електронного вкладів в провідність кристалічного телуриду літію в інтервалі температур 360-510 °С. Іонний перенос вивчався в гальваностатичному і потенціостатичному режимах. Спочатку, при деякій температурі, через комірку капілярного типу з досліджуваним зразком пропускали електричний струм силою у 0,2 мА. Зміна напруги на комірці в часі демонструється кривою на рис. 5: спочатку напруга різко зростає від 8 мВ до 26 мВ, а через 15-20 хв. стабілізується при значенні 34 мВ.

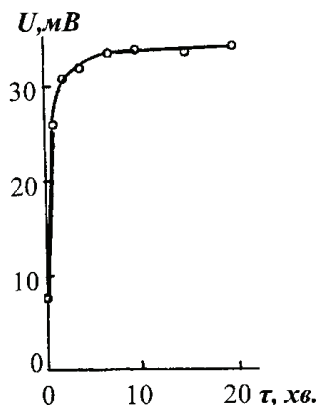


Рисунок 5. Кінетична крива напруги на комірці при пропусканні струму, силою у 0,2 мА, через осередок з кристалічним телуридом літію при температурі 420 °С

Із значень початкової напруги  $U_0$  і стаціонарної напруги  $U_{ст}$  розраховувалася іонна частка  $v_i$ :

$$v_i = [(U_{ст} - U_0)/U_{ст}] \cdot 100 \%$$

Далі, підтримуючи напругу незмінною (34 мВ), повільно змінювали температуру, витримуючи комірку при кожній з фіксованих температур, до встановлення стаціонарного значення струму ( $i_{ст}$ ). Співвідношення стаціонарних значень струму при різних температурах  $t_1$  і  $t_2$  дорівнює відношенню електронних провідностей  $\alpha_{ел.t_1}$  і  $\alpha_{ел.t_2}$ , тобто величина  $\alpha_{ел.t_1}$

$$i_{ст.t_1}/i_{ст.t_2} = \alpha_{ел.t_1}/\alpha_{ел.t_2}$$

визначалась із загальної електропровідності ( $\alpha$ ) і іонної частки ( $v_i$ ):

$$\alpha_{ел.} = (1 - v_i/100) \cdot \alpha$$

Величини параметрів провідності кристалічного  $Li_2Te$  наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. - Параметри провідності кристалічного  $Li_2Te$

t, °С	i, мА	$\alpha_i$ , См/см			$v_i$ , %
		$\alpha$	$\alpha_{ел.}$	$\alpha_i$	
360	0,10	0,144	0,021	0,123	86
390	0,15	0,196	0,032	0,164	84
420	0,20	0,238	0,043	0,195	82
450	0,28	0,251	0,060	0,191	76
480	0,38	0,282	0,082	0,200	71
510	0,47	0,384	0,101	0,283	74

Як впливає з наведених у таблиці даних, величина електропровідності збільшується від 0,144 до 0,384 См/см при підвищенні температури від 360 ° до 510 °С. Однак, при цьому співвідношення між іонною і електронною провідностями змінюється на користь останньої: іонна частка зменшується в досліджуваному інтервалі температури від 86 до 74%. Зміна співвідношення між внесками в провідність обумовлена випереджаючим зростанням електронної провідності в порівнянні з іонною при підвищенні температури: так, величина  $\alpha_{\text{ел}}$  зростає від 0,021 до 0,101 См/см, тобто в 5 разів, в той час як іонна провідність - від 0,123 до 0,283 См/см, тобто всього в 2,5 рази.

Висновки. Встановлено, що провідність сульфїду літію як в рідкому, так і кристалічному станах має іонну природу, причому характер переносу іонів у кристалічному стані зазнає змін.

Показано, що телурид літію і в кристалічному стані є переважно електролітичним провідником, однак, з підвищенням температури співвідношення між носіями іонного типу (в основному, мабуть, іонами  $\text{Li}^+$ ) та електронного типу змінюється через розходження їхніх енергетичних параметрів.

#### ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Бусев А.И. Аналитическая химия серы/Бусев А.И., Симонова Л.Н. –М.: Наука., 1975. – С. 72.
2. Душейко В.А. Физико-химическая характеристика расплавов полихалькогенидов натрия и галогенидов лития как материалов среднетемпературных ХИТ / Душейко В.А. – Дис. канд...хим. наук (02.00.04). - К.: ИОНХ АН Украины. – 1988. – 166 с.
3. Мустяца О.Н. Синтез матеріалів системи і фізико-хімічне дослідження її зразків / Мустяца О.Н., Янкович В.М. // Вісник НТУ. – Ч.2. – К.: НТУ, 2011. – Випуск 24. – С. 361-369.
4. Зинченко В.Ф. Исследование ионно-электронной проводимости в халькогенидных расплавах / Зинченко В.Ф. – Дис. канд...хим. наук (02.00.05). - К.: ИОНХ АН Украины. – 1976. – 135 с.

#### РЕФЕРАТ

Мустяца О.Н., Катеринко І.І. Електропровідність та співвідношення внесків у провідності сульфїду і телуриду літія у рідкому та кристалічному станах. / Олег Никифорович Мустяца, Ігор Ігорович Катеринко // Вісник НТУ. – 2012. - Вип. 26.

В останній час спостерігається велика зацікавленість з боку дослідників до розробки високотемпературних хімічних джерел струму, в яких як активні електрохімічні матеріали застосовуються лужні метали та халькогени. В процесі розряду утворюються халькогеніди лужних металів різного складу. Літературні дані про електрофізичні і електрохімічні властивості вказаних речовин у твердому і рідкому станах практично відсутні. Тому дослідження електропровідності і співвідношення внесків у загальну провідність халькогенідів літію має за мету виправити цей недолік.

Об'єкти та методи дослідження. Сульфід і телурид літія отримували синтезом із простих речовин. Склад сульфїду літія аналізували на вміст сульфуру ваговим методом. Аналіз зразків телуриду літія проводили на вміст літія після синтезу і після дослідження об'ємним способом за методом залишків із застосуванням кондуктометричного титрування. Електропровідність досліджували двохзондовим компенсаційним методом на змінному струмі. Сумарна похибка виміру електропровідності не перевищувала 3 %. Співвідношення іонно-електронного внеску у загальній провідності досліджували методом іонного переносу у капіляр-резервуарній комірці.

Таким чином, методами електропровідності та іонного переносу досліджено природу провідності сульфїду і телуриду літія у кристалічному та розплавленому станах.

Встановлено, що провідність сульфїду літію як в рідкому, так і кристалічному станах має іонну природу, причому характер переносу іонів у кристалічному стані зазнає змін.

Показано, що телурид літію і в кристалічному стані є переважно електролітичним провідником, однак, з підвищенням температури співвідношення між носіями іонного типу (в основному, мабуть, іонами  $\text{Li}^+$ ) та електронного типу змінюється через розходження їхніх енергетичних параметрів.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ, СУЛЬФІД ЛІТІЯ, ТЕЛУРИД ЛІТІЯ, ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ, ІОННИЙ ПЕРЕНОС, ЕЛЕКТРОЛІТ.

#### ABSTRACT

Mustyatsa O.N., Katerinko I.I. Electric conductance and ratios of contributions in conductivity of sulfide and telurid of lithium in liquid and crystal conditions. / Oleg Mustyatsa , Igor Katerinko // Visnyk NTU. - 2012. - Vol. 26.

Lately many researches show heightened interest in development of high-temperature chemical sources of current in which electrochemical active materials are alkaline metals and chalcogenides.

During the process chalcogenides of alkaline metals of various structures are formed. Data on electrophysical and electrochemical properties of the specified substances in firm and liquid conditions are practically absent in literature. Therefore research of conductivity and correlation of deposits to the general conductivity of chalcogenides of lithium aims to correct this shortcoming.

Objects and research methods. Sulfide and telluride of lithium were received by synthesis from simple substances. Composition of sulfide of lithium was analyzed on the content of sulfur by weight method. The analysis of samples of telluride of lithium carried out on the content of lithium after synthesis and after research by volumetric method with the use of conductometric titration. Conductivity was investigated by dual probe compensation method on alternating current. The total error of measurement of conductivity didn't exceed 3%. The correlation of an ion-electronic contribution in general conductivity was investigated by method of ionic transfer in a capillary of reservoir cell.

Thus, the nature of conductivity of sulfide of lithium and telluride of lithium in the melted and crystal conditions has been investigated by methods of conductivity and ionic transfer.

It has been established that conductivity of sulfide of lithium both in liquid and crystal conditions has the ionic nature, and the nature of transfer of ions in a crystalline state changes.

It is shown that telluride of lithium is mainly electrolytic conductor also in a crystalline state. However, with temperature increase correlation between carriers of ionic type (generally possibly, Li ions +) and carriers of electronic type changes because of essential distinction of their power parameters.

KEYWORDS: CHEMICAL SOURCES OF CURRENT, SULFIDE of LITHIUM, TELLURIDE of LITHIUM, CONDUCTIVITY, IONIC TRANSFER, ELECTROLYTE.

#### РЕФЕРАТ

Мустьяца О.Н., Катеринко И.И. Электропроводность и соотношение вкладов в проводимости сульфида и теллурида лития в жидком и кристаллическом состояниях. / Олег Никифорович Мустьяца, Игорь Игоревич Катеринко // Вестник НТУ. – 2012. - Вып. 26.

В последнее время наблюдается повышенный интерес со стороны исследователей к разработке высокотемпературных химических источников тока, в которых в качестве электрохимически активных материалов используются щелочные металлы и халькогены. В процессе разряда образуются халькогениды щелочных металлов различного состава. Литературные данные по электрофизическим и электрохимическим свойствам указанных веществ в твёрдом и жидком состояниях практически отсутствуют. Поэтому исследование электропроводности и соотношения вкладов в общую проводимость халькогенидов лития имеет целью исправить этот недостаток.

Объекты и методы исследования. Сульфид и теллурид лития получали синтезом из простых веществ. Состав сульфида лития анализировали на содержание серы сесовым методом. Анализ образцов теллурида лития осуществляли на содержание лития после синтеза и после исследования объёмным способом по методу остатков с использованием кондуктометрического титрования. Электропроводность исследовали двухзондовым компенсационным методом на переменном токе. Сумарная ошибка измерения электропроводности не превышала 3 %. Соотношение ионно-электронного вклада в общей проводимости исследовали методом ионного переноса в капилляр-резервуарной ячейке.

Таким образом, методами электропроводности и ионного переноса исследована природа проводимости сульфида и теллурида лития в расплавленном и кристаллическом состояниях.

Установлено, что проводимость сульфида лития как в жидком, так и кристаллическом состояниях имеет ионную природу, причём характер переноса ионов в кристаллическом состоянии меняется.

Показано, что теллурид лития и в кристаллическом состоянии является преимущественно электролитическим проводником, однако, с повышением температуры соотношение между носителями ионного типа (в основном, вероятно, ионами  $\text{Li}^+$ ) и электронного типа изменяется из-за существенного различия их энергетических параметров.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА, СУЛЬФИД ЛИТИЯ, ТЕЛЛУРИД ЛИТИЯ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ИОННЫЙ ПЕРЕНОС, ЭЛЕКТРОЛИТ.