

Кедринский И. А., Чудинов Е. А., Кулебакин В. Г., Данилюк Е. А.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Cu_2S В НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2008/11/27.html

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по данному вопросу.

Источник

Альманах современной науки и образования

Тамбов: Грамота, 2008. № 11 (18). С. 78-81. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: www.gramota.net/editions/1.html

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2008/11/

© Издательство "Грамота"

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: www.gramota.net

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: almanac@gramota.net

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Cu_2S В НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Кедринский И. А., Чудинов Е. А., Кулебакин В. Г.*, Данилюк Е. А.
ГОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет»
*Институт химии и химической технологии КФ СО РАН

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Грант 07-03-12087-офи

Введение

Возникновение и становление производства литиевых источников тока (ЛИТ) сопровождалось интенсивным исследованием неорганических соединений как возможных катодных материалов, среди них сульфиды металлов, которые рассматривались применительно к использованию, как в первичных, так и во вторичных ЛИТ [1]. Однако в массовое промышленное производство ЛИТ с сульфидными электродами не вышли. Использованию во вторичных ЛИТ создала преграду низкая циклируемость литиевого электрода.

Становление массового производства литий-ионных аккумуляторов вновь пробудило интерес к сульфидным электродам, в частности к пириту [2]. Интересные результаты, полученные при этом исследовании, побудили нас предпринять попытку рассмотрения электрохимического поведения в неводных электролитах других сульфидов.

Характеристика объекта исследования. В качестве объекта исследования был выбран сульфид меди, халькозин, Cu_2S . Выбор этого соединения был обусловлен кажущейся возможностью его участия, как в процессах окисления, так и восстановления, имея в виду переходы $Cu(I) \rightleftharpoons Cu(II)$ и $Cu(I) \rightleftharpoons Cu(0)$. Фазовая диаграмма халькозина [3] представлена на Рис. 1.

Особенностью наших экспериментов было то, что в них использовали Cu_2S , выделенный из халькозиновой руды Норильского месторождения, не только диспергированный в обычной шаровой мельнице или вручную в ступке до принятого порошкообразного состояния, но и подвергнутый механохимической активации (МА) в планетарной мельнице периодического действия М-3, центробежный фактор которой составляет 50 g по сравнению с 1 g в шаровой. В барабан М-3 загружали по 25 г минерала, 500 г стальных мелющих тел диаметром 3 мм. МА выполняли как в сухом, так и в водном режимах. В последнем случае объем воды составлял 125 мл. $\tau_{МА}$ варьировали от 30 с до 30 мин. Эффективность МА оценивали посредством рентгенофазового (РФА) и дериватографического (совмещенного ДТА-ТГ) анализов. Рентгеновскую съемку выполняли на дифрактометре «ДРОН-3М», а ДТА-ТГ-анализ - на венгерском дериватографе «Q-1000» в платиновых тиглях в воздушной среде со скоростью нагревания 10 градусов в минуту. Максимальная температура нагревания составляла 1273 К.

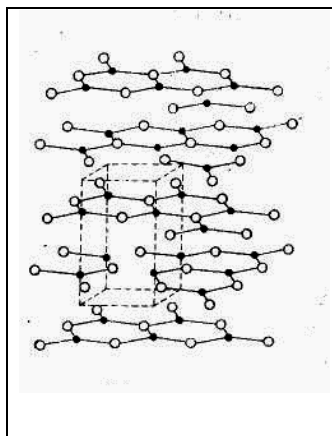


Рис. 1. Структурный мотив халькозина [3]

Структура Cu_2S представляет цепочечную форму $-S-Cu-Cu-S-$, что позволяет предполагать разрыв связи $Cu-Cu$ как при отдаче, так и при присоединении электрона с возможной обратимостью этого процесса.

В результате МА в М-3 существенно изменяются ФХС Cu_2S , что очевидно из сравнения дифрактограмм (Рис. 2) и ДТА-кривых (Рис. 3) исходной и активированных фракций. Результаты РФА последних показали, что на их дифрактограммах, кроме Cu_2S фиксируются новообразования - Cu_xS , $Cu_{1,96}S$, $Cu_{1,97}S$, Cu_9S_5 , $Cu_{1,93}S$, CuS , $Cu_{1,8}S$ и $Cu_{7,2}S_4$, как продукты превращений халькозина в процессе МА. При этом в период обработки минерала в М-3 до 30 с преобладает Cu_xS ($1,96 > x > 1,86$), в несколько меньшем количестве зафиксирован джурлеит - $Cu_{1,97}S$ [4]. Через 7 мин соотношение этих фаз изменяется противоположным образом, через 15 основным становится $Cu_{1,97}S$, а подчиненными являются Cu_9S_5 и $Cu_{1,96}S$. Через 30 мин зафиксированы лишь Cu_9S_5 и $Cu_{1,96}S$. Интенсивность рефлексов на дифрактограммах фракций, активированных как 7, так и особенно 30 мин в водной среде, существенно изменяется, большая часть их уширяется, некоторые исчезают, что говорит о значительной аморфизации кристаллической структуры халькозина (см. Рис. 2).

По нашим данным, окисление исходного Cu_2S при обжиге протекает в области 658-858 К [4]. Максимум экзопика находится при $T^\circ=753$ К. ДТА-кривая активированной фракции (7 мин всухую) несколько отличается от исходной - на восходящей ветви экзотермического эффекта появляется перегиб в области 708 К, вершина пика становится более острой, значение температурного максимума уменьшается на 15 градусов. Наибольшие отличия характерны для ДТА-кривой Cu_2S после МА в комбинированном режиме. Пик экзо-

термы раздваивается на участки 583 - 693 и 693 - 818 К с температурами в положении максимума 653 и 738 К.

РФА исходной пробы, нагретой до температур, наиболее характерных для ДТА-кривой, в основном подтвердил образование тех же новых фаз, которые были зафиксированы ранее. Кроме того, нами расшифрована фаза, промежуточная между CuSO_4 и CuO , появление которой приурочено к температурному интервалу от 698 до 753 К, при этом при более высоких температурах (от 753 до 1003 К) она преобладает. После обжига до 658 К, кроме $\text{Cu}_2\text{S}_{(\text{ромб.})}$, появляется $\text{Cu}_{1,96}\text{S}_{(\text{тетр.})}$, количество которого при нагревании от 658 до 698 К увеличивается, а при дальнейшем повышении температуры (от 698 до 753 К) это соединение исчезает.

Механизмы окисления исходного и активированного Cu_2S существенно отличаются. Согласно РФА Cu_2S , активированного 7 мин в сухую, после его нагревания до 573 К и последующего охлаждения образуется Cu_9S_5 , часть $\text{Cu}_2\text{S}_{(\text{ромб.})}$ переходит в $\text{Cu}_{1,96}\text{S}_{(\text{тетр.})}$ в интервале температур от 398 до 593 К. При обжиге от 593 до 633 К фиксируются лишь Cu_9S_5 и $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$. Фракция комбинированной обработки при 573 К представлена в равной мере $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ и Cu_9S_5 . Затем, при повышении температуры от 573 до 693 К Cu_9S_5 преобладает, содержание $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ уменьшается, появляется значительное количество CuSO_4 , который становится основной фазой при нагревании до 818 К и частично переходит в $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$.

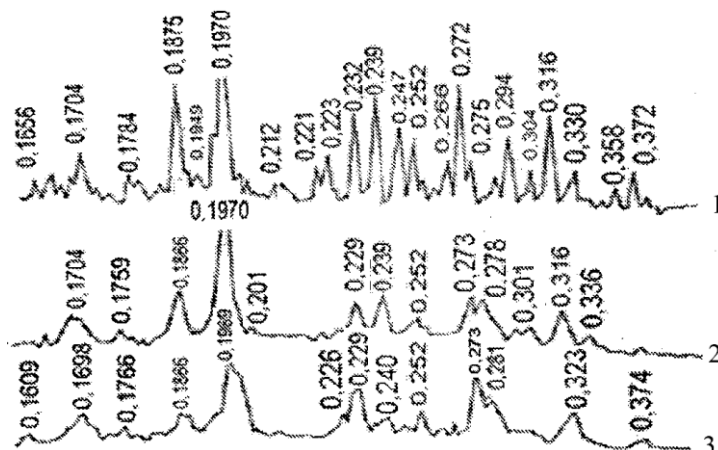


Рис. 2. Дифрактограммы халькозина: 1 - исходного; 2-3 - активированного в М-3 в водной среде 7 и 30 мин. (цифры: межплоскостные расстояния в нанометрах)

Таким образом, из результатов РФА и ДТА-ТГ-анализов очевидно существенное повышение реакционной способности халькозина в результате МА.

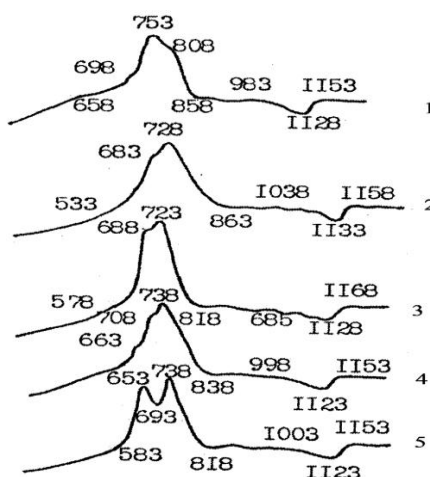


Рис. 3. ДТА-кривые халькозина: 1 - исходного; 2-5 - активированного в М-3 мин.: 2 и 3-7 и 30 в воде; 4-7 в воздушной среде; 5-14 в комбинированном режиме (по 7 мин. в воздушной и водной средах). Т°, К.

Для исследования были выбраны четыре образца - исходный халькозин, далее «ИСХ.», продукты, обработанные МА в течение 2 и 7 мин на воздухе, далее «ВОЗД2» и «ВОЗД7», и продукт, обработанный в течение 10 мин в воде, далее «ВОДН.». Последний образец содержал следы железа, перешедшего в процессе обработки.

Методика эксперимента

Для электрохимических исследований использовали электроды, содержащие 78% - основного материала, 12% - ацетиленового технического углерода А-437, 10% - связующего Ф-2МЕ. Электролит 1 моль/дм³ LiPF₆ ЭК:ДЭК:ДМК (1:1:1) (LP70). Гальваностатические испытания проводили на УЗР-30 (ООО «Бустер СПб»).

Окисление

Возможность окисления халькозина была исследована путём анодной поляризации электрода током 0,3 мА. Результаты представлены на Рис. 4.

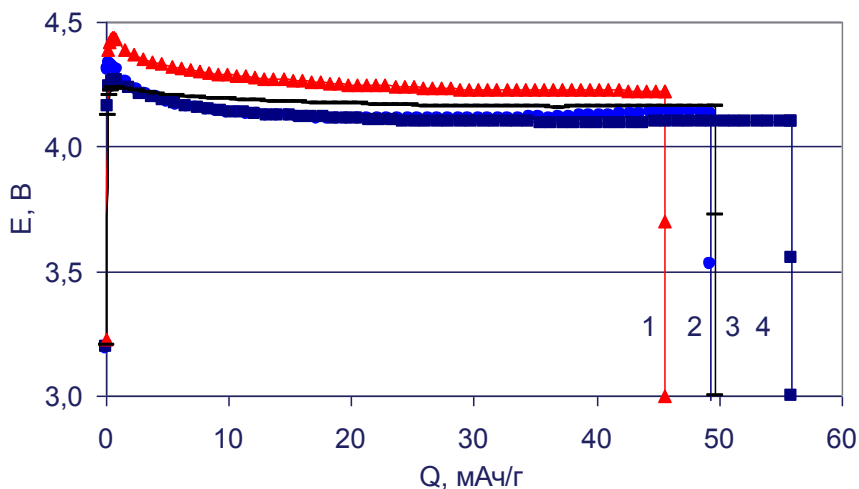


Рис. 4. Кривые анодной поляризации. 1 - ВОЗД7, 2 - ИСХ., 3- ВОДН., 4 - ВОЗД2

Как видно из рисунка при анодной поляризации при 4 В протекает процесс окисления. Переход к катодной поляризации не обнаружил ни в электроде, ни в приэлектродной области способных восстанавливаться веществ. Таким образом можно утверждать, что анодный электролиз необратим.

Восстановление

Катодный процесс для халькозина рассматривался в литературе [5]. Полученные для всех образцов результаты в общем соответствуют литературным данным. Интерес представляет обратимость процесса. На Рис. 5 приведены данные для 1 и 2 циклов «восстановления - окисления» для трёх образцов, которые показывают наличие обратимости процесса. Представляло интерес рассмотреть устойчивость этого процесса. На Рис. 6 приведены результаты многократного циклирования образца «ВОДН». Как видно из рисунка обратимость процесса неустойчива и к 5 циклу прекращается.

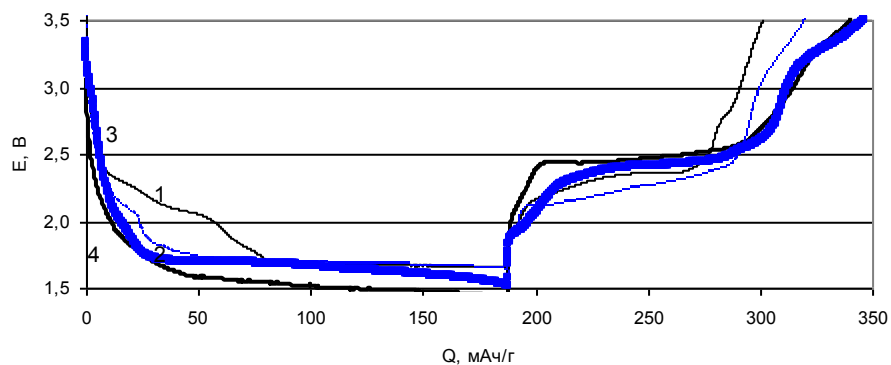


Рис. 5. Циклирование образцов халькогенидов в режиме «восстановление-окисление». 1 цикл - кривые 1 и 2, 2 цикл - кривые 3 и 4. Кривые 1, 4 - ВОЗД7, кривые 2, 3 - ВОДН. I = 0,3 мА. Электролит LP70

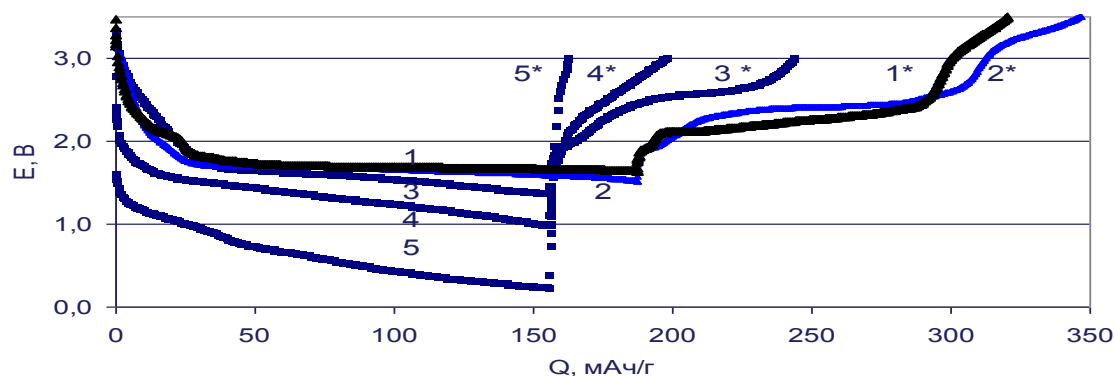


Рис. 6. Многократное циклирование образца «ВОДН.». 1-5 - номера циклов процесса восстановления; 1*-5* - номера циклов процесса окисления

Возможный механизм циклирования

Циклирование электродов на основе Cu_2S возможно, так как медь в данном соединении находится в промежуточной степени окисления (+1) и поэтому может, как восстанавливаться:



так и окисляться:



Если электрохимические испытания электродов начать с поляризации в катодную область (см. Рис. 4), то процесс окисления лежит в области потенциалов 4,2-4,4 В, что отвечает процессу окисления компонентов электролита, что подтверждается отсутствием процесса в анодной области (см. Рис. 4), что говорит о том, что данный процесс необратим. Из этого следует, что процесс окисления меди (серы) осложнен данной реакцией и нельзя достоверно разграничить данные процессы.

При первой поляризации в анодную область (см. Рис. 5 и 6) процесс восстановления в 1-2 цикле протекает при $1,65 \pm 0,05$ В, что согласуется с литературными данными [1] и отвечает процессу 1. Далее происходит постепенное снижение потенциала с 1,4 В в 3-ем цикле до 0,3 В в 5-ом цикле, что отвечает процессу восстановления компонентов электролита.

Заключение

Показано, что природный халькозин Cu_2S после механохимической обработки способен обратимо восстанавливаться в неводных электролитах.

Список использованной литературы

1. Банник, Н. Г. Электрохимическая система сульфидный электрод - апротонный электролит для литиевого аккумулятора: Автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н. Г. Банник. - Днепропетровск, 2007. - 20 с.
2. Кедринский, И. А. Химические источники тока с литиевым электродом [Текст] / И. А. Кедринский [и др.]. - Красноярск: Изд. КГУ, 1983. - 247 с.
3. Костов, И. Сульфидные минералы / И. Костов, И. Минчева-Стефанова. - М.: Мир, 1984. - 280 с.
4. Кулебакин, В. Г. Реакционная способность механически активированного халькозина / В. Г. Кулебакин [и др.] // Обогащение руд. - 1989. - № 1. - С. 22-25.
5. Bonino, F. Electrochemical Behavior of Solid Cathode Materials in Organic Electrolyte Lithium Batteries: Copper Sulfides / F. Bonino [et al.] // J. Electrochem. Soc. - 1984. - V. 131. - № 7. - P. 1498-1502.

ИЗ ИСТОРИИ ХИМИИ НЕФТИ НАЧАЛА XX ВЕКА. ИВАН ФЕДОРОВИЧ ГУТТ

Кирюхин М. В., Зефирова О. Н.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Важную роль в развитии нефтехимии в нашей стране в начале XX сыграли исследования химика Ивана Федоровича Гутта (1879-1933) - представителя научной школы академика Н. Д. Зелинского в Московском университете. Н. Д. Зелинским и И. Ф. Гуттом в 1901-1911 гг. было опубликовано около двадцати совместных работ, тематика которых связана с изучением свойств и синтезом нафтеновых соединений [Зелинский 1954: 1]. Впоследствии И. Ф. Гутт покинул Московский университет и переехал в Баку, где продолжил свои исследования в области химии нефти. К нашему удивлению, факты биографии этого талантливого ученого практически не публиковались в историко-химической литературе, за исключением некролога [Потоловский 1933: 2], упоминаний И. Ф. Гутта в числе учеников и сотрудников Н. Д. Зелинского [Наметкин 1934: 3; Стадников 1934: 4] и в списках «ученых, сыгравших большую роль в развитии исследований нефти и... ее переработки, а также подготовки для Азербайджана национальных научных кадров» [Алиев 1940: 5]. В связи с этим нами было начато обстоятельное изучение биографии И. Ф. Гутта, его вклада в развитие хими-