

## НАТРИЕВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА С КАТОДАМИ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ МЕДИ

Д.С. Линник<sup>1</sup>, Т.Б. Полищук<sup>1</sup>, В.А. Глазунова<sup>2</sup>,  
Д.А. Жеребцов<sup>3</sup>, Д.А. Винник<sup>3</sup>, Т.Н. Могила<sup>1</sup>, Д.В. Алешкина<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Донецкий национальный университет, г. Донецк, Украина

<sup>2</sup>Донецкий физико-технический институт им. Галкина, г. Донецк, Украина

<sup>3</sup>Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

В работе исследованы в качестве химических источников тока ячейки, состоящие из натрия и сульфидов меди с различным составом, структурой и морфологией катодного материала. Уменьшение характерного размера частиц CuS с 0,4–5 мкм до 10–50 нм привело к увеличению начального рабочего напряжения с 1,87 В до 2,55 В и емкости с 166 мАч·г<sup>-1</sup> до 400 мАч·г<sup>-1</sup>. Сверхстехиометрическое внедрение серы в нанодисперсный сульфид меди CuS<sub>1+x</sub> приводит к снижению начального рабочего напряжения ячейки на 0,23 В, в то время как емкость увеличивается с 400 мАч·г<sup>-1</sup> до 431 мАч·г<sup>-1</sup>. В случае сульфида состава Cu<sub>2</sub>S емкость ячейки с натриевым анодом составляет 121 мАч·г<sup>-1</sup>, кроме того, данный материал, как и микрокристаллический сульфид меди состава CuS, склонен к поверхностной пассивации сульфидами переменного состава. В работе проведен сравнительный анализ электрохимических показателей натриевых и литиевых источников тока с различными по составу и морфологии катодными материалами на основе сульфидов меди.

*Ключевые слова:* химический источник тока, натриевый анод, нанодисперсный сульфид меди.

### Введение

Несмотря на быстрые темпы внедрения литиевых первичных источников тока в бытовые устройства, львиную долю рынка занимают менее эффективные солевые и щелочные цинк-металлоксидные гальванические элементы. Существенным ограничением в распространении литиевых источников тока является высокая стоимость лития и его соединений [1]. В последние годы особое внимание исследователей ориентировано на замену литиевого анода в химических источниках тока натриевым. Связано это не только с низкой стоимостью натрия, но и с высокими электрохимическими показателями (ЭХП) анодов на его основе [2].

В качестве катодных материалов для натриевых источников тока перспективны такие соединения, как сера [3, 4], оксиды кобальта и никеля [5, 6], дисульфиды железа и никеля [7, 8], сульфиды железа и меди [9–12]. Сульфиды меди являются перспективными катодными материалами для натриевых источников тока ввиду высоких ЭХП:  $E_{Na/Na+}$  1,41 В и 1,58 В,  $Q$  337 и 561 мАч·г<sup>-1</sup>,  $Q_v$  1960 и 2580 мАч·см<sup>-3</sup> для ячеек с Cu<sub>2</sub>S и CuS соответственно.

Большинство работ ориентировано на синтез и исследование катодных материалов для перезаряжаемых источников тока – аккумуляторов, в то время как большую часть производимых источников тока представляют собой дешевые гальванические элементы [1]. Следует также отметить, что, несмотря на одни из самых высоких ЭХП у сульфидных катодных материалов, использование последних в качестве электродных материалов аккумуляторов имеет ряд недостатков, связанных с образованием дисульфидов и элементарной серы в ходе циклования [12–15]. Более того, синтез наноструктур зачастую сложен и использование данных материалов в первичных источниках тока нецелесообразно. Данная работа посвящена одностадийному синтезу наноструктурированных сульфидов меди и их апробации в качестве катодов в первичных источниках тока с натриевым анодом.

### Экспериментальная часть

#### *Исходные вещества и методическая часть*

В качестве фоновых электролитов использовали перхлораты натрия и лития квалификации «ХЧ», которые перед использованием сушили при 200 °С под вакуумом в течении суток. Бутиро-

лактон очищали путем фракционной перегонки над алюмогелем при пониженном давлении, а диметоксиэтан перегоняли над металлическим натрием. Электролиты готовили путем растворения солей в смеси бутиролактон:диметоксиэтан 1:1 по объему с концентрацией перхлората натрия или лития  $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Растворы хранили над молекулярными ситами CaA 5Å.

Нанопорошки сульфидов меди получали из реактивов квалификации «ХЧ» следующим образом.  $\text{Cu}_2\text{S}$  получали обменной реакцией суспензии  $\text{CuI}$  с избытком водного раствора  $\text{Na}_2\text{S}$  в стеклянной ампуле. Аналогичным образом получали и  $\text{CuS}$ , однако в качестве источника меди использовали свежесажженный гидроксид меди. Сульфид с избыточным содержанием серы  $\text{CuS}_{1+x}$  получали, используя смесь сульфида и дисульфида натрия с мольным соотношением 5:1. Запаянные ампулы с коллоидными растворами нагревали при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 14 суток. Далее растворы центрифугировали, осадки трижды промывали этанолом и сушили.

Микрокристаллический сульфид меди с развитой поверхностью синтезировали путем выдержки порошка меди квалификации М1Е в парах серы ОСЧ 14-4 при температуре  $470\text{--}500^\circ\text{C}$ . Очистку сульфида меди от непрореагировавшей серы осуществляли ее отгонкой под вакуумом. Полученный сульфид меди измельчали в ступе. В качестве электропроводной добавки использовали беззолный тяжелый графит KS8 с общим его содержанием в катодном материале 7 масс. %. В качестве связующего использовали гидросиэтилцеллюлозу HEC CELLOSIZE QP-4400H с содержанием 12 масс. % с добавкой полиэтиленоксида в качестве пластификатора (5 масс. % от массы связующего). Навеску 0,12 г связующего вносили в 5 мл воды и диспергировали в течение трех часов с последующим вызреванием геля в течение трех суток при  $40^\circ\text{C}$ . Далее катодную смесь, состоящую из сульфида меди и токопроводящей добавки, диспергировали в желатинизированном растворе связующего в течение часа. Полученной катодной пастой покрывали алюминиевую фольгу, выступающую в роли катодного токоотвода. Ячейки собирали в корпусе стандарта CR2032. В качестве сепаратора использовали полипропиленовую пленку фирмы Celgard толщиной 25 мкм и пористостью 48 %. Диаметр электродов составлял 15 мм, толщина натриевой фольги, использованной в качестве анода, была равна 250 мкм.

Исследование морфологии нанодисперсных сульфидов меди с помощью просвечивающей электронной микроскопии проводили на JEOL JEM-200A, а микрокристаллического сульфида меди – при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490LV, с применением рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3. Разрядные характеристики гальванических элементов изучали на потенциостат-гальваностате P-20X фирмы Elins. Для долгосрочных исследований разрядных характеристик систем при постоянной токовой нагрузке, а также для исследования саморазряда батарей использовали аналогово-цифровой конвертер E14-140-M фирмы L-CARD.

### *Обсуждение результатов*

Исследование морфологии сульфидов меди, полученных при двухнедельном синтезе частиц при температуре  $80^\circ\text{C}$ , показало, что их можно отнести к наноматериалам. Так, в случае  $\text{Cu}_2\text{S}$  формируются кубические и стержнеобразные агрегаты толщиной 150–200 нм и длиной до 800 мкм, характеризующиеся слоистой структурой (CC). Толщина слоев составляет менее 10 нм, а их ширина варьирует от 50 до 200 нм (рис. 1а). По данным дифракции электронов установлено, что кубические и стержнеобразные агрегаты характеризуются кристаллической структурой дигенита, в то время как отдельные слои аморфны. Увеличение времени вызревания коллоидного раствора приводит к усилению агрегации частиц с кристаллической структурой, поэтому время синтеза не превышало 14 дней.

Схожая морфология наблюдается и в случае  $\text{CuS}$  (рис. 1б), при этом формируются частицы в форме лепестков длиной до 300 нм. При этом толщина лепестков также не превышает 10 нм. Около половины массы материала представлена более крупными по размеру частицами с меньшей удельной поверхностью, которые, по-видимому, представляют собой агрегаты лепестков, размеры которых составляют 20–50 нм. Наличие крупных частиц может быть связано с их уплотнением со временем из агрегатов лепестков. Дифракцией электронов установлено, что лепестки характеризуются кристаллической структурой ковеллина, в то время как крупные агрегаты содержат и аморфную фазу.

Сульфид с избыточным содержанием серы  $\text{CuS}_{1+x}$  менее склонен к формированию кристаллических образований и представляет собой сферические частицы размером 60–140 нм (рис. 1в). В свою очередь сферические частицы представляют собой агрегаты наночастиц размером 10–14 нм. Кроме них присутствуют стержнеобразные пористые частицы диаметром около 200 нм и длиной до 2 мкм. Размер пор в них составляет 20–50 нм, а толщина стенок пор не превышает 20 нм.

Сульфид  $\text{CuS}$ , полученный сжиганием порошка меди в парах серы, характеризуется поликристаллической морфологией агрегатов игольчатых и пластинчатых кристаллов микронных размеров 0,4–5 мкм (рис. 1г).

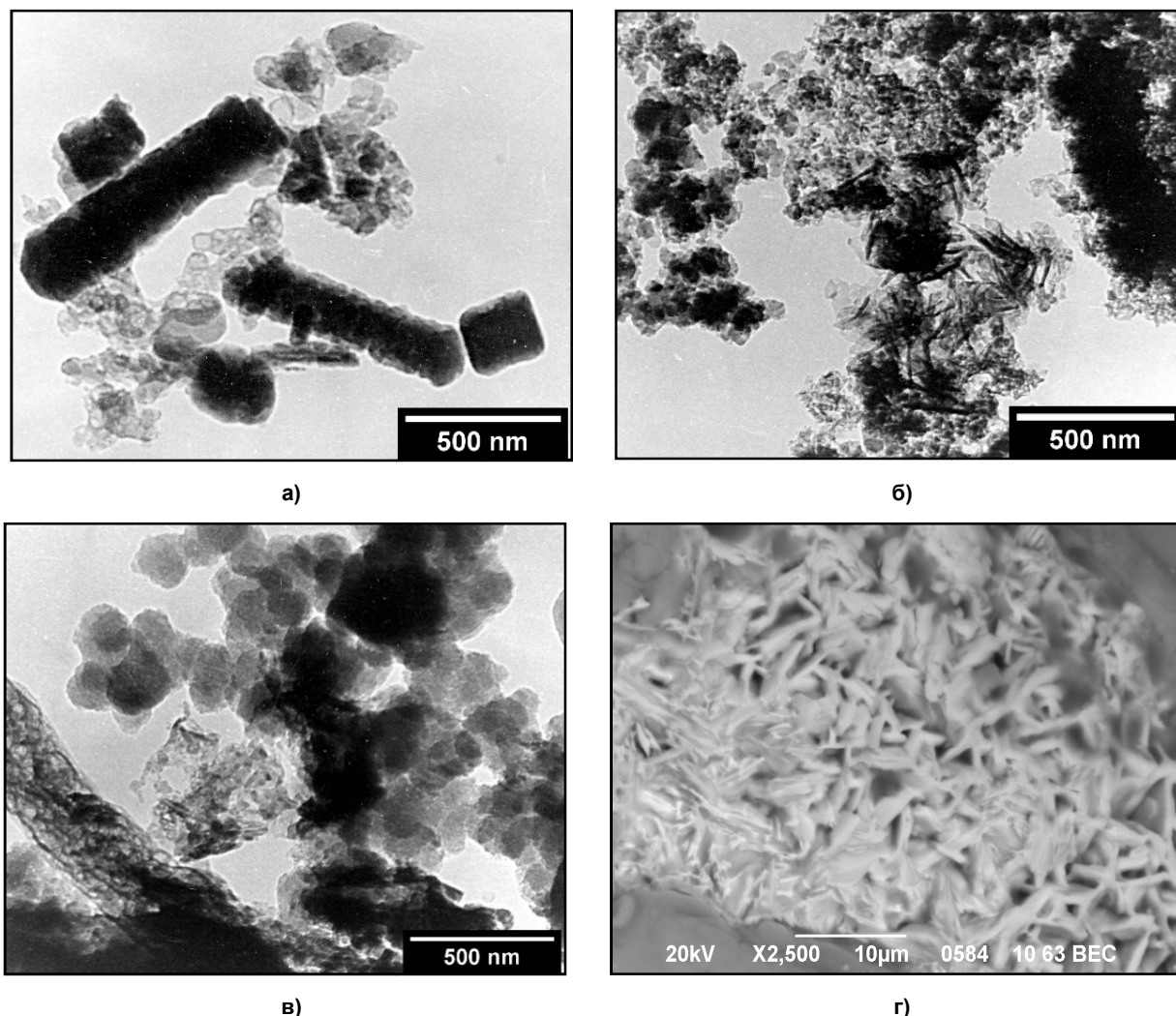
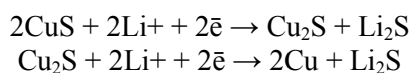


Рис. 1. Морфология наночастиц  $\text{Cu}_2\text{S}$  (а),  $\text{CuS}$  (б) и  $\text{CuS}_{1+x}$  (в), полученных в водной среде, а также сульфида меди, полученного сжиганием меди в парах серы (г)

Таким образом, были синтезированы нанодисперсные сульфиды меди с высокоразвитой поверхностью и различным содержанием серы без применения сложных и многостадийных методов [16, 17]. Варьирование содержания серы позволяет контролировать емкость катодного материала и напряжение электрохимической системы. Микрокристаллический сульфид меди использовали как модельную систему для сравнения ЭХП систем на основе катодов из нанодисперсных сульфидов. Также сравнение ЭХП проводили для систем с литиевым анодом.

Принято считать, что восстановление сульфида меди  $\text{CuS}$  в ячейках с литиевым и натриевым анодами протекает последовательно в две стадии [18, 19] с соответствующими справочными значениями потенциалов:



$$E_{\text{Li/Li}^+}=2,00 \text{ В}; E_{\text{Na/Na}^+}=1,58 \text{ В}$$

$$E_{\text{Li/Li}^+}=1,83 \text{ В}; E_{\text{Na/Na}^+}=1,41 \text{ В}$$

Напряжение разряда батареи может отклоняться в большие значения по сравнению со справочными при использовании нанодисперсных сульфидных материалов [20], так как увеличение удельной поверхности приводит к увеличению энергии Гиббса системы.

Так, в ходе разряда электрохимических ячеек с натриевым и литиевым анодом и катодом на основе нанодисперсного CuS (рис. 2а) наблюдается повышение напряжения относительно справочных данных примерно на 1 В. Это может быть связано не только с увеличением поверхности катодного материала, но и с наличием адсорбированной влаги и кислорода на поверхности наночастиц. Разряд батарей проводили при плотности тока 0,1 С. Невысокая плотность нагрузки позволила наблюдать два последовательных процесса восстановления сульфида меди. Наличие пологого участка снижения напряжения в ходе разряда батарей во временном интервале 4–6 часов говорит о конкурентных процессах восстановления CuS до Cu<sub>2</sub>S и металлической меди. Из представленных данных также видно, что полная емкость катодного материала в ячейках с литиевым и натриевым анодами составляет 470 мАч·г<sup>-1</sup> и 400 мАч·г<sup>-1</sup>, а емкости систем при конечном напряжении разряда в 0,9 В составляют 415 мАч·г<sup>-1</sup> и 360 мАч·г<sup>-1</sup> соответственно.

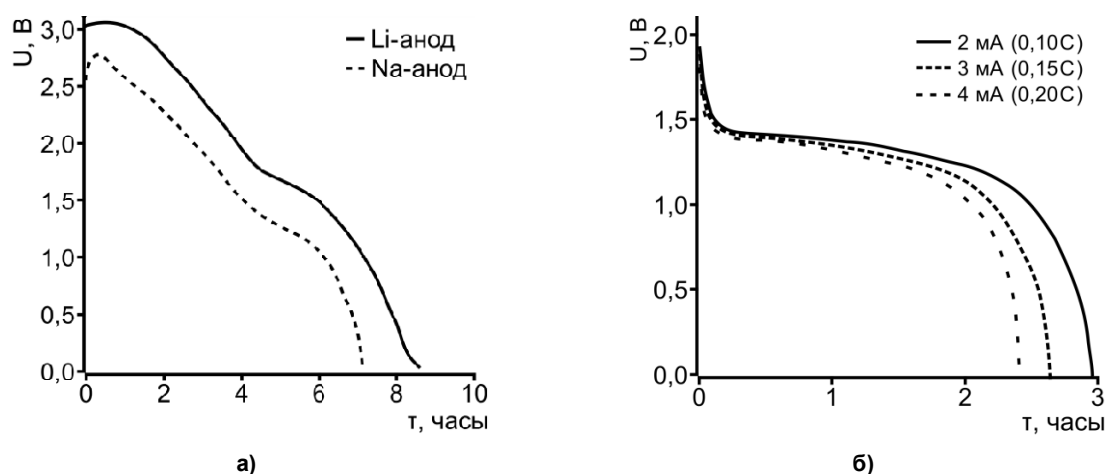


Рис. 2. Разрядные кривые электрохимических ячеек Li, Na | CuS с катодом на основе nano-CuS (а) и Na | CuS с катодом на основе микро-CuS (б)

Значения емкости и напряжения разряда в системах с натриевым анодом резко снижаются при замене нанодисперсного сульфида меди микрокристаллическим (рис. 2б). Так, при той же плотности разрядного тока полная емкость катодного материала составляет лишь 166 мАч·г<sup>-1</sup>, а начальное напряжение разряда и напряжение при глубине разряда 50 % составляют 1,87 В и 1,44 В. На разрядных кривых фактически отсутствуют потенциальные перегибы, связанные со сменой процесса восстановления катодного материала. Снижение емкости и отсутствие последовательных механизмов восстановления катодов на основе микрокристаллического сульфида меди обусловлено поверхностной пассивацией катодного материала сульфидом натрия и продуктами интеркалирования ионов натрия типа Na(CuS)<sub>4</sub>, Na<sub>7</sub>(Cu<sub>6</sub>S<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>(CuS)<sub>4</sub>, электронная и натрий-ионная проводимости которых во много раз ниже, чем у исходного материала. Незначительное увеличение плотности тока разряда приводит к существенному падению напряжения, что также подтверждает поверхностную пассивацию катодного материала и сопровождается снижением емкости до 149 мАч·г<sup>-1</sup> и 130 мАч·г<sup>-1</sup> при токах разряда 0,15 С и 0,20 С.

Данное явление пассивации не характерно для систем на основе нанодисперсных сульфидов меди CuS и CuS<sub>1+x</sub> (рис. 3 а, б) даже при увеличении плотности разрядного тока до 0,4 С. Однако следует отметить, что напряжение разряда снижается при использовании сульфида с избыточным содержанием серы, а емкость незначительно увеличивается. Из представленных данных также видно, что отклонение от линейной зависимости  $P(I)$  наблюдается только при плотностях разряда выше 0,35 С, что говорит о значительно большей активности катодных материалов по сравнению с сульфидом Cu<sub>2</sub>S. Более того, последний склонен к поверхностной пассивации, что наблюдается в виде существенного падения напряжения с увеличением нагрузки. Образование сложных сульфидов переменного состава приводит к увеличению внутреннего сопротивления ячейки, что подтверждается отклонением от линейной зависимости  $P(I)$  при нагрузках выше 0,25 С (рис. 3б).

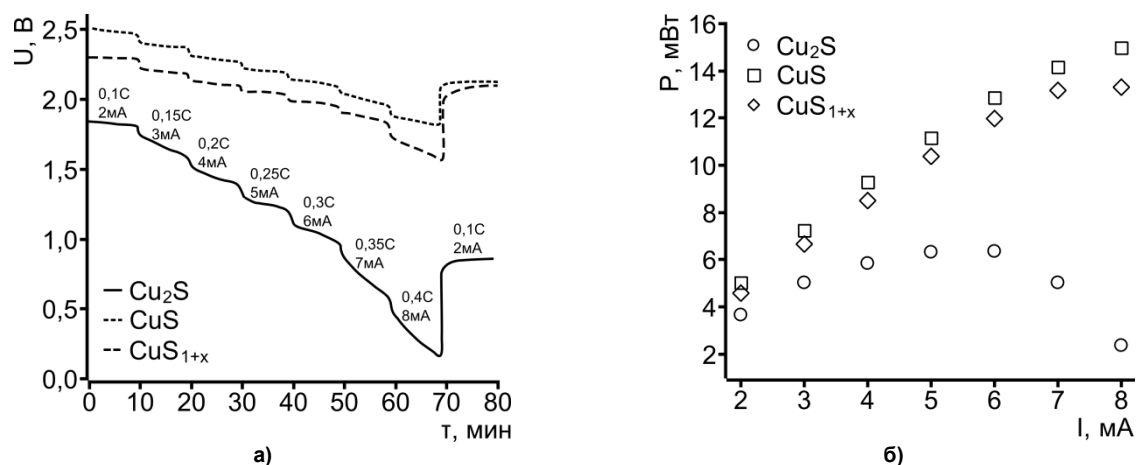


Рис. 3. Разрядные характеристики натриевых систем с катодами на основе нанопорошков сульфидов меди под различными нагрузками: а – падение напряжения ячейки с увеличением токовой нагрузки; б – изменение мощности ячейки с увеличением нагрузки

Таким образом, для ячеек с натриевым анодом лучшими ЭХП характеризуется система на основе нанодисперсного сульфида меди CuS. Рабочее напряжение ячейки с натриевым анодом в среднем на 0,4 В ниже по сравнению с литиевой системой (рис. 4а). Несмотря на то, что ионы лития легче интеркалируют в кристаллические решетки оксидных и сульфидных материалов, в ячейках с натриевым анодом активность нанодисперсного сульфида меди CuS не снижается даже при токах 0,4 С, как и в случае литиевых ячеек (рис. 4б). Связано это с тем, что не происходит формирования толстого плотного пассивирующего слоя с высоким омическим сопротивлением из переходных сульфидов и сульфида натрия на поверхности наночастиц ввиду их развитой поверхности. Таким образом, показано, что рабочие характеристики натриевых ячеек лишь незначительно уступают литиевым. В частности, емкость катодного материала нано-CuS в ячейке с литиевым анодом составляет  $470 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ , а с натриевым анодом –  $400 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ .

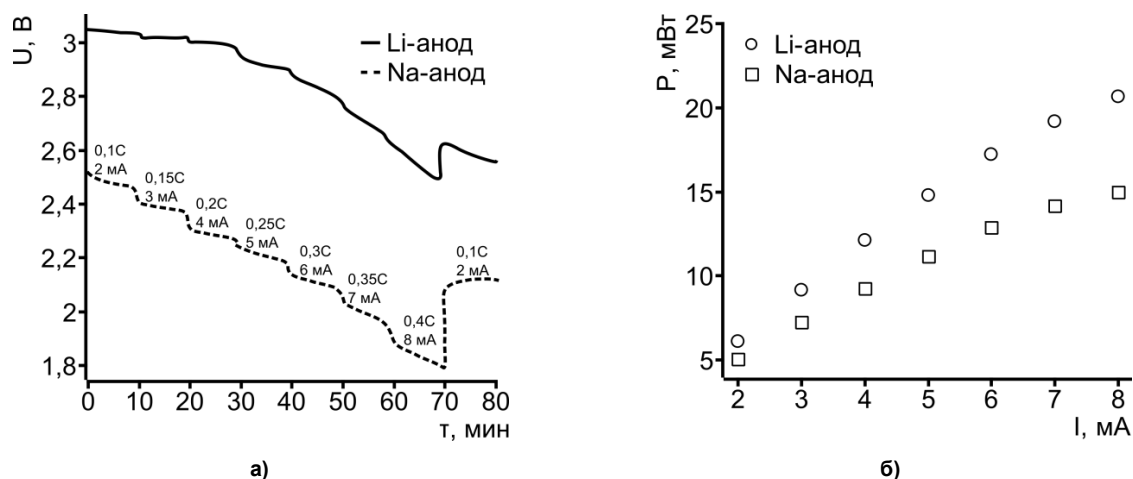


Рис. 4. Разрядные характеристики систем на основе нанодисперсного сульфида меди CuS с натриевым и литиевым анодами при различных нагрузках: а – падение напряжения ячейки с увеличением токовой нагрузки; б – изменение мощности ячейки с увеличением нагрузки

В таблице обобщены результаты обработки полученных данных: начальное напряжение гальванической ячейки, напряжение ячейки после выработки 50 % емкости, полная емкость ячейки в расчете на грамм сульфида и величина степени конверсии катодного материала S. Наивысший показатель степени конверсии S, представляющей собой отношение практической емкости катодного материала к ее теоретическому значению, достигается в системе Na | нано-CuS.

Электрохимические показатели исследованных натриевых источников тока

	Na	нано-Cu <sub>2</sub> S	Na	нано-CuS	Na	нано-CuS <sub>1+x</sub>	Na	микро-CuS
U(100 %; 0,1C), В		1,93		2,55		2,32		1,87
U(50 %; 0,1C), В		1,49		1,55		1,58		1,44
C(0,1 C), мАч·г <sup>-1</sup>		121		400		431		166
S(0,1 C), %		35,9		71,3		~70		29,6

### Заключение

В работе предложены простые одностадийные способы синтеза наночастиц сульфидов меди различного состава и морфологии: Cu<sub>2</sub>S, CuS и CuS<sub>1+x</sub>, которые, наряду с CuS с микронным размером частиц, были апробированы в качестве катодных материалов натриевых источников тока. В результате электрохимических исследований установлено, что наибольшее начальное напряжение достигается в натриевых системах на основе катодов из нанопорошка CuS, а емкость данного материала на 7 % ниже, чем сульфида с избыточным содержанием серы. Данные два сульфида могут рассматриваться как наиболее перспективные для практического применения.

Следует отметить, что использование нанодисперсного CuS по сравнению с системами на основе сульфида того же состава с микронным размером частиц приводит к увеличению ЭХП ячеек с натриевым анодом в первую очередь за счет снижения влияния образования пассивирующих слоев сульфидов переменного состава с высоким омическим сопротивлением.

### Литература/References

1. Palomares V., Serras P., Villaluenga I., Hueso K.B., Carretero-González J., Rojo T. Na-ion Batteries, Recent Advances and Present Challenges to Become Low Cost Energy Storage Systems. *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, pp. 5884–5901. DOI: 10.1039/c2ee02781j.
2. Hwang J.Y., Myung S.T., Sun Y.K. Sun Sodium-Ion Batteries: Present and Future. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, vol 46, pp. 3529–3614. DOI: 10.1039/c6cs00776g.
3. Xu X., Zhou D., Qin X., Lin K., Kang F., Li B., Shanmukaraj D., Rojo T., Armand M., Wang G. A Room-Temperature Sodium–Sulfur Battery with High Capacity and Stable Cycling Performance *Nat. Comm.*, 2018, vol. 9, no. 3870, pp. 1–12. DOI: 10.1038/s41467-018-06443-3.
4. Kumar D., Rajouria S.K., Kuhar S.B., Kanchan D.K. Progress and Prospects of Sodium-Sulfur Batteries: A Review. *Solid State Ionics*, 2017, vol. 312, pp. 8–16. DOI: 10.1016/j.ssi.2017.10.004.
5. Rami Reddy B.V., Ravikumar R., Nithya C., Gopukumar S. High Performance Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> as a Cathode Material for Rechargeable Sodium Batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 3, no. 35, pp. 18059–18063. DOI: 10.1039/x0xx00000x.
6. Zhou P., Liu X., Weng J., Wang L., Wu X., Miao, Z., Zhao J., Zhuo J., Zhuo, S. Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of O'3-Type Monoclinic NaNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, pp. 657–663. DOI: 10.1039/c8ta07842d.
7. Kitajou A., Yamaguchi J., Hara S., Okada S. Discharge/Charge Reaction Mechanism of a Pyrite-type FeS<sub>2</sub> Cathode for Sodium Secondary Batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 247, pp. 391–395. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.123.
8. Zhao W., Ci S., Hu X., Chen J., Wen Z. Highly Dispersed Ultrasmall NiS<sub>2</sub> Nanoparticles in Porous Carbon Nanofibers Anodes for Sodium Ion Batteries. *Nanoscale*, 2019, vol. 11, pp. 4688–4695. DOI: 10.1039/c9nr00160c.
9. Wei X., Li W., Shi J., Gu L., Yu Y. FeS@C on Carbon Cloth as Flexible Electrode for Both Lithium and Sodium Storage. *ACS App. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, no. 50, pp. 27804–27809. DOI: 10.1021/acsami.5b09062.
10. Li H., Wang Y., Jiang J., Zhang Y., Peng Y., Zhao J. CuS Microspheres as High-Performance Anode Material for Na-ion Batteries. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 247, pp. 851–859. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.07.018.
11. Kim N.R., Choi J., Yoon H.J., Lee M.E., Son S.U., Jin H.-J., Yun Y.S. (2017). Conversion Reaction of Copper Sulfide Based Nanohybrids for Sodium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, vol. 5, no. 11, pp. 9802–9808. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01692.

12. Kim J.S., Yu J.H., Ryu H.S., Kim K.W., Nam T.H., Ahn J.H., Wang G., Ahn H.J. The Electrochemical Properties of Sodium/Iron Sulfide Battery Using Iron Sulfide Powder Coated with Nickel. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2011, vol. 28, no. 1, pp. 107–110.
13. Chen Y., Davoisne C., Tarascon J.-M., Guéry C. Growth of Single-Crystal Copper Sulfide Thin Films Via Electrodeposition in Ionic Liquid Media for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, no. 12, pp. 5295–5299. DOI: 10.1039/c2jm16692e.
14. Jache B., Mogwitz B., Klein F., Adelhelm P. Copper Sulfides for Rechargeable Lithium Batteries: Linking Cycling Stability to Electrolyte Composition. *J. Power Sources*, 2014, vol. 247, pp. 703–711. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.136.
15. Kitajou A., Yamaguchi J., Hara S., Okada S. Discharge/Charge Reaction Mechanism of a Pyrite-type FeS<sub>2</sub> Cathode for Sodium Secondary Batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 247, pp. 391–395. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.123.
16. Lai C.H., Huang K.W., Cheng J.H., Lee C.Y., Hwang B.J., Chen L.J. Direct Growth of High-Rate Capability and High Capacity Copper Sulfide Nanowire Array Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem.*, 2010, vol. 20, no. 32, pp. 6638–6645. DOI: 10.1039/c0jm00434k.
17. Zhao L., Tao F., Quan Z., Zhou X., Yuan Y., Hu J. Bubble Template Synthesis of Copper Sulfide Hollow Spheres and Their Applications in Lithium Ion Battery. *Mater. Lett.*, 2012, vol. 68, pp. 28–31. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.09.108.
18. Sun K., Su D., Zhang Q., Bock D.C., Tong X., Su D., Marschilok A.C., Takeuchi K.J., Takeuchi E.S., Gan H. Interaction of CuS and Sulfur in Li-S Battery System. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, no. 14, pp. A2834–A2839. DOI: 10.1149/2.1631706jes.
19. Park J.Y., Kim S.J., Yim K., Dae K.S., Lee Y., Dao K. P., Park J.S., Jeong H.B., Chang J.H., Seo H.K., Ahn C.W., Yuk J.M. Pulverization Tolerance and Capacity Recovery of Copper Sulfide for High Performance Sodium Storage. *Adv. Sci.*, 2019, vol. 1900264, pp. 1–9. DOI: 10.1002/advs.201900264.
20. Zhang D., Tu J.P., Xiang J.Y., Qiao Y.Q., Xia X.H., Wang X.L., Gu C.D. Influence of Particle Size on Electrochemical Performances of Pyrite FeS<sub>2</sub> for Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, no. 27, pp. 9980–9985. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.08.119.

**Линник Дмитрий Сергеевич** – младший научный сотрудник, ассистент кафедры физической химии, Донецкий национальный университет. Украина, 283001, г. Донецк, Щорса, 17а. E-mail: linnikus\_911@mail.ru.

**Полищук Татьяна Брониславовна** – научный сотрудник, ассистент кафедры физической химии, Донецкий национальный университет. Украина, 283001, г. Донецк, Щорса, 17а. E-mail: tb\_polischuk@mail.ru.

**Глазунова Валентина Александровна** – научный сотрудник, отдел физики высоких давлений и перспективных технологий, Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина. Украина, 283114, г. Донецк, Р. Люксембург, 72. E-mail: glasunova-2007@rambler.ru.

**Жеребцов Дмитрий Анатольевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, кафедра материаловедения и физико-химии материалов, инженер НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: zherebtsov\_da@yahoo.com.

**Винник Денис Александрович** – доктор химических наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: vinnikda@susu.ru.

**Могила Татьяна Николаевна** – инженер II категории, аспирант кафедры физической химии, Донецкий национальный университет. Украина, 283001, г. Донецк, Щорса, 17а. E-mail: mr.t.95@mail.ru

**Алешкина Дарья Викторовна** – магистрант, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: dariaaleshkina1996@yandex.ru.

*Поступила в редакцию 9 сентября 2019 г.*

## SODIUM CHEMICAL SOURCES OF CURRENT WITH CATHODES BASED ON COPPER SULPHIDES

D.C. Linnik<sup>1</sup>, linnikus\_911@mail.ru

T.B. Polishchuk<sup>1</sup>, tb\_polischuk@mail.ru

V.A. Glazunova<sup>2</sup>, glasunova-2007@rambler.ru

D.A. Zhrebtssov<sup>3</sup>, zhrebtssov\_da@yahoo.com

D.A. Vinnik<sup>3</sup>, vinnikda@susu.ru

T.N. Mogila<sup>1</sup>, mr.t.95@mail.ru

D.V. Aleshkina<sup>3</sup>, dariaaleshkina1996@yandex.ru

<sup>1</sup> Donetsk National University, Donetsk, Ukraine

<sup>2</sup> Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin, Donetsk, Ukraine

<sup>3</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

In the work, cells consisting of sodium and copper sulfides with different composition, structure, and morphology of the cathode material were investigated as chemical current sources. A decrease in the characteristic particle size of CuS from 0.4–5  $\mu\text{m}$  to 10–50 nm led to an increase in the initial operating voltage from 1.87 V to 2.55 V and capacity from 166  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  to 400  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . The superstoichiometric incorporation of sulfur into nanosized copper sulfide  $\text{CuS}_{1+x}$  leads to a decrease in the initial operating voltage of the cell by 0.23 V, while the capacity increases from 400  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  to 431  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . In the case of sulfide of the  $\text{Cu}_2\text{S}$  composition, the capacity of the cell with the sodium anode is 121  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , in addition, this material, like microcrystalline copper sulfide of the CuS composition, is prone to surface passivation with sulfides of variable composition. A comparative analysis of the electrochemical parameters of sodium and lithium current sources with cathode materials based on copper sulfides of different composition and morphology is carried out.

*Keywords:* chemical current source, sodium anode, nanosized copper sulfide.

*Received 9 September 2019*

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Натриевые химические источники тока с катодами на основе сульфидов меди / Д.С. Линник, Т.Б. Полищук, В.А. Глазунова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 4. – С. 85–92. DOI: 10.14529/chem190410

### FOR CITATION

Linnik D.C., Polishchuk T.B., Glazunova V.A., Zhrebtssov D.A., Vinnik D.A., Mogila T.N., Aleshkina D.V. Sodium Chemical Sources of Current with Cathodes Based on Copper Sulphides. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 4, pp. 85–92. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190410