

ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ LixCw ЭЛЕКТРОДОВ

Попова С. С., Астафьева Е. А., Поминова Т. В., Денисов А. В.

Технологический институт - филиал Саратовского

госу дарственного технического университета,

г. Энгельс, Россия, ter@techn.renet.ru

Куюнко Н. С., Мурадян В. Е.

Институт проблем химической физики Российской Академии наук,

г. Черноголовка, Россия, muradyan@icp.ac.ru

Известно, что октаэдрические пустоты в решетке фуллерена могут вмещать достаточно большие кластеры лития. Путем электрохимического синтеза получено соединение Li_nC_{60} [1], а использование высокого давления [2] позволило синтезировать соединения с более высоким содержанием лития: $\text{Li}_{12}\text{C}_{60}$, $\text{Li}_{27}\text{C}_{60}$.

В настоящей работе исследовано влияние фуллерена C_{60} на электрохимическое поведение LixC электродов в растворе LiClO_4 1 моль/л в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана. Электроды готовили из графита марки ГСМ-1, в который вводили добавки фуллерена C_{60} в количестве от 3 до 50 % мас.; после тщательного перетира в течение 30 мин в смесь добавляли фторопласт Ф-42Л (5 % мас) в виде раствора в ацетоне и гомогенизировали в течение 2 час. Суспензию наносили на никелированную сетку из стали, сушили (15 мин) и прессовали под давлением 100 кг/см². Геометрическая площадь рабочей поверхности составляла 0,5 см². Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод с неводным раствором того же состава, который использовался для проведения электрохимического эксперимента. В качестве вспомогательного электрода использовали алюминий (99,99 %). Все измерения проведены с помощью потенциостата П-5848 в двухэлектродной стеклянной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами.

Бестоковый потенциал электродов, независимо от количества вводимой добавки C_{60} составлял $0,20 \pm 0,06$ В (по результатам 3 параллельных опытов). Электрохимическую обработку по методу катодного внедрения осуществляли в потенциостатическом режиме при потенциале $E_{\text{к}} = -3,2$ В в течение 1...3 час. и затем подвергали гальваностатическому разряду токами 0,1 и 0,5 мА.

На всех разрядных кривых потенциал - время фиксируются две задержки потенциала в области $-2,87 \dots -2,98$ В и $-1,60 \dots -1,85$ В. Первая отвечает процессу анодного растворения Li_xC_{60} электрода и выходу ионов Li^+ в раствор и, в основном, определяет время (до 300 мин. при разряде током 0,5 мА) разряда электрода. его разрядную емкость. Вторая задержка по времени составляет 15...30 мин. и связана с образованием фазы, содержащей меньшее количество лития.

Установлено, что с увеличением количества вводимой добавки C_{60} скорость внедрения лития возрастает в несколько раз вследствие уменьшения диффузионных ограничений в твердой фазе. Потенциал электрода после внедрения лития составляет $-2,95 \dots -3,0$ В. Влияние циклирования сказывается на величине бестокового потенциала только на 3-м цикле. При этом явно прослеживается влияние концентрации добавки: при увеличении количества C_{60} в составе активного материала электрода от 3 до 15 % масс. бестоковый потенциал изменяется от $-3,00 \dots -2,95$ В до $-2,65 \dots -2,75$ В, что может указывать на более быстрый разряд электродов. Однако разрядные хронопотенциограммы показали для концентрации 15 % наиболее высокое время разряда: при $I = 0,5$ мА оно составило более 3 час. Разрядная емкость электродов возрастает в 4...5 раз по сравнению с исходным Li_xC_{60} электродом.

" Литература:

1. Chabre J., Djurado D., Armand M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114, № 6. P. 764-766.
2. Menu S., Conard J., Lauginie P., Nalimova V. A. // Intern. Simp. on Intercalation Compounds 8. Vancouver, May 28- June 1. 1995. P. 25.