

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕРНОГО ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНОВОЙ САЖЕЙ, В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ LiClO_4

Попова С.С.*, Шапошникова Е.А., Куш С.Д.

Саратовский государственный технический университет

Энгельсский технологический институт

площадь Свободы, 17, г. Энгельс Саратовской области, 413100, Россия

* Тел./факс 96-35-53/84523

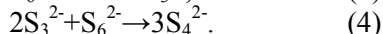
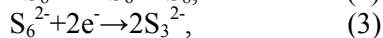
E-mail: tep@techn.renet.ru

Введение

Интерес к использованию серы в качестве катодного материала в последние годы возрос в связи с необходимостью создания литиевых аккумуляторов с высокой плотностью энергии. Система литий – сера обладает одним из наиболее высоких значений удельной энергии – 1675 (А*ч)/кг. Однако необходимо учитывать, что коэффициент использования серы в электрохимической реакции, а соответственно энергоемкость серного катода существенно зависят от природы растворителя и электролитной соли, от величины истинной поверхности электрода, ее состояния и содержания серы в составе материала катода. Кроме того, образование растворимых в неводных растворителях полисульфидов приводит к уменьшению содержания серы в катодной массе и блокировке процесса катодного восстановления серы.

Учитывая, что требования к сохраняемости энергии во вторичных источниках тока ниже, чем в первичных, можно полагать, что на основе системы литий–сера возможно создание аккумуляторов, превосходящих по своим энергетическим характеристикам литий – ионные с катодами на основе сложных оксидов переходных металлов. Хотя система литий – сера потенциально перспективна, работ по исследованию циклируемости серного катода сравнительно немного.

Электрохимическое восстановление серы представляет собой сложный многостадийный процесс, который включает, по крайней мере, две электрохимические стадии, сопровождающиеся двухэлектронным переносом (стадии 1, 3) и последующие химические реакции (2), (4):



В обоих случаях перенос заряда ((1), (3)) сопровождается химическими реакциями (2), (4).

Наличие в растворе полисульфидных ионов S_8^{2-} , S_6^{2-} и S_4^{2-} подтверждается данными абсорбционной спектроскопии.

Результаты и обсуждение

Целью настоящей работы было исследовать возможность реализации циклируемого литий-серного электрода, модифицированного фуллереновой сажой, путем катодного внедрения лития из раствора LiClO_4 в апротонном органическом растворителе в заданном потенциостатическом режиме и последующего гальваностатического разряда.

Активную массу готовили путем смешения тонкоизмельченного порошка серы с токопроводящей добавкой (фуллерен C_{60}) и связующим (водной суспензией фторопласта). Содержание серы в составе электрода меняли от 10 до 70 %, количество связующего во всех опытах составляло 10%. Компоненты сначала перетирали, затем тщательно перемешивали на магнитной мешалке в течение двух часов до получения гомогенной консистенции. Нарезали токоотводы из стальной никелированной сетки размером 0,5x10 см, выдерживали в ацетоне 2 ч, для снятия жировых загрязнений, взвешивали. Затем наносили на них активную массу, подсушивали 15 мин. на воздухе и прессовали под давлением 100 кгс/см². Полученные электроды сушили при температуре 60-70 °С до постоянного веса. Рабочая поверхность электродов составляла 1 см² при толщине 10 мкм. В качестве противоэлектрода использовали спектральный графит. Измерения потенциала производили относительно хлорсеребряного электрода сравнения. В эксперименте использовали трехэлектродную ячейку, которую перед началом работы тщательно промывали раствором соды, большим количеством бидистиллированной воды, затем пропаривали и сушили.

Непосредственно перед проведением опыта ячейку ополаскивали рабочим раствором. Все электрохимические измерения проводили при температуре 20 °С на потенциостате П-5848 с

регистрацией результатов эксперимента на самопишущем потенциометре КСП-4 при скорости протяжки диаграммной ленты 54000 мм/ч.

Катодное внедрение лития проводили в потенциостатическом режиме из неводного 1М раствора LiClO_4 в смеси ПК+ДМЭ (1:1) по объёму при потенциалах -2,8...-2,0 В в течение 1ч. Анализ потенциостатических кривых в координатах $i-l/\sqrt{t}$ позволяет определить величину $c_0\sqrt{D}$ в соответствии с уравнением

$$K = \frac{\Delta i}{\Delta \left(\frac{1}{\sqrt{t}} \right)} = zFc_{Li}^0 \frac{\sqrt{D_{Li}}}{\sqrt{\pi}}, \quad (5)$$

где c_{Li}^0 – начальная концентрация лития в электроде, моль/см³; D_{Li} – коэффициент диффузии лития, см²/с.

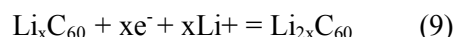
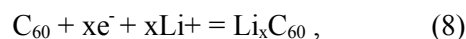
Разряд электродов проводили в гальваностатическом режиме при плотностях анодного тока от 0,01 до 0,05 мА/см². По зависимости $E-t$ находили переходное время процесса τ_n и определяли количество электричества q_τ , расходуемое при разряде электрода за время τ . Экстраполяция прямых $q_\tau - i$ на ось q , дает величину удельного заряда q_τ^0 ($i=0$), которая связана с концентрацией литиевых дефектов (C_{Li}^0) соотношением

$$C_{Li}^0 = \frac{q_\tau^0}{zF}. \quad (6)$$

Коэффициент диффузии лития определяли из тангенса угла наклона прямых $q_\tau - i$ согласно уравнению:

$$D_{Li} = \frac{l\Delta i}{3\Delta q_\tau}. \quad (7)$$

Согласно полученным данным, при катодном внедрении на серном электроде протекают два процесса: образование полисульфидов лития по механизму (1) – (4) и взаимодействие разряжающихся ионов лития с фуллереном:



При снижении содержания серы от 50 до 10 % константа внедрения $K_{в1}$ меняется мало и лежит в пределах $\sim (6\pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ А}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{1/2}$; напротив $K_{в2}$ возрастает от $\sim (6,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$ до $\sim (20,0 \pm 2,5) \cdot 10^{-3} \text{ А}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{1/2}$.

Анализ катодных i, t - кривых и анодных позволяет предположить, что первый процесс лимитируется второй стадией переноса заряда с предшествующей замедленной химической стадией твердофазной диффузии.

Выводы

Согласно, полученным данным, фуллерен C_{60} может быть использован в качестве модифицирующей добавки в серный электрод. Содержание серы и C_{60} в электроде оказывает сильное влияние на электрохимические характеристики литированного серного электрода, модифицированного фуллереном.