

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 546.34

МЕЗОПОРИСТЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНОГО АККУМУЛЯТОРА

© 2018 г. В. А. Богдановская*, О. В. Корчагин, М. Р. Тарасевич, В. Н. Андреев,
Е. А. Нижниковский, М. В. Радина, О. В. Трипачев, В. В. Емец

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

119071 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 31, корп. 4

**e-mail: bogd@elchem.ac.ru*

Поступила в редакцию 26.04.2017

Перспективными материалами для положительного электрода литий-кислородного аккумулятора (ЛКА) являются наноструктурированные углеродные материалы (УМ), структуру которых можно изменять в широких пределах. Электрохимические характеристики исследованных УМ в модельных условиях, их пористая структура, а также испытания в качестве активного материала положительного электрода в макете ЛКА показывают, что в апротонном растворителе (ДМСО) наиболее высокие зарядно-разрядные характеристики имеют нанотрубки (УНТ) и сажа Super P. Моно- и биметаллические системы, включающие Pt, Pd, Ru, синтезированные на УНТ и Super P позволяют снизить перенапряжение разряда и заряда. В присутствии каталитических систем на положительном электроде ЛКА достигается повышение эффективности преобразования энергии до 73–76.7%. Показана возможность стабильного циклирования ЛКА с положительным электродом на основе разработанных катализаторов и электролита LiClO₄/ДМСО. Впервые показана положительная роль йода (снижение напряжения заряда на ~ 0.8–1.0 В по сравнению с характеристиками ЛКА, использующего электролит без добавок) на характеристики электрода Li–O₂ элемента с высокодонорным растворителем ДМСО.

Ключевые слова: углеродные материалы, катализаторы, апротонные растворители, зарядно-разрядные кривые, литий-кислородный аккумулятор

DOI: 10.7868/S004418561803004X

ВВЕДЕНИЕ

Высокие энергетические характеристики химических источников тока (ХИТ), использующих металлический литий и кислород, обуславливают постоянный рост количества исследований, направленных на их создание. Результаты этих исследований обобщены в монографии [1], а также целом ряде обзоров [2–6], включая написанные авторами настоящей статьи [5, 6].

Теоретическое значение ЭДС пары Li–O₂ в водных растворах высоко (3.72 В в кислом электролите и 2.982 В в щелочном электролите [1]), однако разложение водного электролита и активная коррозия литиевого анода [1] сдерживают развитие ХИТ с прямым контактом анод/водный электролит. Развитие литиевых ХИТ с неводными растворителями направлено на преодоление указанных недостатков. В этом случае при сборке элемента на границе литий/неводный электролит происходит формирование стабильной границы раздела фаз SEI (solid-electrolyte interphase), препятствующей

химической коррозии лития. Во избежание попадания в систему примесей воды и CO₂ в качестве окислителя используют кислород высокой чистоты. Процессы разряда/заряда литий-кислородного аккумулятора (ЛКА) соответствуют электрохимической реакции: O₂ + 2Li ↔ Li₂O₂, при этом нерастворимый Li₂O₂ накапливается в порах положительного электрода при разряде.

Создание эффективного ЛКА на основе жидкого апротонного растворителя остается нерешенной задачей. ЛКА разрабатываются, в первую очередь, как альтернатива литий-ионным аккумуляторам (ЛИА) – наиболее распространенным источникам тока широкого применения. Теоретическая удельная энергия ЛКА в заряженном состоянии составляет 11426 Вт · ч/кг; в разряженном состоянии 3457 Вт · ч/кг в расчете на массу лития и продукта разряда (Li₂O₂). Для сопоставления – теоретическая удельная энергия системы углерод/LiCoO₂, используемой в ЛИА, составляет 387 Вт · ч/кг [5].

Основными источниками потерь напряжения при работе ЛКА являются повышенное омическое сопротивление нерастворимого пероксида лития (Li_2O_2), блокирующего поверхность электрода, и транспортное сопротивление доставки кислорода и ионов Li^+ в зону реакции. Последние два параметра зависят как от свойств используемого электролита, так и особенностей морфологии осадка Li_2O_2 , формируемого преимущественно в мезопорах (поры диаметром от 2 до 50 нм) положительного электрода. Следовательно, активный материал электрода должен обеспечивать оптимальный свободный объем пор для накопления твердого продукта реакции и снижение перенапряжения реакций сопровождающих разряд и/или заряд (термин “бифункциональный катализатор” в данной системе обозначает активный материал, ускоряющий как восстановление кислорода, так и обратный процесс).

В случае перезаряжаемой $\text{Li}-\text{O}_2$ системы этим требованиям удовлетворяют углеродные материалы различного генезиса, структуры, морфологии и свойств поверхности. Однако углеродные материалы (УМ) подвергаются интенсивной коррозии при потенциале 4.0 В. Методом масс-спектрометрии [7] показано, что в присутствии O_2 , Li_2O_2 и O_2^- , особенно при потенциалах 4.0 В и выше, УМ разрушаются с образованием Li_2CO_3 . Коррозия углеродных материалов является одной из основных причин необходимости снижения потенциала заряда. С этой целью используют различные катализаторы. Структура и материалы катода при плотности тока 0.1–0.2 А/см² видимой поверхности должны обеспечить приемлемые значения по емкости не менее 1000 мА · ч/г, поскольку согласно [4], емкость электродного материала положительного электрода литий-ионного аккумулятора составляет в среднем 200–300 мА · ч/г (лучшие характеристики до 800 мА · ч/г). При этом емкость пероксида лития, образовавшегося при разряде ЛКА, составляет 1168 мА · ч/г. Поэтому для активного материала ЛКА во многих работах в качестве базовой принята характеристика от 1000 мА · ч/г. Это означает, что при равновесном значении потенциала $E_{\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}_2} = 2.96$ В суммарное значение перенапряжения заряда/разряда не должно превышать 0.8–0.9 В. Как и в водных растворах [8], УМ без специальных добавок являются недостаточно активными катализаторами, особенно в отношении окисления Li_2O_2 . Поэтому углеродные материалы модифицируют различными металлами для повышения электрокаталитической активности [5] в отношении реакции разряда (восстановление O_2 с образованием Li_2O_2), и заряда (окисление Li_2O_2 до O_2 и Li^+). Как показано в предшествующих работах [9, 10], наиболее высокие характеристики при разряде ЛКА достигаются при использовании

мезопористых углеродных материалов – сажа Super P и углеродные нанотрубки (УНТ). При этом в присутствии ряда металлических наноразмерных катализаторов наблюдается бифункциональный эффект, соответствующий повышению характеристик разряда и заряда ЛКА.

Задачами настоящей работы являлось установление связи между структурой и электрохимическими характеристиками УМ, имеющих повышенный объем мезопор, доступных для накопления Li_2O_2 . Выяснено влияние предобработки УМ, обеспечивающей увеличение на их поверхности кислородсодержащих групп, являющихся активными центрами для связывания металлической фазы при синтезе катализатора; синтезирован ряд каталитических систем на УМ; частично оптимизирована структура и состав активного слоя положительного электрода макета ЛКА и проведены его испытания.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Структурные исследования углеродных материалов и катализаторов осуществляли в процессе их изготовления, обработки и в ходе испытаний в модельных условиях.

Порометрия

Пористую структуру материалов определяли по изотермам адсорбции паров азота. Изотермы адсорбции при температуре 77 К, получали на объемной высоковакуумной адсорбционной установке ASAP–2020 MP Micromeritics (США) в интервале относительных давлений от 10^{-6} до 0.99 объемным методом. Общую удельную поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$) определяли из изотерм адсорбции по методу, изложенному в [11]. Наружнюю (внешнюю) поверхность ($S_{\text{наружн.}}$) мезопор и соотношение мезопор и микропор рассчитывали с применением сравнительного метода по определению объема и поверхности микропор, при использовании методов расчета ВЖ (Barrett-Joyner-Halenda) и t-plot [11–13].

Рентгенофотозлектронная спектроскопия (РФЭС)

Элементный состав поверхности определяли по РФЭ спектрам, полученным на Оже-микроскопе (Вакуум Дженерайторз, Великобритания) с приставкой CLAM2. Источником монохроматического излучения служил Al-анод (200 Вт). Калибровку шкалы прибора проводили по пикам $\text{Cu}2p_{3/2} = 932.6$ эВ и $\text{Au}4f_{7/2} = 84.0$ эВ металлических образцов, предварительно очищенных ионным травлением. Положение наблюдаемых пиков стандартизовали по положению пика углерода $\text{C}1s$, с энергией 285.0 эВ. Воспроизводимость положения наблюдаемых пиков составляла ± 0.2 эВ. Для обзорного спектра энергию пропускания

анализатора устанавливали равной 100 эВ, а для определения количественного состава C1s, O1s, Co2p, N1s использовали энергию анализатора 50 эВ. После сглаживания спектров площадь под пиком вычисляли, вычитая фон, определяемый по методу [14]. Для получения количественных соотношений использовали коэффициенты чувствительности, приведенные в программе обработки спектров VG1000. Определен элементный состав поверхности УМ (ат.% С, О). Глубина определения состава поверхностного слоя составляла 10 нм.

Рентгенодифракционный анализ (РДА)

Фазовый состав катализаторов оценивали по дифрактограммам, полученным на дифрактометре EMPYREAN (CuK_α-излучение, при расчетах учитывали две длины волны – 1.5406 и 1.5444 Å с соотношением интенсивностей в дублете 2:1) в области углов 5–130° (2θ). Для всех порошкообразных образцов в области углов 10–130° (2θ) проводили уточнение методом Ритвельда по программе MR1A [15]. В качестве эталона использовали стандартный образец корунда с полушириной пиков ~0.16°. Метод позволяет по положению максимумов на дифрактограмме судить об образовании сплава или твердого раствора металлов в биметаллических катализаторах, а по ширине максимумов судить о размерах кристаллитов металлической фазы.

Атомно-эмиссионная спектроскопия

Массовое содержание металла в системе: углеродный носитель + металл определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Advantage (ThermoJarrellAsh, США).

Электрохимические методы исследования

Электрохимически активную поверхность (ЭАП) УМ и катализаторов определяли по циклическим вольтамперограммам (ЦВА), полученным в водном растворе 0.5 М H₂SO₄ при комнатной температуре в атмосфере аргона. Исследуемый образец наносили на поверхность диска в виде аликвоты “чернил”, полученных путем диспергирования 2 мг порошка в изопропиловом спирте, и сушили на воздухе. Электрод помещали в ячейку и проводили измерение ЦВА. Метод обеспечивал определение величины ЭАП как УМ, так и благородного металла в катализаторе. Подробная методика определения представлена в работе [9, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов исследования были выбраны 3 типа углеродных материалов, отличающихся по своим характеристикам: коммерческие сажи: XC72 (Vulcan) и Super P(SP) производства Johnson

Matthey Company и углеродные многостенные нанотрубки Таунит-М (“НаноТехЦентр”, Россия), в дальнейшем – УНТ-Т.

Структурные и электрохимические характеристики исследованных УНТ-Т, подвергнутых различным обработкам

Предварительно проводили обработку УНТ, обеспечивающую функционализацию поверхности за счет образования на ней кислородсодержащих групп. Использовали два способа функционализации: мягкий и жесткий. В первом случае УНТ-Т обрабатывали в растворе 1М HNO₃ или 1М NaOH при температуре 100 °С и непрерывном перемешивании в течение 1 ч. После обработки образец отмывали деионизованной водой до нейтрального значения pH и сушили в вакуумном шкафу. Второй способ (жесткая обработка) включал выдержку образца в H₂O₂ и HNO₃. Навеску нанотрубок помещали в H₂O₂ (ТУ2611-069-05807977-2006, 35–40%), при постоянном перемешивании смесь нагревали до 100 °С и выдерживали 1 ч. Затем охлаждали до комнатной температуры, сливали перекись и добавляли HNO₃ (ГОСТ 11125–84, массовая доля азотной кислоты не менее 70%). Температурную обработку при 100 °С проводили в течение 6 ч. Охлаждали, отмывали до нейтрального pH и сушили.

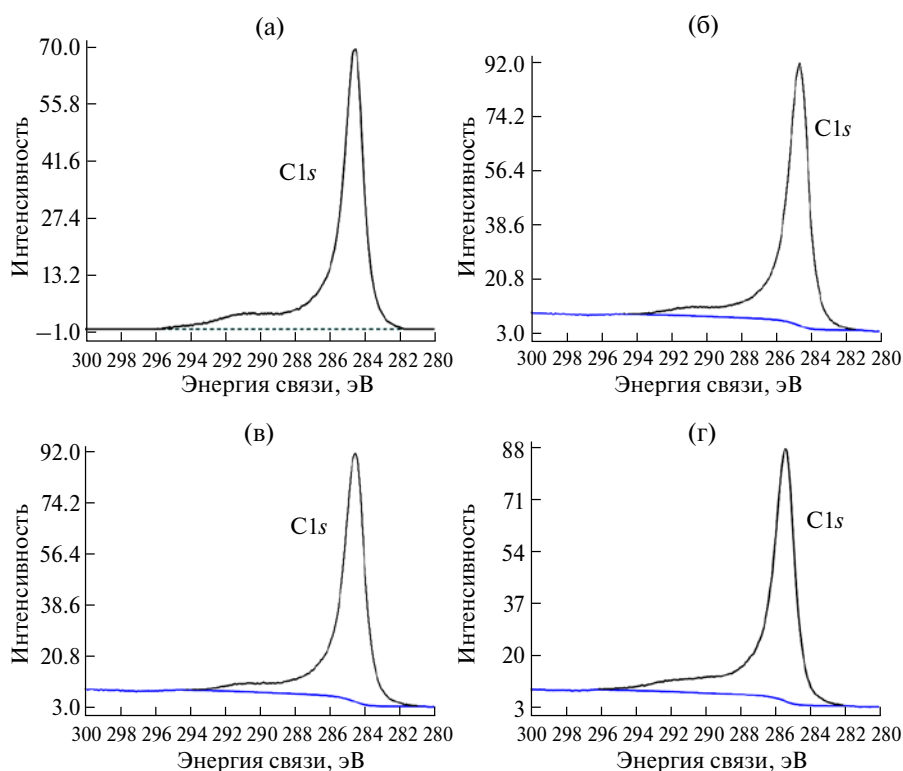
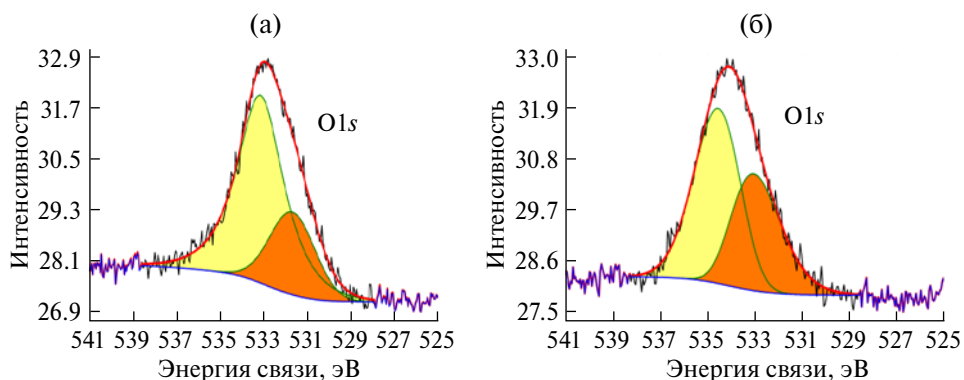
Влияние обработки УНТ-Т на состав, величину их поверхности и структуру

На поверхности нанотрубок основными элементами являются углерод и кислород. В табл. 1 по данным РФЭС представлены величины энергии связи для элементов и их атомная доля в процентах на поверхности после различных видов обработки УНТ-Т.

Как следует из представленных данных, при более жесткой обработке наблюдается смещение пика энергии связи углерода в сторону более высоких значений, и доля углерода на поверхности уменьшается. Отличительной особенностью РФЭ спектров углерода (рис. 1) является наличие затяжного, вплоть до 294–296 эВ, фона. Кислород присутствует на исходных (без обработки) УНТ-Т только в небольших количествах (табл. 1) и имеет относительно низкую величину энергии связи. В процессе обработки количество кислорода на поверхности значительно возрастает. В качестве примера на рис. 2 приведены РФЭ спектры кислорода, полученные на УНТ-Т, после мягкой обработки в кислоте и в щелочи. Как видно, кислородсодержащие группы близки по энергиям связи и отличаются только по отношению количества кислорода с разными энергиями связи электронов. На рис. 3 представлены ЦВА на УНТ-Т после мягкой обработки в кислоте и щелочи. Величины

Таблица 1. Характеристики состава поверхности на УНТ-Т (величина энергии связи (ЭС) элемента и его атомный процент на поверхности) после различной обработки (указана в скобках)

Параметр	Тип УНТ		
	УНТ-Т (без обработки)	УНТ-Т (1.0 М HNO ₃ , 100 °С), мягкая обработка	УНТ-Т(1.0 М NaOH, 100 °С)
C1s: ЭС, эВ; ат.%	284.55; 99.66	284.6; 96.99	284.7; 97.32
O1s: ЭС, эВ; ат.%	532.75; 0.34	533.15; 2.19	534.57; 1.56
O1s: ЭС, эВ; ат.%	—	531.7; 0.82	533.06; 1.12
S _{ЭАП} , м ² /г (по ΔE = 0.1–0.2В ЦВА)	225	350	340

**Рис. 1.** РФЭ спектры углерода, полученные на УНТ-Т после различной обработки (функционализации): (а) – без обработки; (б), (в) – 1.0 М HNO₃; (в) – в 1М NaOH; (г) – в H₂O₂ + концентрированная HNO₃.**Рис. 2.** РФЭ спектры кислорода O1s на УНТ-Т после обработки в HNO₃ – (а) и в NaOH – (б).

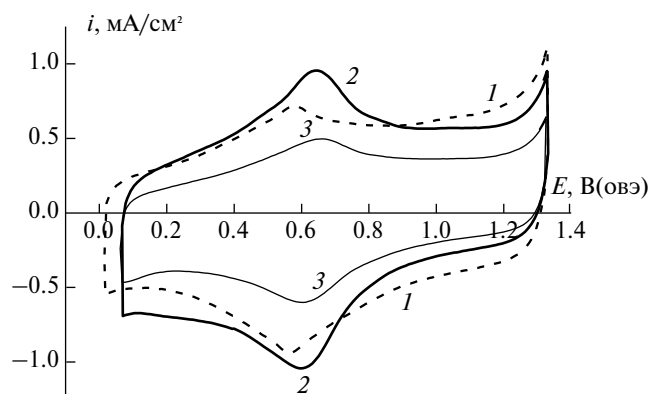


Рис. 3. ЦВА, записанные на нанотрубках, обработанных различными способами. УНТ-Т – исходные (3); УНТ-Т_{HNO₃} – (2); УНТ-Т_{NaOH} – (1).

электрохимически активной поверхности и природа кислородсодержащих групп несколько отличаются после обработки в кислоте или в щелочи. На основании полученных данных можно отметить, что функционализация приводит к увеличению на поверхности УНТ количества кислородсодержащих групп, их качественный состав зависит от типа обработки. Величина электрохимически активной поверхности тем больше, чем больше на поверхности связанного кислорода.

Важной характеристикой углеродных материалов, используемых в качестве положительного электрода в ЛКА, является пористая структура, в том числе наличие значительного объема мезопор и соответственно величины наружной поверхности. В табл. 2 представлены результаты исследований пористой структуры УНТ-Т после различных обработок. Видно, что наружная и кумулятивная величины поверхности, а также суммарный объем пор заметно больше в случае УНТ-Т, обработанных в щелочи. В связи с этим, синтез катализаторов осуществляли, как правило, на УНТ-Т, обработанных в щелочи. Следует также отметить, что обработка в щелочном растворе приводит к увеличению

электрохимически активной поверхности по сравнению с УНТ без обработки.

Обработку в щелочи использовали также для Super P при синтезе катализаторов, что обеспечивало получение наноразмерных каталитических систем.

Электрохимические и структурные характеристики моно- и биметаллических систем, синтезированных на различных УМ

Синтез моно- и биметаллических систем осуществляли на сажах и УНТ-Т, подвергнутых функционализации.

Боргидридный метод синтеза катализаторов.

В настоящее время способ восстановления металлов тетраборгидридом боргидридом натрия является наиболее распространенным в процессах синтеза каталитических систем, в том числе и при синтезе на дисперсных углеродных носителях [16]. Это объясняется относительно высокой реакционной способностью боргидрида, по сравнению с цитратом и углеводами, удобством в использовании (преимущество перед газообразным водородом и физическими методами) и невысокой токсичностью.

Боргидридным методом синтезированы моно- и биметаллические системы с массовым содержанием металлической фазы ~ 20% при использовании солей Pd, Pt или Ru. Соотношение металлов в бинарных системах составляло 1 : 1. К навеске УМ (160 мг – 80% от 200 мг) добавляли изопропиловый спирт и воду (по 10 мл) и подвергали диспергированию в ультразвуковой ванне около 1 ч. Соли PdCl₂, Ru(OH)Cl₃ или H₂PtCl₆ растворяли в воде для получения концентрации металла 0.01 г/мл. В течение 2 ч растворы солей добавляли в суспензию УМ в изопропиловом спирте при непрерывной обработке ультразвуком.

Были синтезированы следующие катализаторы: 20% Ru на Super P_{обр} и XC-72; 20% Pt на Super P_{обр}; 20%

Таблица 2. Структурные параметры УНТ-Т после обработки в кислоте и щелочи

Параметр	УНТ-Т-исходные	УНТ-Т (обр. HNO ₃)	УНТ-Т (обр. NaOH)
S(БЭТ), м ² /г	250	227.3	297.3
S(микропор), м ² /г	18	23.35	24.488
S(наружная), м ² /г	241	203.94	272.81
S(кумулятивная), м ² /г в интервале от 1.7 до 300 нм	221(А) – 278(Д)	207(А) – 240(Д)*	289(А) – 335.8(Д)
ΣV _{кум.} (ВН адсорбция), см ³ /г	2.12	2.90	4.76
ΣV _{кум.} (ВН десорбция), см ³ /г	4.07	3.05	4.56

*А – по адсорбции, Д – по десорбции

Pd на УНТ-Т_{обр}; 20% PdRu на Super P_{обр} и УНТ-Т_{обр}; 20% PtRu на Super P_{обр} и УНТ_{обр}; 20% PtPd на Super P_{обр} и УНТ-Т_{обр}. Как правило, использовали обработку в щелочи, как описано выше.

Полиольный метод синтеза. Метод заключается в восстановлении ионов Pt многоосновным спиртом (этиленгликолем) при температуре, близкой к температуре кипения. Навеску УМ после необходимой предварительной обработки измельчали, переносили в стакан, добавляли этиленгликоль и подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 1 ч. Затем суспензию УМ в этиленгликоле помещали в колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и капилляром для барботирования аргона. Колбу устанавливали в лабораторную баню, заполненную глицерином. В капельную воронку помещали раствор, содержащий $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, добавляли этиленгликоль и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, предварительно растворенный в этиленгликоле. Баню

нагревали до 130–150 °С и по каплям вводили в суспензию УМ смесь растворов хлорплатината и хлорида кобальта в этиленгликоле. Температурную обработку продолжали в течение 1.5 ч при барботировании аргоном. Полученную смесь отстаивали, промывали водой, твердый осадок отделяли на центрифуге и помещали в сушильный шкаф.

Характеристики монометаллических катализаторов. В табл. 3 и 4 представлены электрохимические и структурные характеристики металлических катализаторов, синтезированных на Super P и УНТ-Т. Для последующих исследований в неводных средах были выбраны каталитические системы с наибольшими величинами удельной поверхности, объемом мезопор и активностью в реакции восстановления кислорода.

По данным РДА, при синтезе биметаллических катализаторов обычно образуются сплавы металлов (твердые растворы). В качестве примера

Таблица 3. Пористая структура носителей и катализаторов, синтезированных на них

Параметр	Super P	Pt/Super P; 22%Pt	PtPd/Super P; 14.2%Pt	Pt/УНТ-Т; 19%Pt
$S_{\text{БЭТ}}, \text{M}^2/\text{г}$	58	60.7	39.58	(250) * 160.5
$S_{\text{нар.}}, \text{M}^2/\text{г}$	57	60.4	41.08	(241)144.8
$S_{\text{пор}}^{\text{кумуля.}}, \text{M}^2/\text{г}$ Интервал 1.7–300 нм	60 _{алс} – 62 _{дес}	55 _{алс} – 60 _{дес}	39 _{алс} – 44 _{дес}	(221–278) 154 _{алс} – 192 _{дес}
$\Sigma V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.21 _{алс} – 0.24 _{дес}	0.31 _{алс} – 0.39 _{дес}	0.25 _{алс} – 0.30 _{дес}	(2.12–4.07) 1.04 _{алс} – 1.3 _{дес}
$V_{\text{микропор}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.0002	0.00034	0.00067	0.00786
Диаметр пор, нм	18 _{алс} – 17 _{дес}	33 _{алс} – 26 _{дес}	34 _{алс} – 30 _{дес}	38 _{алс} – 30 _{дес}

* В скобках указаны характеристики УНТ-Т (носителя)

Таблица 4. Электрохимические характеристики биметаллических систем, определенные в водных растворах: S^{H} и S^{Cu} – удельная поверхность платины, рассчитанная по десорбции водорода и адатомов меди, соответственно, i (0.7 В(о.в.э)) – активность при потенциале 0.7 В (в шкале обратимого водородного электрода). 0.5 М H_2SO_4 , атмосфера – аргон, массовая активность в атмосфере O_2

Катализатор	$E_{\text{ст}}, \text{В(о.в.э)}$	$S^{\text{H}}, (S^{\text{Cu}}), \text{M}^2/\text{г}$	$i, \text{A}/\text{г}_{\text{кат.}} (0.7 \text{ В(о.в.э)})$
10Pt10Pd/Super P	0.87	55 (55)	-
10Pt10Ru/Super P	0.85	40 (40)	52
10Pt10Pd/Super P	0.92	50 (50)	-
10Pd10Ru/Super P	0.80	45	26
10Pt10Pd/УНТ	0.93	43	20
10Pt10Ru/УНТ-Т	1.0	48	80
10Pd10Ru/УНТ-Т	0.83	48	24

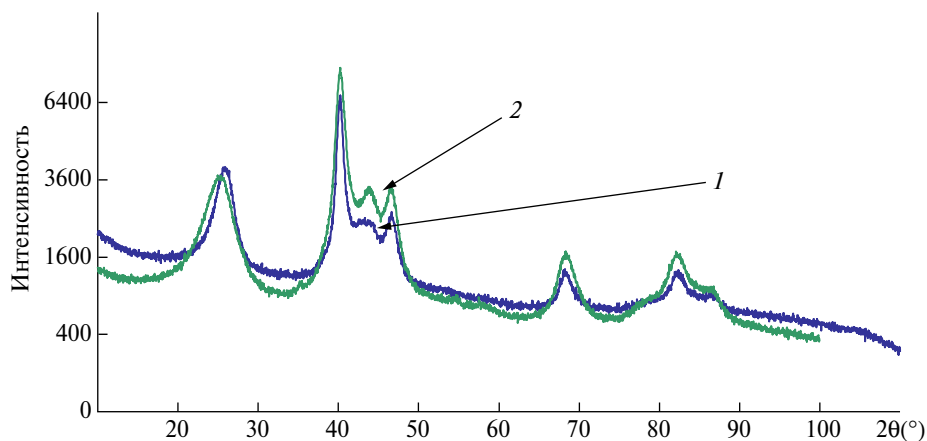


Рис. 4. Дифрактограммы для бинарных катализаторов (2) PtRu/Super P-№ 4 и (1) PtRu/УНТ-Т.

на рис. 4 представлены дифрактограммы для катализатора PtRu, синтезированного на УНТ-Т и Super P.

Наблюдается пик разупорядоченного углерода в области углов меньше 30° , сильные пики платины и небольшие, но уверенные пики рутения. Пики платины сдвинуты в сторону больших углов, т.е. меньших расстояний. Это указывает на образование твердого раствора платины с рутением. Разница между образцами, синтезированными на УНТ-Т (рис. 4, кривая 1) и Super P (рис. 4, кривая 2) выражается в том, что углерод при использовании нанотрубок более упорядоченный. В катализаторе, синтезированном на Super P, размер металлических частиц немного больше и выше количество металлического рутения. Однако частицы и в том и в другом случае наноразмерные.

Испытания различных материалов в макете элемента (Swagelok), моделирующего условия функционирования ЛКА

Особенностью условий работы положительного электрода ЛКА является низкое отношение объема электролита к поверхности электрода, при этом электролит в приэлектродном пространстве не обновляется. Это приводит к постепенному накоплению продуктов побочных процессов разложения катализатора и растворителя, что снижает электрохимические характеристики Li–O₂ системы. Определяющий вклад в потери напряжения ЛКА вносят макрокинетические факторы. К этим факторам относятся толщина и морфология активного слоя (АС), транспортные характеристики используемого электролита по ионам лития и кислороду, структура и электропроводность формируемой

на поверхности электрода пленки твердого продукта (Li₂O₂).

Оценить удельную емкость и эффективность функционирования Li–O₂ элемента позволяет его разрядно-зарядная кривая (рис. 5).

Основными характеристическими параметрами Li–O₂ элемента являются разрядная емкость ($Q_{\text{разряда}}$), отнесенная к массе углеродного материала, нанесенного на электрод ($\text{mA} \cdot \text{ч}/\text{г}_\text{C}$), среднее напряжение разряда и заряда ($U_{\text{разряда}}$ и $U_{\text{заряда}}$, соответственно), а также эффективность преобразования энергии (ϵ). Последний параметр определяется как отношение количества энергии, получаемого при разряде ($W_{\text{разряда}}$), к количеству энергии, расходуемому на заряд ($W_{\text{заряда}}$) [17]. При проведении разряда и заряда одинаковым током i в течение времени τ показатель ϵ приблизительно

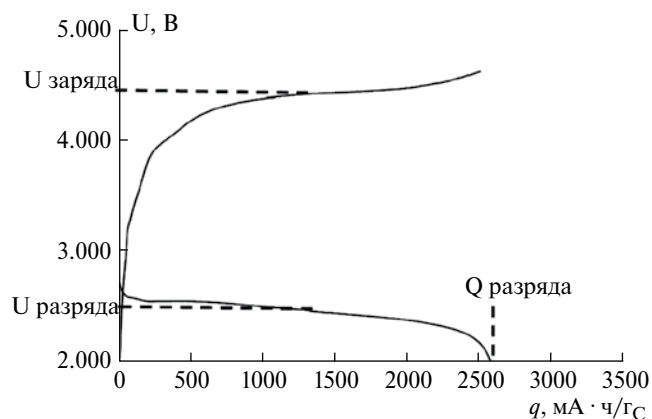


Рис. 5. Типичные разрядная и зарядная кривые ЛКА с указанием основных характеристических параметров: $Q_{\text{разряда}}$ – разрядная емкость, $U_{\text{разряда}}$ – среднее напряжение разряда, $U_{\text{заряда}}$ – среднее напряжение заряда.

соответствует отношению средних напряжений разряда и заряда:

$$\varepsilon = \frac{W_{\text{разряда}}}{W_{\text{заряда}}} \approx \frac{iU_{\text{разряда}}\tau}{iU_{\text{заряда}}\tau} = U_{\text{разряда}}/U_{\text{заряда}}$$

Повышение эффективности преобразования энергии предполагает увеличение $U_{\text{разряда}}$ и снижение $U_{\text{заряда}}$, при этом значительный вклад в потери напряжения Li–O₂ системы вносит высокое омическое сопротивление фазы Li₂O₂, обуславливающее, в первую очередь, повышенное значение $U_{\text{заряда}}$. Следует отметить, что с ростом $U_{\text{заряда}}$ также усиливается деградиационное воздействие на растворитель и материал положительного электрода. Несмотря на то, что осадок пероксида лития может характеризоваться неоднородным распределением по поверхности электрода, на основании величины удельного заряда, соответствующей осаждению монослоя Li₂O₂ на единице внешней поверхности материала (0.26 мКл/см² [18]), и величины $S_{\text{внеш}}$, можно рассчитать условное количество монослоев пероксида лития ($N(\text{Li}_2\text{O}_2)$), образовавшихся при пропускании через систему известного количества электричества. Параметр $N(\text{Li}_2\text{O}_2)$ может рассматриваться как косвенный показатель структурного катализа (увеличение разрядно-зарядных характеристик благодаря изменению морфологии пероксида лития, в частности, повышению его проницаемости для кислорода и ионов Li⁺). При расчете количества монослоев $N(\text{Li}_2\text{O}_2)$ было принято допущение, что пероксид лития осаждается на внешней (наружной) поверхности углеродного материала или углеродного носителя (в случае каталитических систем). Также предполагалось, что площадь внешней поверхности углеродного материала, доступная для формирования осадка Li₂O₂, в первом приближении мало изменяется при синтезе на поверхности УМ катализаторов с содержанием металлов ~ 20 масс. %.

Методика измерения разрядно-зарядных кривых в макете ЛКА. Для испытания активных материалов использовали ячейку типа Swagelok, моделирующую ЛКА (рис. 6). Приготовление электролита,

сборку Li–O₂ элементов и их испытания проводили в герметизированном сухом боксе в атмосфере аргона (ос.ч.). Жидкий неводный электролит готовили на основе солей LiClO₄ (batterygrade, dry, 99.99%), и диметилсульфоксида (anhydrous, ≥99.9%) производства компании Sigma-Aldrich. Сушение растворителя до содержания воды 40–60 ppm (согласно результатам титрования по методу Карла Фишера [19]) проводили с помощью цеолитовых молекулярных сит.

Для формирования АС готовили суспензию на основе исследуемого активного материала, связующего (Nafion или поливинилиденфторид (polyvinylidene fluoride (PVDF)) и растворителя. При использовании Nafion соотношение Nafion/активный материал = 0.5/1 [18], растворителем служил изопропанол. Связующее PVDF в соответствии с [20] вводили в соотношении PVDF/активный материал = 0.25/1, применяя в качестве растворителя 1-метил–2-пирролидон. Суспензию наносили при помощи кисти на подложку, после чего подложку с АС переносили в вакуумный шкаф и сушили при температуре 100 °С в течение не менее 12 ч. При использовании в качестве подложки тонкого сепаратора Celgard 2500 для сохранения механической прочности АС после высушивания на воздухе образец прессовали давлением 80 кг/см².

При сборке ячейки Li–O₂ элемента на поверхность литиевого анода, прижатого к стальной пластине, наливали 20–30 мкл электролита. Сверху помещали сепаратор (Celgard 2500 (неэлектропроводная пленка на основе полипропилена толщиной 25 мкм) или фильтровальная бумага, пропитанная электролитом), а также положительный электрод и контактную сетку из стали или никеля.

Применение иономера Nafion требовало предварительной выдержки положительного электрода в электролите в течение 5–6 ч для перевода Nafion из H⁺- в Li⁺-форму. Собранную ячейку продували кислородом критической чистоты и выдерживали в течение не менее 30 мин. В этих условиях происходило смачивание пор положительного электрода,

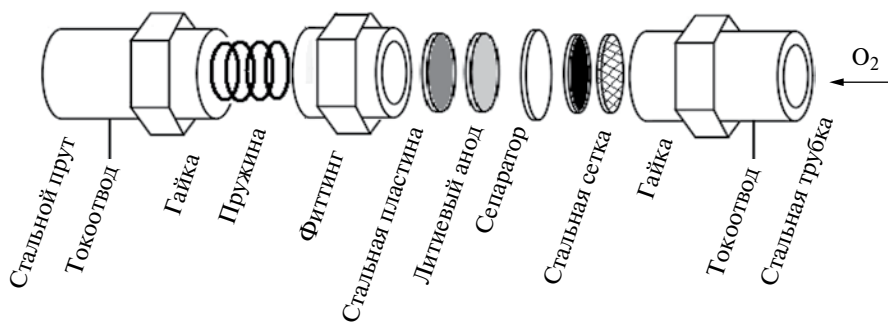


Рис. 6. Схема ячейки типа Swagelok для испытаний Li–O₂ элемента.

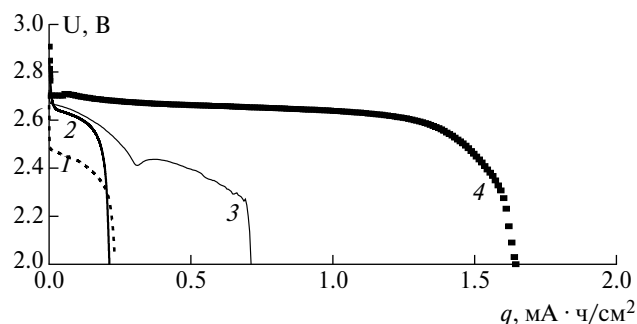


Рис. 7. Разрядные кривые для Li–O₂ элементов с положительными электродами различной структуры: 1 – подложка – Celgard 2500, связующее – Nafion, активный материал – Super P (0.6 мг/см²); 2 – подложка – TGP-H-60, связующее – PVDF, активный материал – Super P (0.6 мг/см²); 3 – подложка – ГДС 24DC; 4 – подложка – ГДС 24DC, связующее – PVDF, активный материал – Super P (0.6 мг/см²); электролит – 1M LiClO₄/DMCO, плотность тока ~ 0.160 mA/см².

а также формирование на литии, контактирующем с неводным электролитом, стабильной границы раздела фаз, с образованием поверхностной пленки SEI, предотвращающей дальнейшую коррозию металла.

Разряд и заряд Li–O₂ источника тока проводили в гальваностатическом режиме при одинаковых величинах тока разряда и заряда. Для сопоставления характеристик различных активных материалов проводили однократный разряд ЛКА до напряжения 2.0 В с последующим зарядом. Лучшие из материалов были выбраны для проведения циклических испытаний ЛКА, которые включали регистрацию серии последовательных разрядно-зарядных кривых. Глубина разряда при циклировании для каждого цикла составляла от 10 до 20% от максимального $Q_{\text{разряда}}$, достигаемого при разряде до 2.0 В.

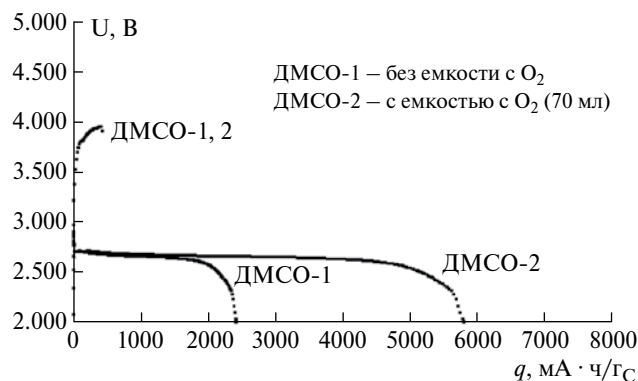


Рис. 8. Кривые разряда и заряда ЛКА с положительными электродами на основе сажи Super P, измеренные в различных условиях. 1M LiClO₄/DMCO, 210 mA/Гс.

Выбор материалов для формирования ЛКА. Активный слой (АС) положительного электрода перезаряжаемого Li–O₂ элемента с жидким неводным электролитом должен обладать развитой мезопористой структурой для накопления твердого продукта восстановления кислорода (Li₂O₂), высокой электронной проводимостью, а также обеспечивать минимальное сопротивление переноса ионов лития и кислорода в зону реакции. Комплекующие материалы для формирования ЛКА были выбраны на основании анализа результатов работ [18, 20, 21]. Гидрофобный сепаратор типа Celgard 2500; углеродная бумага TGP-H-60 без гидрофобизирующего слоя, толщиной 190 мкм; газодиффузионный слой (ГДС) марки 24DC (Sigracet®), представляющий углеродную бумагу с нанесенным гидрофобным слоем на основе сажи, содержащем 20% фторопласта (суммарная толщина ГДС 220 мкм).

Выбор связующего для АС был сделан на основании разрядных кривых для Li–O₂ элементов с положительным электродом различной структуры, измеренных при одинаковой плотности тока из расчета на единицу геометрической поверхности и массу активного материала (рис. 7). Как видно, наиболее высокой разрядной емкостью характеризуется АС с PVDF, нанесенным на ГДС 24DC. По-видимому, в этом случае достигается оптимальное распределение активного материала на поверхности электрода с сохранением наибольшего количества пор, доступных для накопления твердого продукта реакции. Кроме того, гидрофобный слой ГДС вносит дополнительный вклад в регистрируемую емкость (рис. 7, кривая 3).

На основании полученных результатов, в дальнейшей работе при формировании электродов использовали в качестве связующего PVDF и подложку ГДС 24DC. Загрузка активного материала составляла в среднем 0.5–0.8 мг/см², при расчете емкости учитывали количество нанесенного материала.

Влияние конструкции макета ЛКА на разрядные характеристики. Объем стандартной ячейки (рис. 6), включая систему подачи газа, составляет ~ 10 мл, что при протекании двухэлектронной реакции и количестве активного материала на электроде 1 мг достаточно для разряда элемента до емкости ~ 24000 mA·ч/Гс. С другой стороны, в процессе разряда происходит снижение парциального давления кислорода, что может негативно влиять на разрядные характеристики. Для нивелирования этого эффекта к элементу был присоединен дополнительный резервуар с кислородом, объемом 65–70 мл. Результатом такой модификации стало более чем двукратное увеличение разрядной емкости элемента (рис. 8). Исходя из этого, дальнейшие

эксперименты проводили с использованием кислородного резервуара.

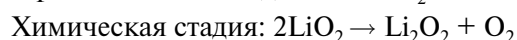
Методика определения влияния электролита и различных добавок на характеристики ЛКА. Влияние состава электролита на характеристики ЛКА обусловлено различными свойствами растворителей, используемых в ЛКА, в отношении транспорта кислорода, а также влиянием природы растворителя на структуру и морфологию твердого продукта восстановления кислорода (Li_2O_2). Структура осадка пероксида лития во многом определяется термодинамикой взаимодействия промежуточного продукта восстановления кислорода (супероксида) с неводным растворителем. Солюбилизация LiO_2 при использовании растворителей с высоким донорным числом (donor number (DN)) (в частности, ДМСО) приводит к образованию тороидальных кластеров Li_2O_2 с сохранением значительной доли свободной поверхности электрода, что облегчает процесс заряда.

В растворителях с низким донорным числом (например, глимы) промежуточный продукт (супероксид лития) образуется преимущественно в адсорбированном состоянии. Это обуславливает образование мелкокристаллического осадка Li_2O_2 с высокой плотностью, что может повысить перенапряжение при заряде [22].

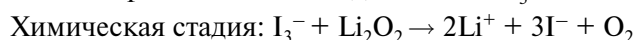
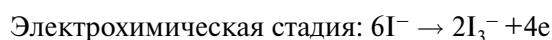
Согласно данным [20, 22], при использовании низкодонорных растворителей существенно снизить напряжение заряда ($U_{\text{заряда}}$) позволяет применение редокс-активных молекул (редокс-медиаторы), которые окисляются на электронно доступных участках электрода и затем восстанавливаются в результате химической реакции с пероксидом лития. Одним из наиболее эффективных редокс-медиаторов является пара I_3^-/I^- . При этом повышенная концентрация медиатора ($\geq 0.05 \text{ M}$ [22]) может приводить к изменению механизма восстановления кислорода – образованию

продуктов четырехэлектронной реакции – без снижения обратимости системы. По мнению авторов, схема реакций на положительном электроде в присутствии пары I_3^-/I^- может быть представлена рядом последовательных стадий при $\text{C}(\text{I}^-) \geq 0.05 \text{ M}$, что не противоречит пути реакции, предполагаемому в работах [20, 22]:

Разряд:



Заряд:



В настоящей работе впервые исследовано влияние добавки йода в высокодонорный растворитель (ДМСО). В рабочий электролит вводили элементарный йод в концентрации 0.1 М либо 0.05–0.5 М LiI с последующей регистрацией разрядно-зарядных кривых ЛКА. На основании сопоставления кривых, измеренных в отсутствие и в присутствии йода, оценивали влияние редокс-медиатора.

Результаты испытаний макетов ЛКА

Характеристики ЛКА с положительным электродом на основе индивидуальных УМ. В табл. 5 представлены обобщенные характеристики ЛКА, полученные при использовании УМ в составе положительного электрода с электролитом 1М $\text{LiClO}_4/\text{ДМСО}$. Как видно, среди исходных УМ наиболее высокую разрядную емкость обеспечивает материал с наибольшим средним диаметром пор – Super P. Для этого материала, а также для нанотрубок было исследовано влияние предобработки образцов на их функциональные характеристики в составе ЛКА. Можно отметить,

Таблица 5. Характеристики $\text{Li}-\text{O}_2$ элемента с положительным электродом на основе различных УМ. 1М $\text{LiClO}_4/\text{ДМСО}$, плотность тока разряда/заряда 210 мА/Г_С. Обозначения: УНТ-Т_{NaOH}, УНТ-Т_{HNO3 (M)} и УНТ-Т_{HNO3 (Ж)} – образцы УНТ-Т, подвергнутые щелочной обработке, мягкой и жесткой кислотной обработке, соответственно

Активный материал	Q _{разряда}		U _{разряда} , В	U _{заряда} , В	ε, %	N _{Li₂O₂}
	мА · ч/Г _С (мг/см ²)	мА · ч				
Super P	5800 (0.76)	5	2.656	3.942	67.4	140.9
Super P _{NaOH}	6930 (0.75)	6	2.700	3.944	68.5	168.4
XC-72	5200 (0.68)	4	2.625	3.955	67.1	48.0
УНТ-Т	4950 (0.72)	4	2.693	4.022	67.0	32.6
УНТ-Т _{NaOH}	8110 (0.76)	7	2.740	3.771	72.7	41.0
УНТ-Т _{HNO3 (M)}	6457 (0.82)	6	2.720	4.050	67.1	48.9
УНТ-Т _{HNO3 (Ж)}	3760 (0.71)	3	2.695	4.070	66.2	–

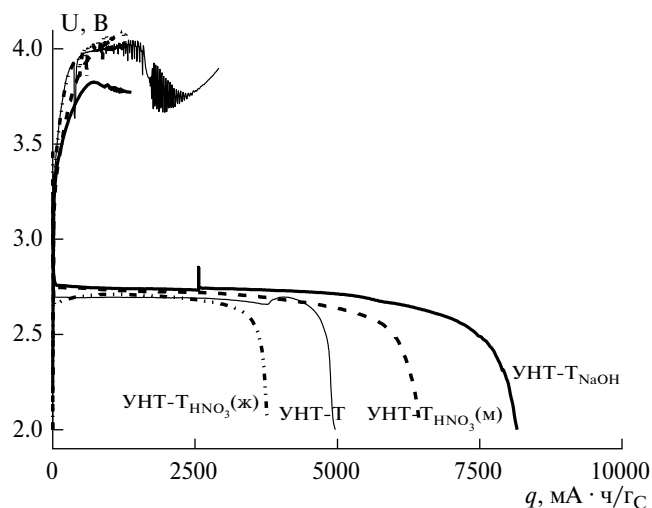


Рис. 9. Кривые разряда и заряда Li–O₂ элемента на основе образцов УНТ-Т с различными способами предобработки. 1М LiClO₄/DMCO, зарядно-разрядная плотность тока 210 мА/г_С.

что влияние щелочной и кислотной предобработки в большинстве случаев выражается в заметном увеличении разрядной емкости (рис. 9, табл. 5). Для УНТ-Т_{NaOH} также имеет место некоторое повышение эффективности преобразования энергии по сравнению с необработанным образцом (72.7 против 67.0%). Это повышение обусловлено преимущественно увеличением $U_{\text{разряда}}$. Полученные результаты соответствуют данным БЭТ, согласно которым при переходе от исходного образца УНТ-Т к УНТ-Т_{NaOH} увеличиваются внешняя поверхность углеродного материала и объем пор, доступных для накопления Li₂O₂. Наибольшим количеством монослоев пероксида лития,

осажденных при разряде, характеризуются образцы Super P и Super P_{NaOH}, уступающие образцам УНТ-Т по объему и диаметру мезопор. Эти данные можно объяснить значительно меньшей толщиной активных слоев на основе Super P по сравнению с АС, содержащими УНТ-Т (в среднем, 25 и 100 мкм на 1мг_С/см², соответственно). Таким образом, в случае Super P большая часть углеродного материала на электроде может быть доступна для накопления Li₂O₂, поскольку толщина его слоя в четыре раза меньше, чем в случае УНТ-Т.

Для образца УНТ-Т_{HNO₃} наблюдалось стабильное циклирование в течение 20 циклов до емкости 1000 мА·ч/г_С (рис. 10). При этом, благодаря использованию добавки йода, максимальное напряжение заряда не превышало 3.8 В при среднем $U_{\text{заряда}} < 3.6$ В. Можно отметить, что при низкой концентрации йодида верхняя граница напряжения заряда соответствует 3.75 В. При увеличении концентрации LiI до 0.5 М напряжение заряда снижается до 3.50–3.60 В наряду с ростом напряжения разряда. Продолжительность работы ЛКА с УНТ-Т_{NaOH} при использовании различных источников йода составляет 160–170 ч. Полученные результаты показывают возможность повышения энергетической эффективности устройства путем добавления медиатора даже в высокодонорный электролит, где при формировании осадка Li₂O₂ сохраняется значительная доля свободной поверхности электрода.

Основными причинами улучшения характеристик УМ после обработки являются увеличение концентрации кислородсодержащих групп на поверхности (в соответствии с данными РФЭС),

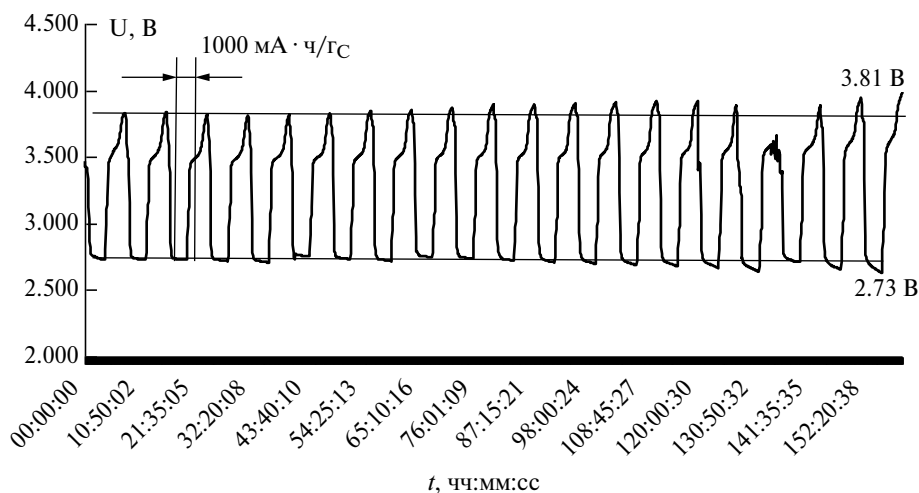


Рис. 10. Циклирование Li–O₂ элемента с положительным электродом на основе УНТ-Т_{HNO₃}(М). 1М LiClO₄/DMCO + 0.1 I₂, зарядно-разрядная плотность тока 210 мА/г_С, 20 циклов.

а также рост величины удельной поверхности (табл. 2).

На основании результатов испытаний индивидуальных УМ, наиболее перспективными носителями для катализаторов являются Super P и УНТ-Т, подвергнутые щелочной предобработке.

Испытания катализаторов в составе положительного электрода ЛКА. Как следует из данных, представленных на рис. 11, 12, использование монометаллических катализаторов обеспечивает возрастание эффективности преобразования энергии по сравнению с характеристиками носителей. В случае системы Pt/УНТ также наблюдается заметное

увеличение разрядной емкости. Осцилляции напряжения при проведении заряда (рис. 11, 12) могут быть связаны с протеканием побочных процессов, например, с окислением компонентов катализатора или с разложения растворителя в присутствии катализатора.

Для систем 20Pd/ХС-72 и 20Pt/УНТ-Т было достигнуто стабильное циклирование (10 и 20 циклов) до разрядной емкости 500 и 1000 $\text{mA} \cdot \text{ч}/\text{г}_\text{C}$, соответственно (рис. 13, 14). С другой стороны, в каждом случае наблюдалось высокое значение $U_{\text{заряда}} - 4.3-4.5 \text{ В}$, что значительно выше значений $U_{\text{заряда}}$, регистрируемых при измерении

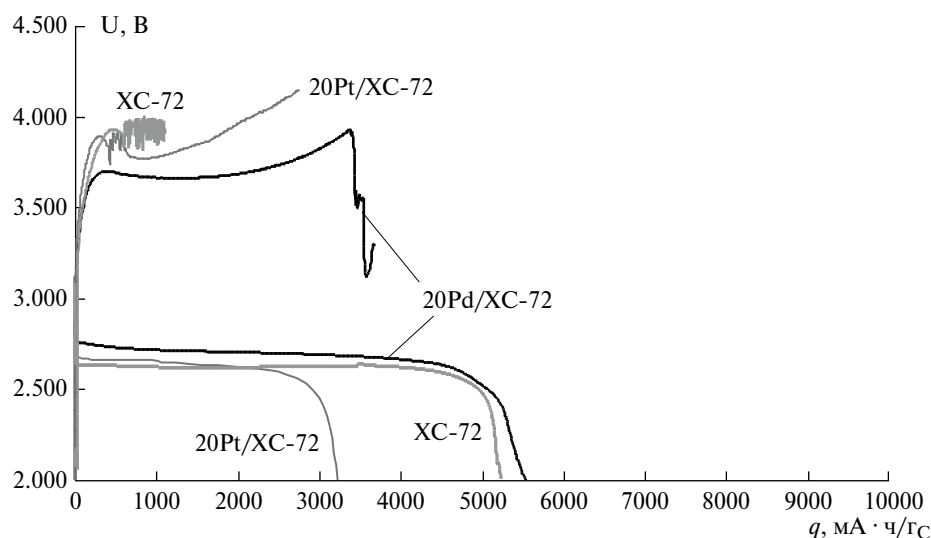


Рис. 11. Кривые разряда и заряда Li–O₂ элемента на основе различных катализаторов. 1M LiClO₄/DMCO, зарядно-разрядная плотность тока 210 $\text{mA}/\text{г}_\text{C}$.

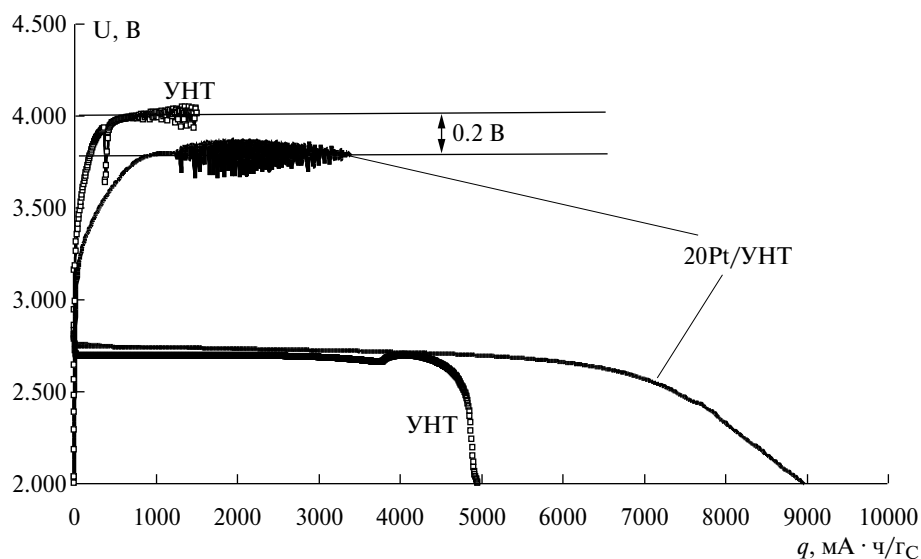


Рис. 12. Кривые разряда и заряда Li–O₂ элемента на основе катализатора 20Pt/УНТ-Т и исходного носителя. 1M LiClO₄/DMCO, зарядно-разрядная плотность тока 210 $\text{mA}/\text{г}_\text{C}$.

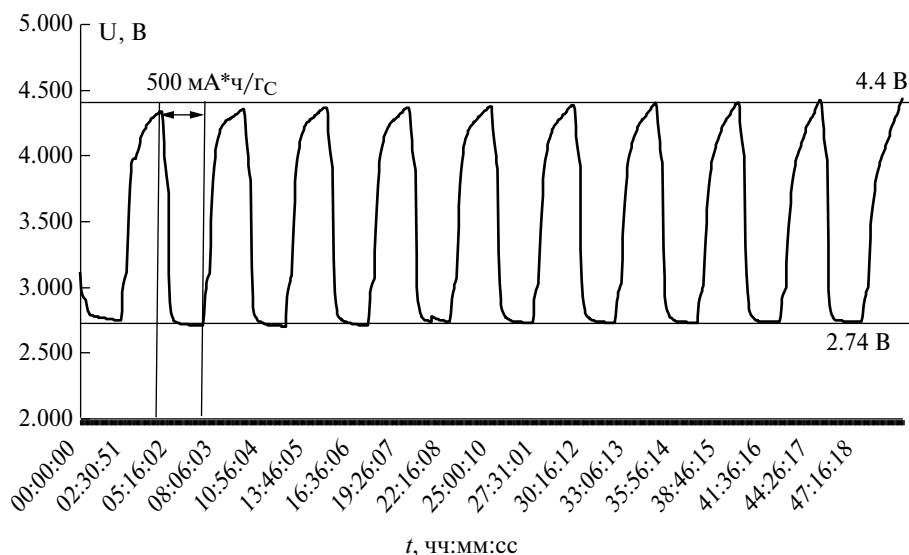


Рис. 13. Циклирование Li–O₂ элемента с положительным электродом на основе катализатора 20Pd/XC-72. 1M LiClO₄/DMCO, зарядно-разрядная плотность тока 210 мА/Г_С, 10 циклов.

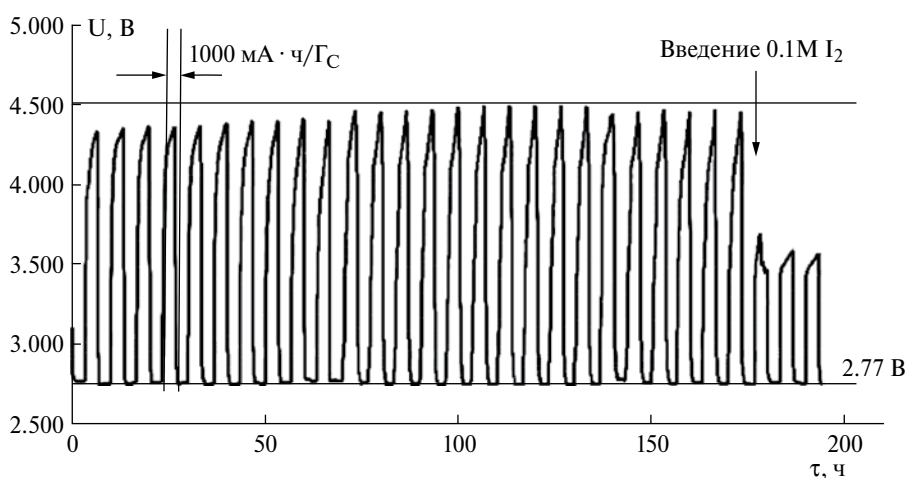


Рис. 14. Циклирование Li–O₂ элемента с положительным электродом на основе катализатора 20Pt/УНТ. 1M LiClO₄/DMCO, зарядно-разрядная плотность тока 300 мА/Г_С, 30 циклов.

одиночных разрядно-зарядных кривых до напряжения 2 В. Можно предположить, что в последнем случае более низкое $U_{\text{заряда}}$ определяется процессом окисления Li₂O₂, сформированного при напряжениях, близких к 2 В. Это частицы, осажденные на поверхности кластеров Li₂O₂, сформированных в начальной области разряда. Последние окисляются с большим перенапряжением – в случае измерения кривой разряда до 2.0 В, область их окисления соответствует росту напряжения после средней области кривой заряда. При циклировании с глубиной до 10–20% $Q_{\text{разряда}}$ процесс окисления этих кластеров определяет высокое $U_{\text{заряда}}$. Как показано на рис. 14, введение йода в этом случае позволяет

значительно снизить $U_{\text{заряда}}$ и при использовании высокодонорного растворителя. При этом энергетическая эффективность функционирования устройства возрастает до 80%, а количество циклов достигает 30.

Как было показано в работе [9] при исследовании кинетики кислородной реакции в неводной среде в модельных условиях, бинарные системы PtRu и PdRu, сформированные на саже XC-72, обладают преимуществами перед исходным носителем и катализаторами на основе индивидуальных металлов. В случае дискового электрода с тонким слоем катализатора (100–150 мкг/см²) наблюдалась высокая активность бинарных систем как

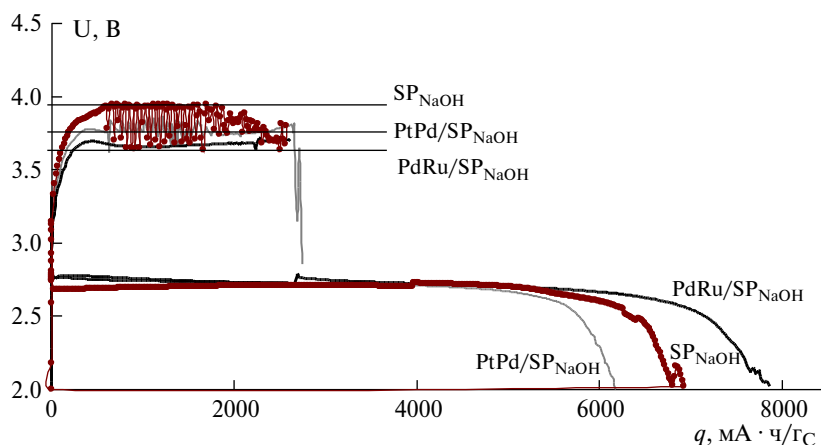


Рис. 15. Кривые разряда и заряда Li–O₂ элемента на основе бинарных катализаторов, сформированных на саже Super P_{NaOH} (SP_{NaOH}). 1M LiClO₄/DMCO, зарядно-разрядная плотность тока 210 mA/г_C.

в реакции восстановления кислорода, так и в процессе его регенерации. С другой стороны, исходя из данных, полученных в настоящей работе, при синтезе катализатора на УНТ-Т наблюдается заметное повышение характеристик ЛКА (увеличение разрядной емкости и снижение напряжения заряда) по сравнению с характеристиками ЛКА на основе исходных УНТ-Т (рис. 12). Эти результаты позволяют рассматривать синтез бинарных катализаторов на мезопористых углеродных материалах как перспективный подход к созданию материалов для положительного электрода ЛКА.

На рис. 15, 16 представлены разрядно-зарядные кривые, характеризующие испытания ЛКА на основе различных бинарных катализаторов, сформированных на мезопористых материалах – Super P и УНТ-Т, подвергнутых щелочной предобработке. Можно отметить, что для систем состава PdRu/С достигаются наиболее высокие значения разрядной емкости, которые, однако, остаются близки к аналогичным параметрам для соответствующих носителей. При этом в присутствии катализатора

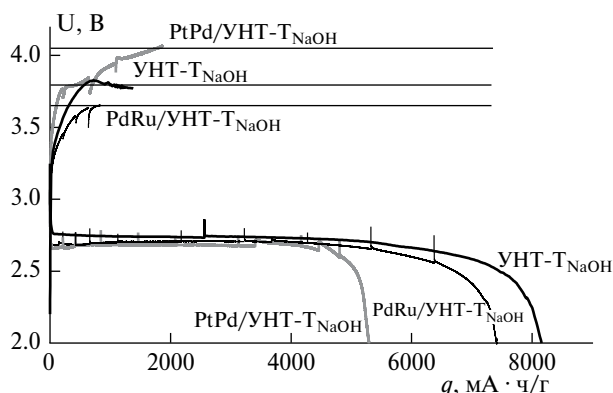


Рис. 16. Кривые разряда и заряда Li–O₂ элемента на основе бинарных катализаторов, сформированных на УНТ-Т_{NaOH}. 1M LiClO₄/DMCO, зарядно-разрядная плотность тока 210 mA/г_C.

наблюдается снижение величины U_{заряда} по сравнению с характеристикой исходного носителя.

Обобщенные характеристики ЛКА, полученные при испытаниях различных каталитических систем в составе положительного электрода с электролитом

Таблица 6. Характеристики Li–O₂ элемента с положительным электродом на основе катализаторов. 1M LiClO₄/DMCO, плотность тока разряда/заряда 210 mA/г_C. Количество материала (из расчета на массу носителя) – 0.5–0.8 мг_C/см². Содержание металлов во всех образцах составляет ~ 20 мас.%

Катализатор	Q _{разряда}		U _{разряда} , В	U _{заряда} , В	ε, %	N _{Li₂O₂}
	МА · ч/Гс	А · ч				
Pd/XC-72	5500	0.004	2.695	3.721	72.4	50.8
Pt/УНТ-Т	9000	0.005	2.727	3.783	72.1	59.4
PtPd/Super P _{NaOH}	6160	0.005	2.727	3.759	72.5	149.7
PtPd/УНТ-Т _{NaOH}	5290	0.004	2.684	4.061	66.2	26.7
PdRu/УНТ-Т _{NaOH}	7410	0.006	2.707	3.668	73.8	37.6
PdRu/Super P _{NaOH}	7854	0.006	2.724	3.657	74.5	190.8
PtRu/УНТ-Т _{NaOH}	6850	0.005	2.725	3.891	70.0	33.7

1M LiClO₄/DMCO, представлены в табл. 6. Основным эффектом нанесения катализаторов является снижение $U_{\text{заряда}}$ по сравнению с характеристикой исходного носителя. В случае систем PdRu/Super P и Pt/УНТ-Т также можно отметить увеличение $U_{\text{разряда}}$. По совокупности характеристик: разрядной емкости, $U_{\text{разряда}}$ и $U_{\text{заряда}}$, а также эффективности преобразования энергии определенное преимущество имеют системы Pt/УНТ-Т и PdRu, сформированные на Super P_{NaOH} и УНТ-Т_{NaOH}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили установить ряд факторов, влияющих на зарядно/разрядную емкость положительного электрода Li–O₂ элемента с мезопористыми материалами (Super P и УНТ-Т). Показана положительная роль функционализации в кислоте и щелочи. Установлено, что на характеристики положительного электрода влияет не только пористая структура, но и плотность, которые определяют толщину электрода. Лучшие характеристики достигнуты для образца УНТ-Т_{NaOH}: величина разрядной емкости составила 0.007А · ч при эффективности преобразования энергии 72.7%. Показано, что разрядная емкость мезопористых систем может быть существенно увеличена при дополнительной подаче кислорода.

Определены пределы положительного влияния на напряжение заряда металлической компоненты нанодисперсных катализаторов: Pt/УНТ и PtPd/Super P.

Впервые показана положительная роль йода (снижение напряжения заряда на ~ 0.8–1.0 В по сравнению с характеристиками ЛКА, использующего электролит без добавок) на характеристики электрода Li–O₂ элемента с высокодонорным растворителем ДМСО.

В присутствии каталитических систем на положительном электроде ЛКА достигается повышение эффективности преобразования энергии до 73–76.7%. Показана возможность стабильного циклирования ЛКА с положительным электродом на основе разработанных катализаторов и электролита LiClO₄/DMCO при емкости 1000 А · ч/кг_С в течение не менее 30-ти циклов. При циклировании ЛКА с катализатором Pt/УНТ-Т в среде (ДМСО) добавление соединений йода в электролит в концентрации ~ 0.1 М позволило дополнительно снизить напряжение заряда.

Результаты проведенных исследований создают основу для дальнейшего развития мезопористых активных материалов с бифункциональными свойствами для положительного электрода ЛКА.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ, Грант № 16-03-00378 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Lithium-Air Battery: Fundamentals / Eds. Imanishi N., Luntz A.C., Bruce P.G. / Springer New York, 2014. 318 p.
2. Balaish M., Kraytsberg A., Ein-Eli Y. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 2801.
3. Franco A.A., Xue K.-H. // ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2013. V. 2. № 10. P. M3084.
4. Christensen J., Albertus P., Sanchez-Carrera R.S. et al. // J. Electrochem. Soc. 2012. V. 159. P. R1.
5. Тарасевич М.Р., Андреев В.Н., Корчагин О.В., Трипачев О.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. С. 3.
6. Трипачев О.В., Корчагин О.В., Богдановская В.А., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 5. С. 514.
7. McCloskey B.D., Bethune D.S., Shelby R.M. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2012. V. 3. P. 3043.
8. Tarasevich M.R., Sadkowsky A., Yeager E. Comprehensive Treatise of Electrochemistry. 1983. Plenum Press, New York. Chapter 6. P. 301–398.
9. Трипачев О.В., Корчагин О.В., Богдановская В.А., Тарасевич М.Р. // Электрохимия. 2016. Т. 52. С. 514.
10. Корчагин О.В., Тарасевич М.Р., Трипачев О.В., Богдановская В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. С. 345.
11. Gregg S., Sing K. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир. 306 с. [Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Specific Area, Porosity. Academic Press. 1982. 306 с.]
12. Dubinin M.M. Chemistry and Physics of Carbon. Marcel Dekker. N.Y. 1966.
13. Волощук А.М., Дубинин М.М., Московская Т.А., Ивахнюк Г.К., Федоров Н.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 2. С. 277.
14. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под ред. Д. Бригса и М.П. Сиха. М.: Мир, 1987. С. 600. [Briggs D., Siih M. Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. – Chichester. 1983.]
15. Zloказов V.B., Chernyshev V.V. // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 447.
16. Leontyev I.N., Chernyshov D.Yu., Guterman V.E., Pakhomova E.V., Guterman A.V. // Applied Catalysis A: General. 2009. V. 357. P. 1–4.
17. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М: Энергоатомиздат, С. 195.
18. Meini St., Piana M., Beyer H., Schwammlein J., Gasteiger H.A. // J. Electrochem. Soc. 2012. V. 159. P. 2135.
19. Стандартный метод определения содержания воды в органических жидкостях с помощью кулонометрического титрования по методу Карла Фишера. <http://www.astm.org/Standards/E1064-RUS.htm>
20. Kwak W.-J., Hirshberg D., Sharon D. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 8855.
21. Kang S.J., Mori T., Suk J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 9970.
22. Liu T., Leskes M., Yu W. et al. // Science. 2015. V. 350. P. 530.