

Конференция кафедры электрохимии

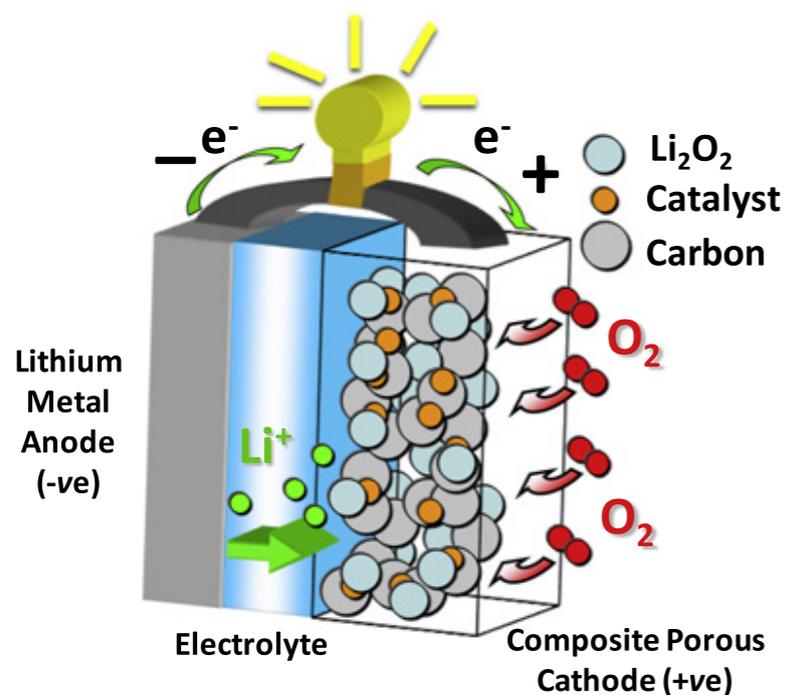
# **Спектромикроскопические исследования электровосстановления кислорода на графеновых электродах**

Белова Алина Игоревна

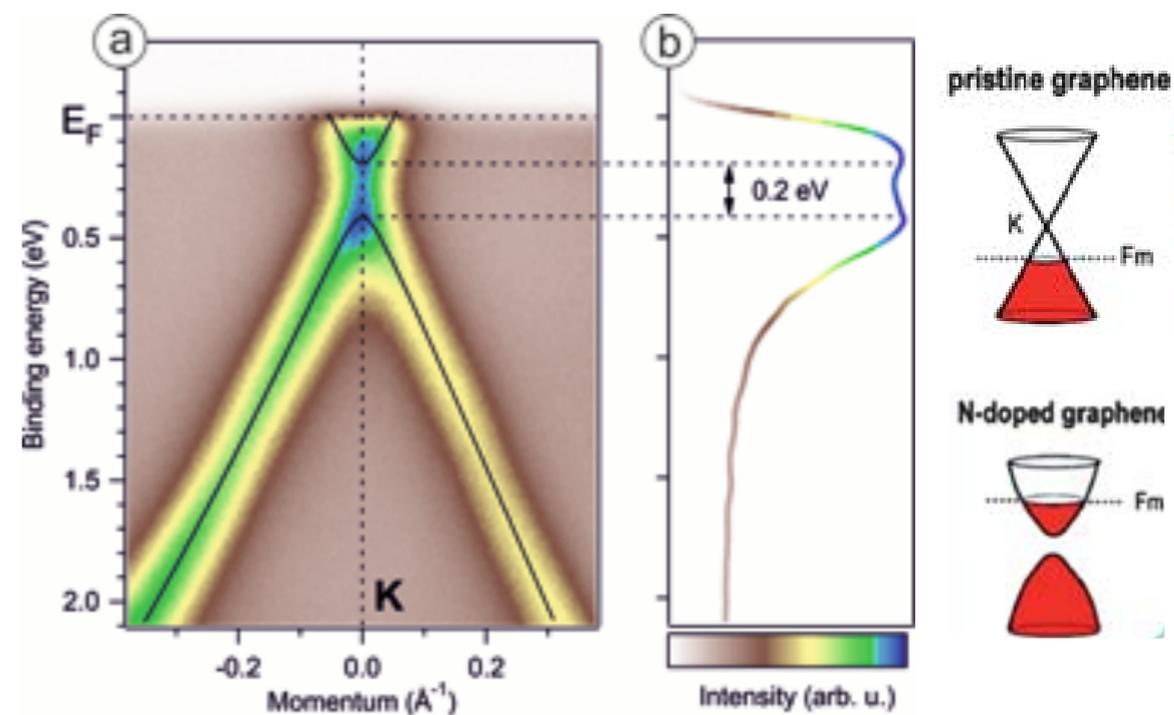
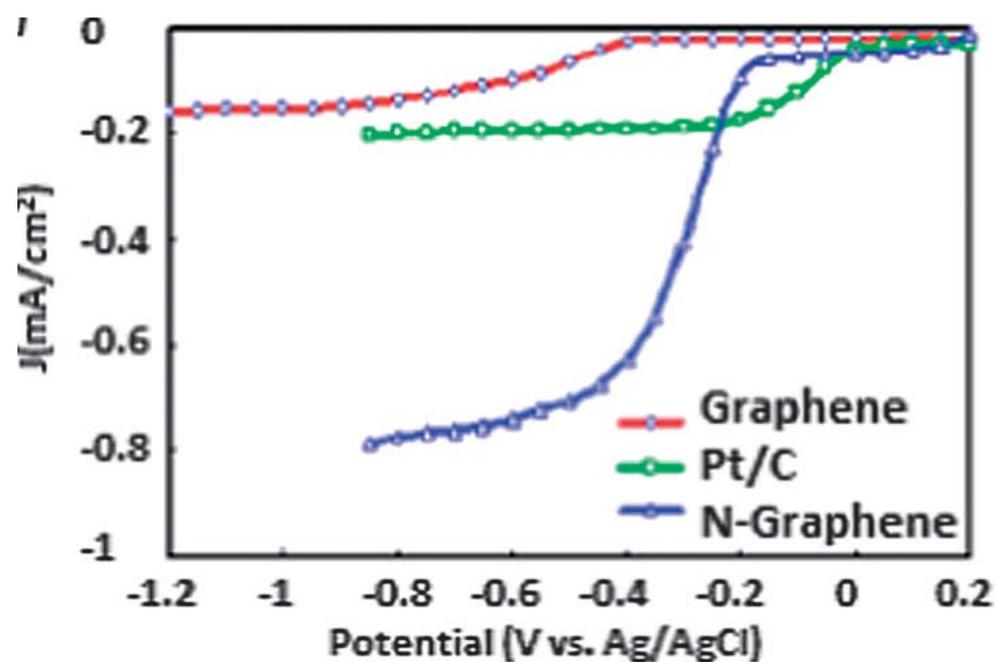
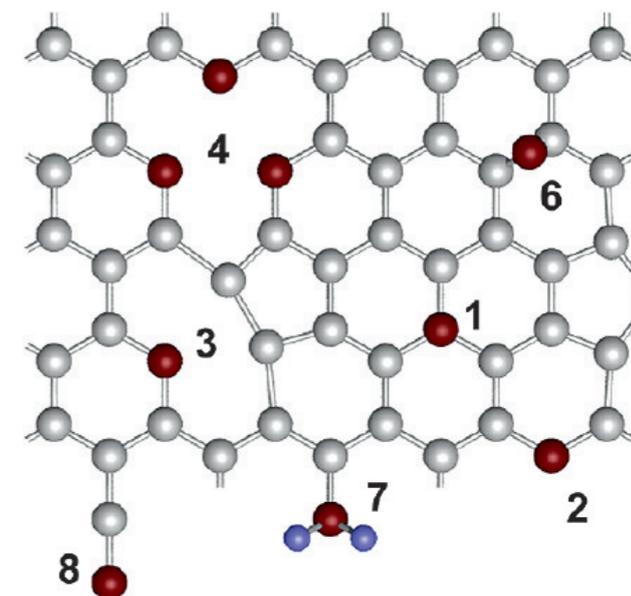
Научные руководители:  
проф., д.х.н. Антипов Е. В.  
д.х.н. Яшина Л. В.

22 января 2016

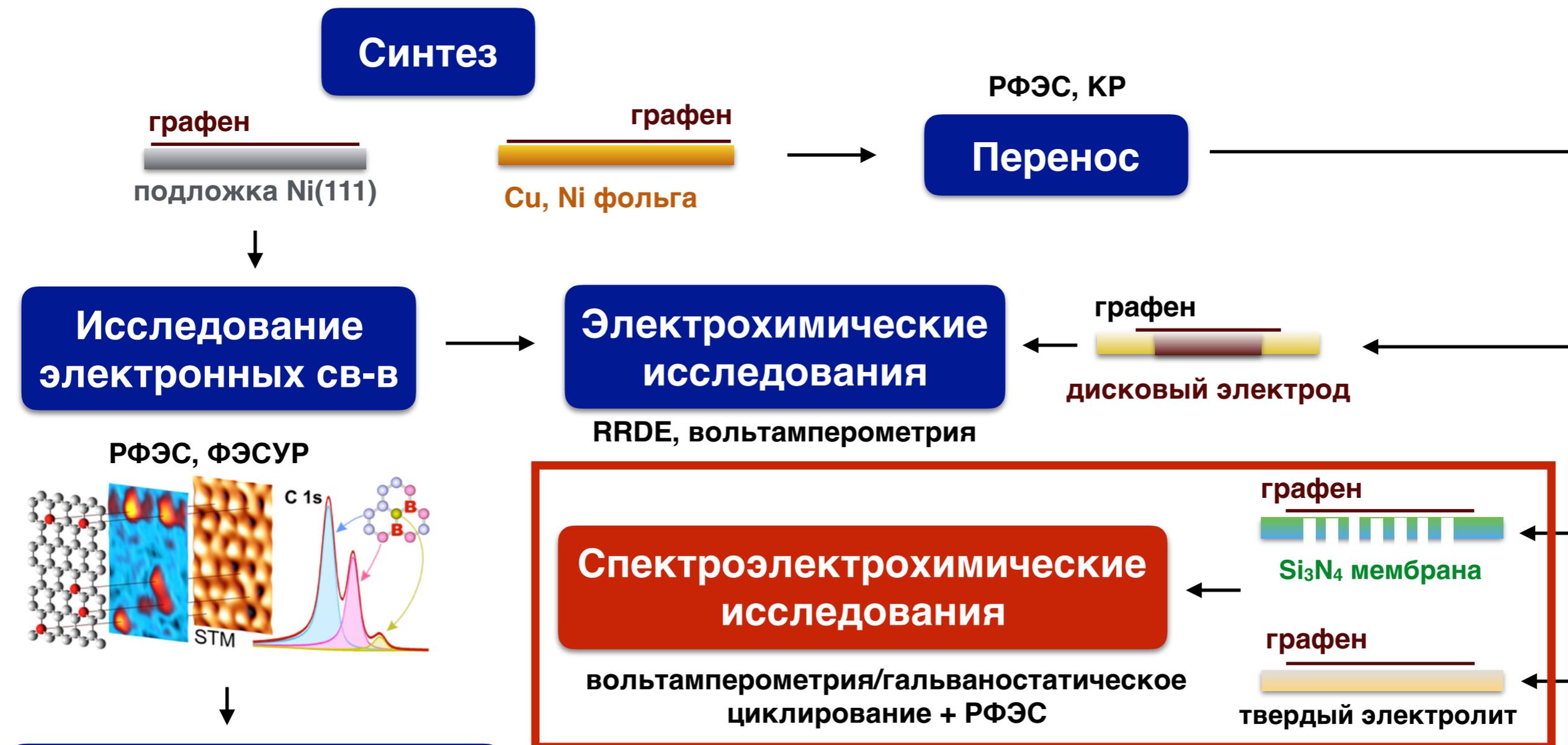
# Восстановление кислорода на легированном графене



модельный электрод



# Структура диссертационной работы



## Изучение химических процессов

адсорбция O<sub>2</sub>, взаимодействие с пероксидами/супероксидами

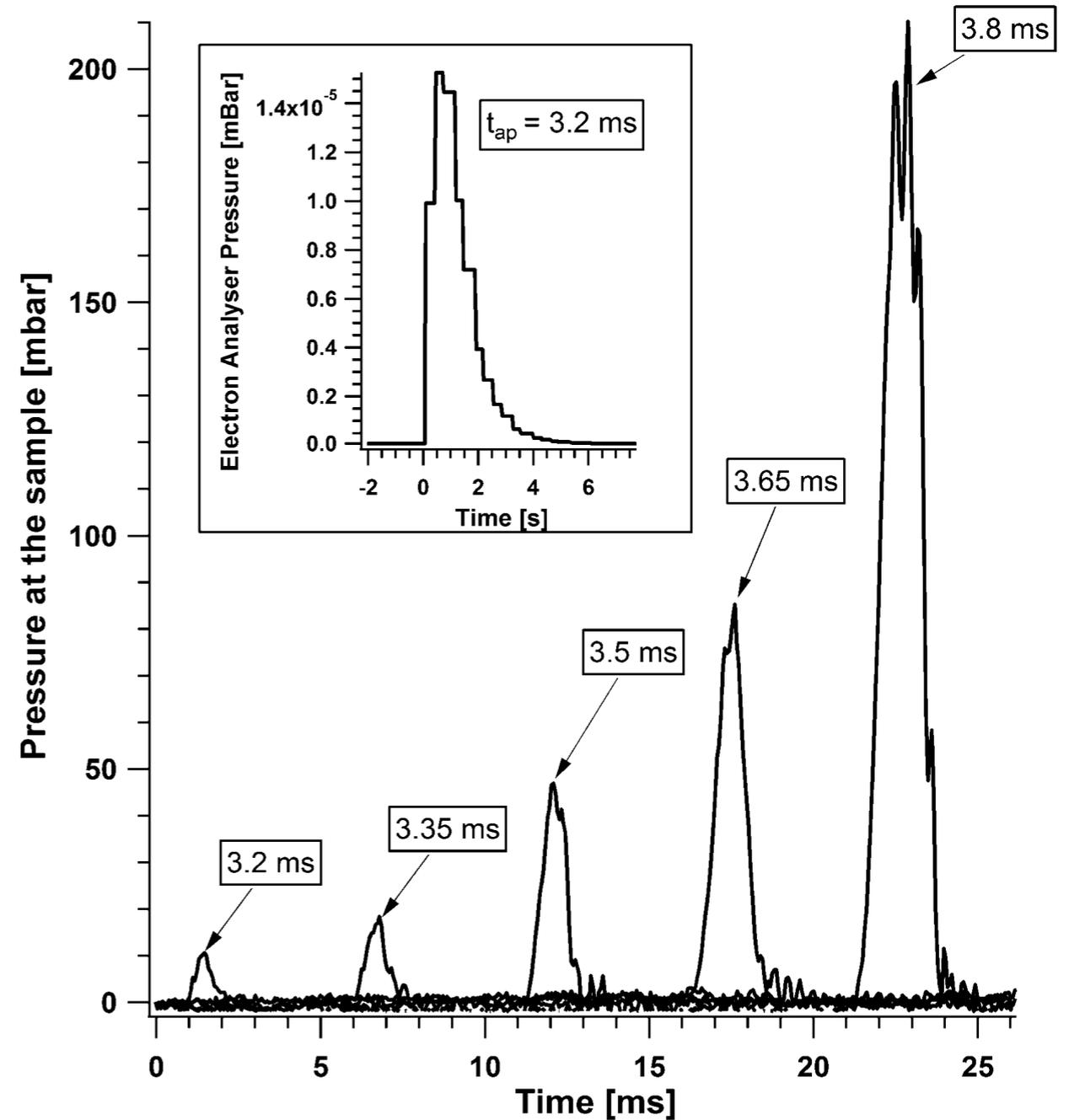
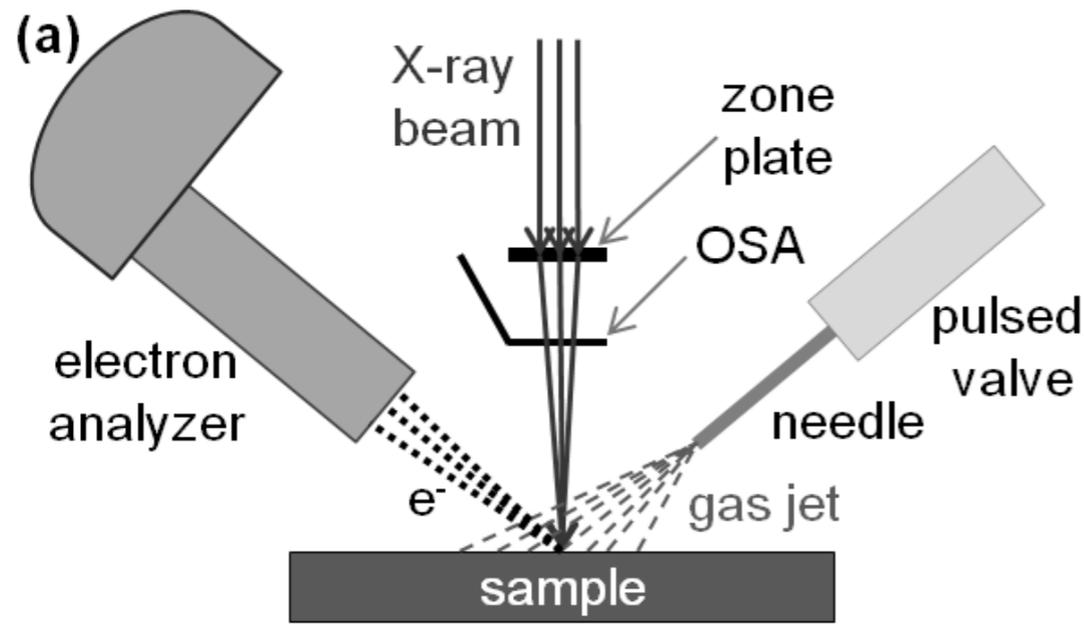
- отработка метода переноса графена на твердый электролит с сохранением его качества
- оптимизация сборки ячейки для in situ исследований
- исследование морфологии продуктов восстановления кислорода на графеновом электроде



Elettra Sincrotrone Trieste

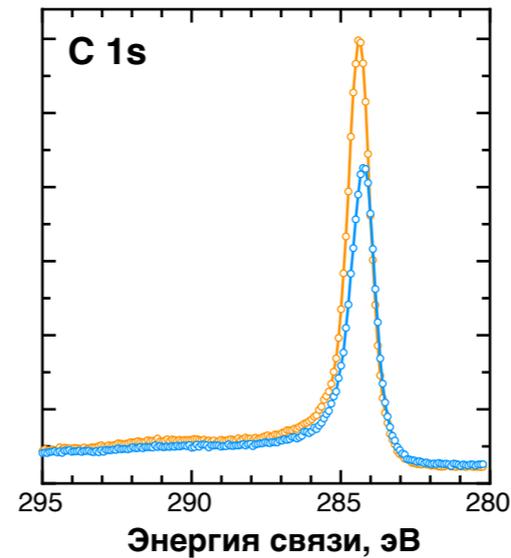
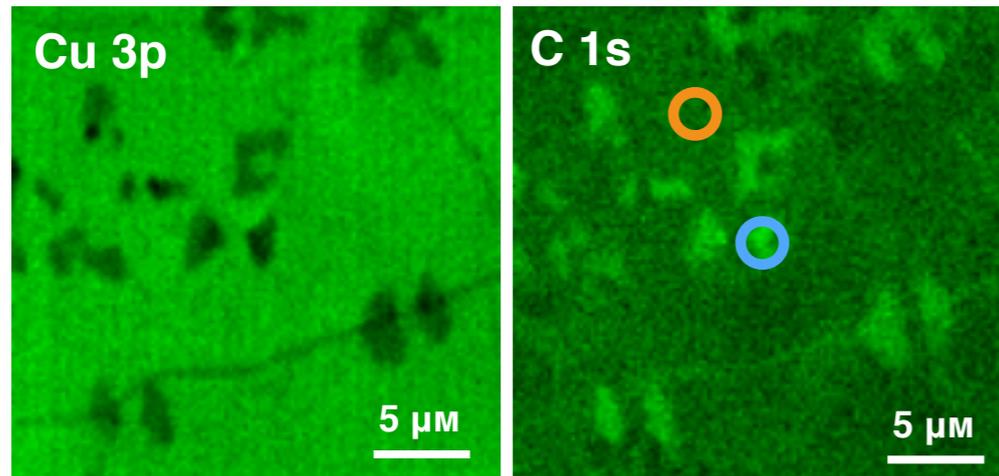
ESCAmicroscopy

# Спектромикроскопия в режиме динамического высокого давления (DHP)

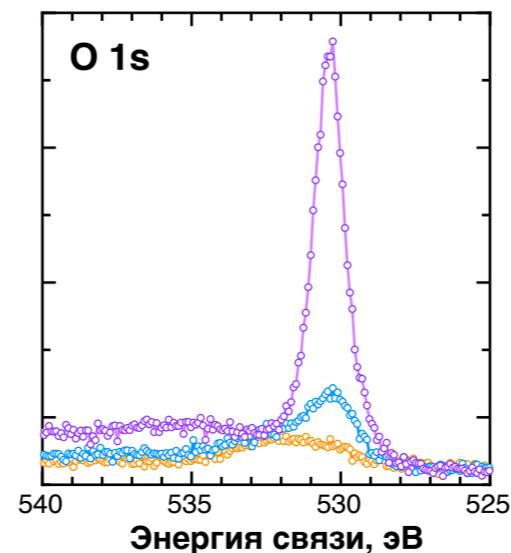
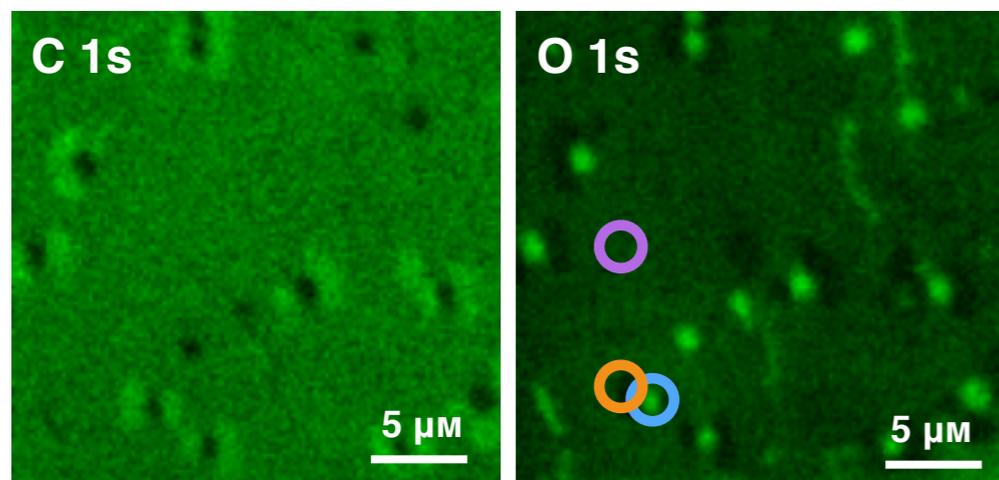


# Перенос графена

Графен на Си фольге



Графен на Си фольге  
(после обработки атомарным O)



**Исследованы образцы:**

- 1L-графен
- 2L-графен
- 2L-графен, обработанный атомарным O

графен



Си фольга

нанесение  
ПММА

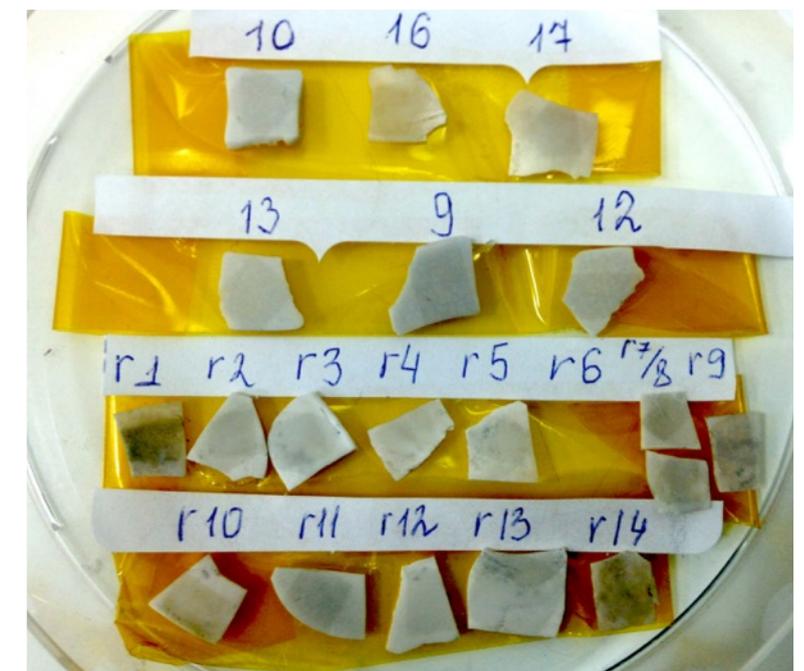


травление Си  
(FeCl<sub>3</sub>, HCl)



подложка

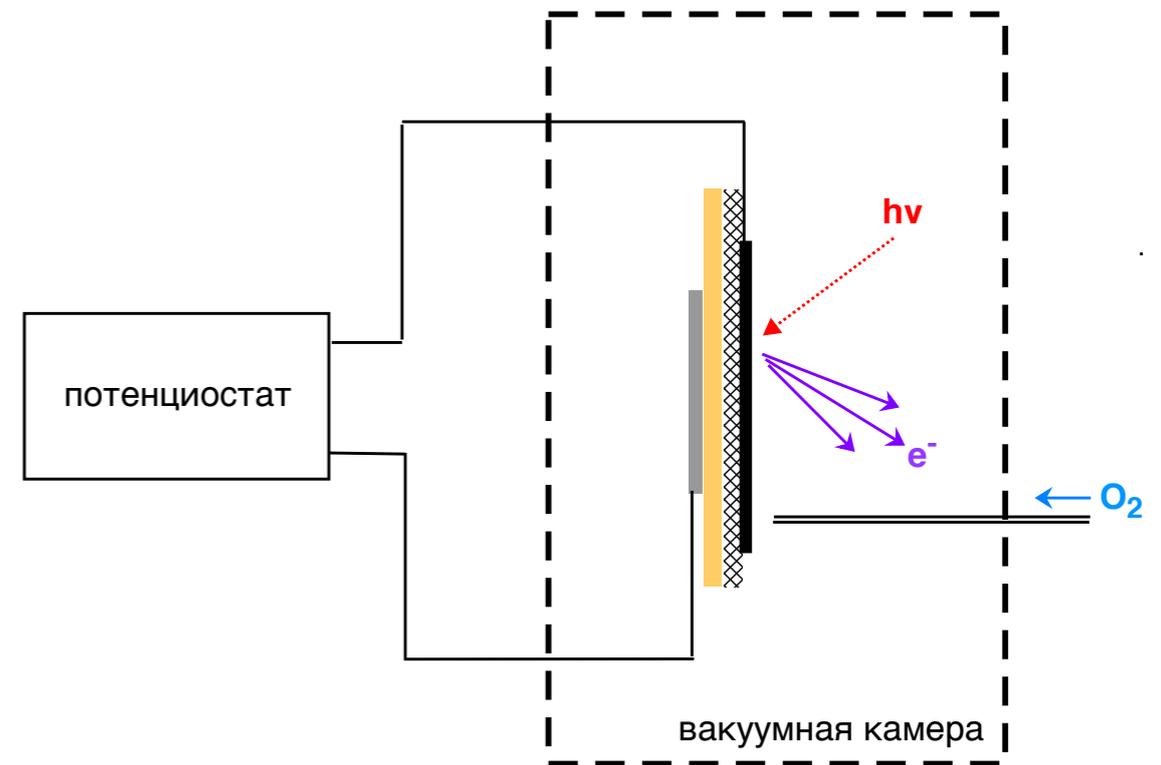
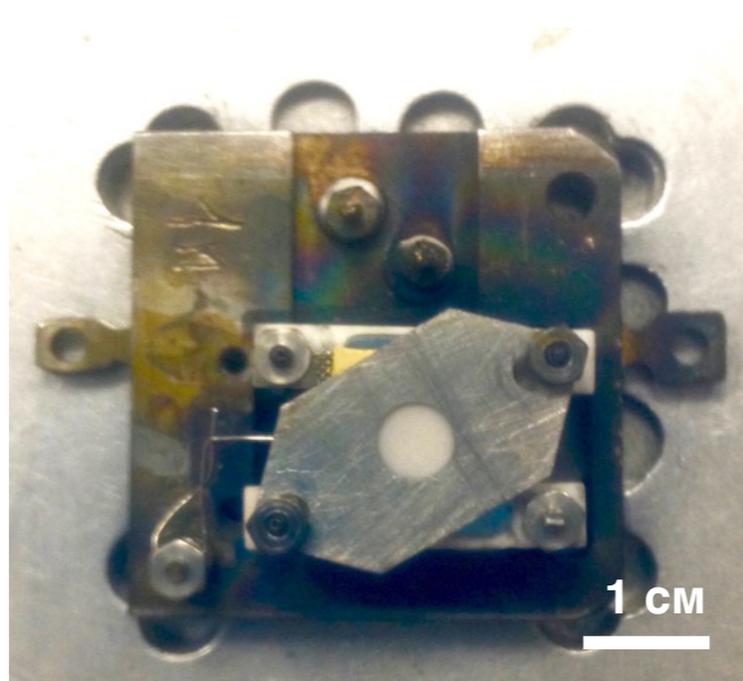
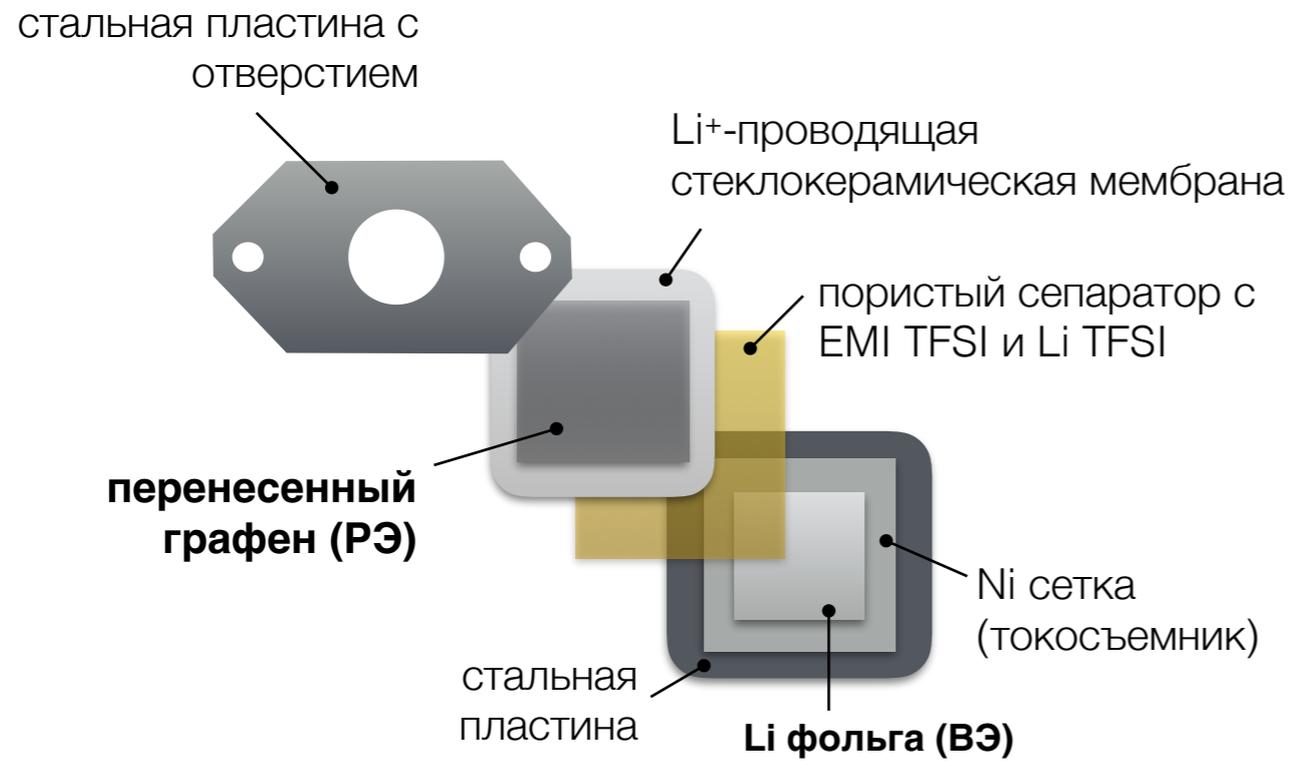
удаление ПММА  
(ацетон, уксусная к-та)



# Ячейка для электрохимических исследований



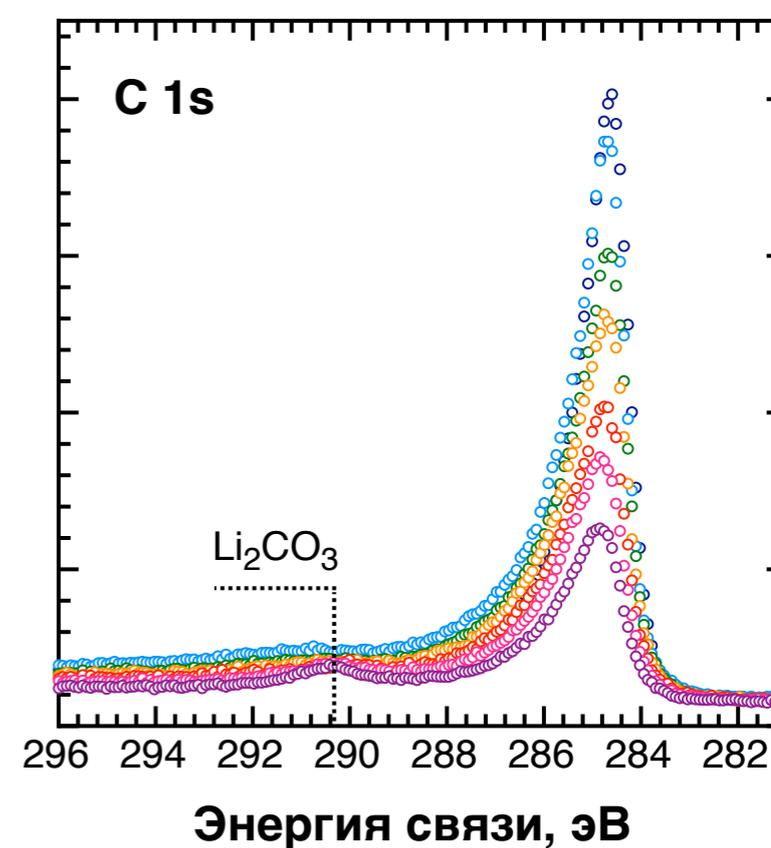
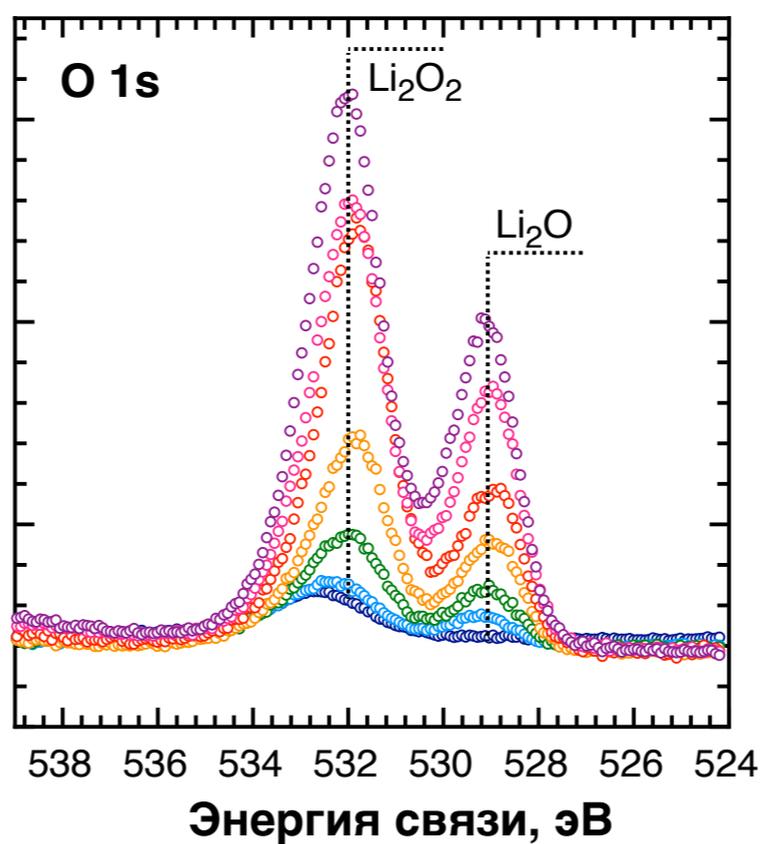
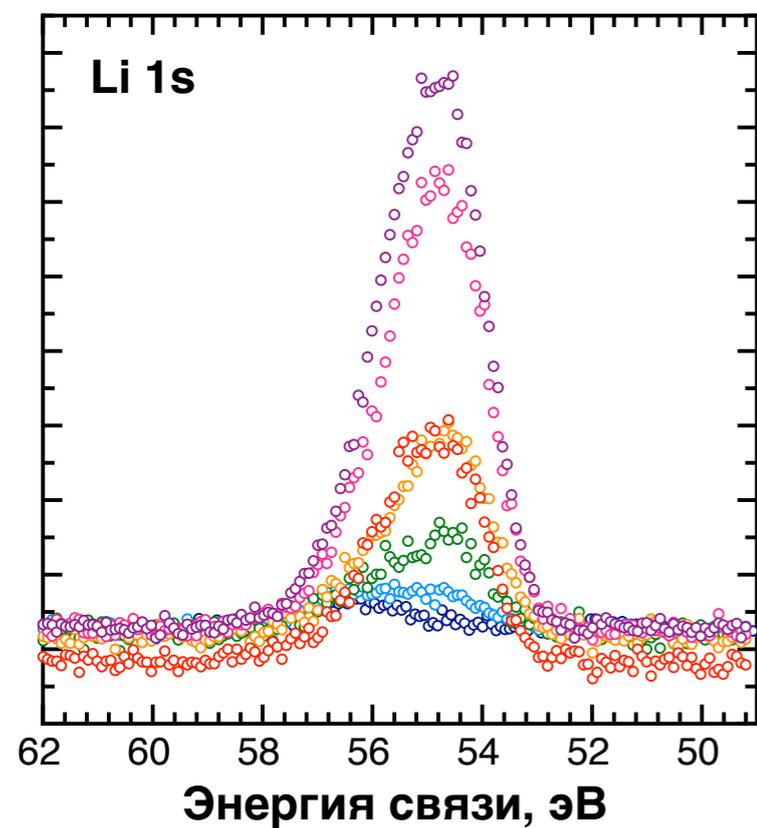
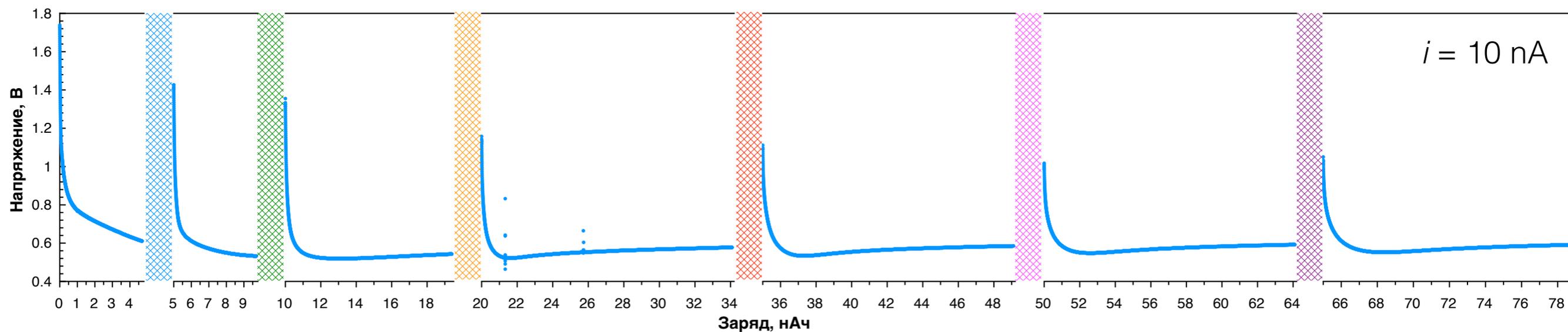
Elettra Sincrotrone Trieste  
ESCAmicroscopy



# 2L-графен

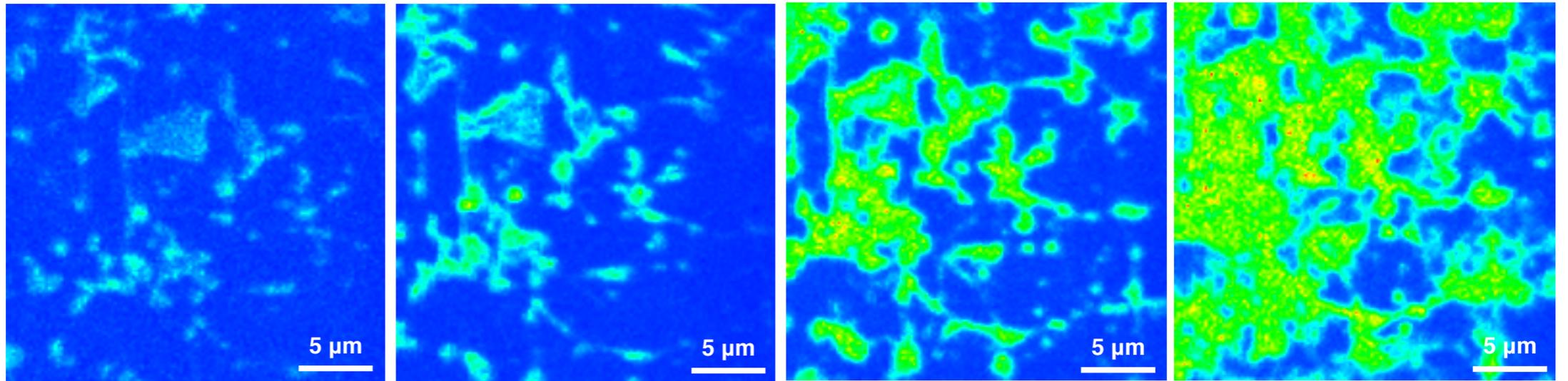
разомкнутая цепь

$i = 10 \text{ nA}$

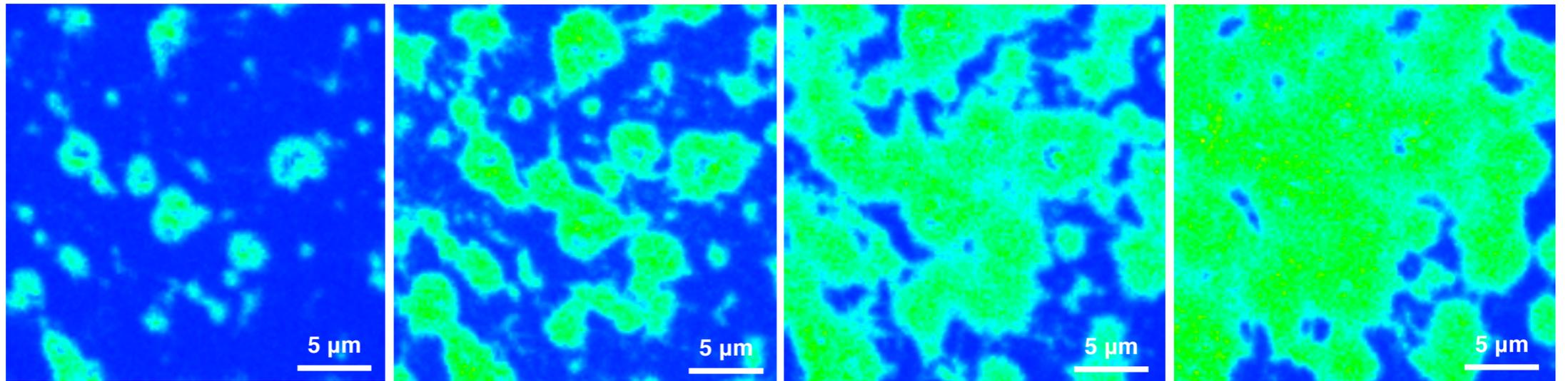


Карты O 1s ..... ► разряд

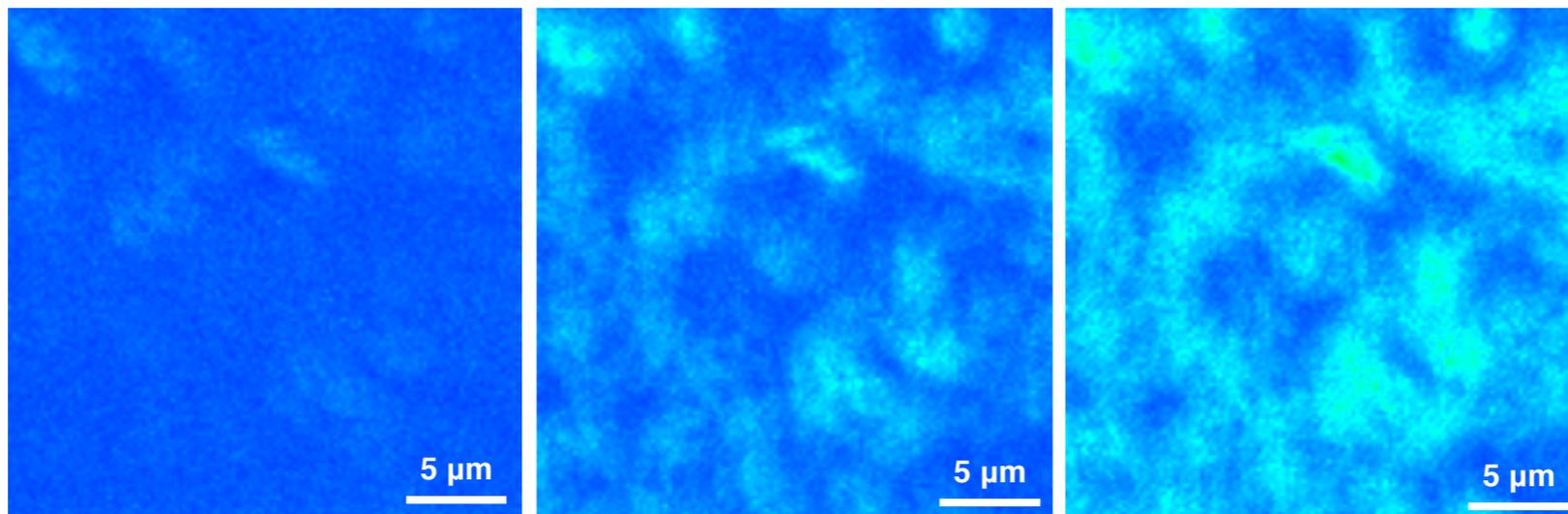
1L-Gr

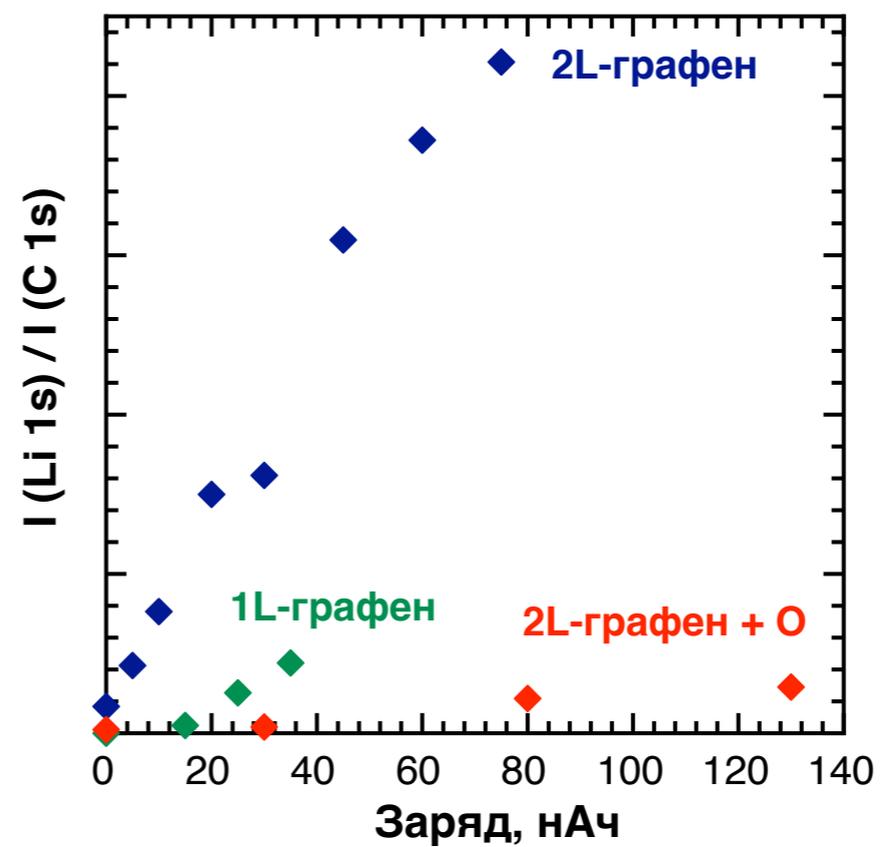
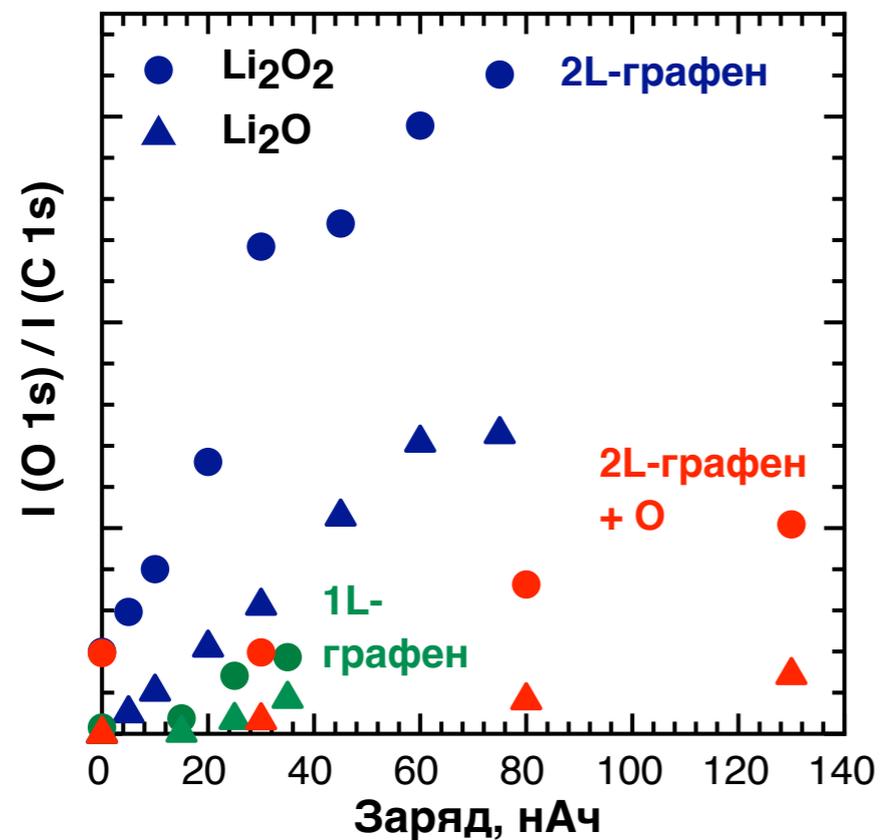


2L-Gr



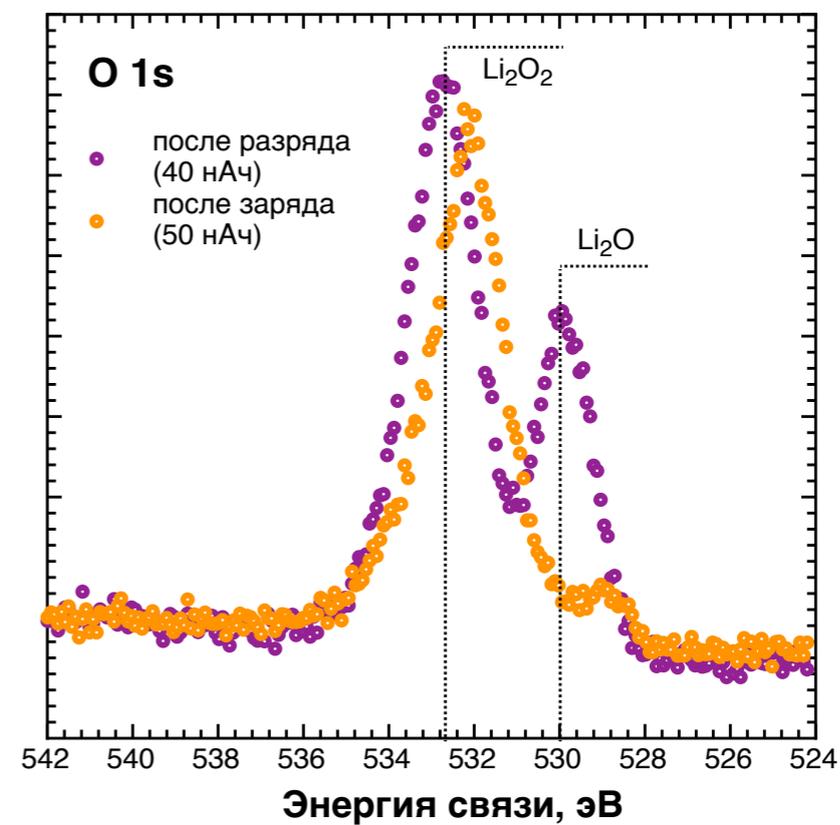
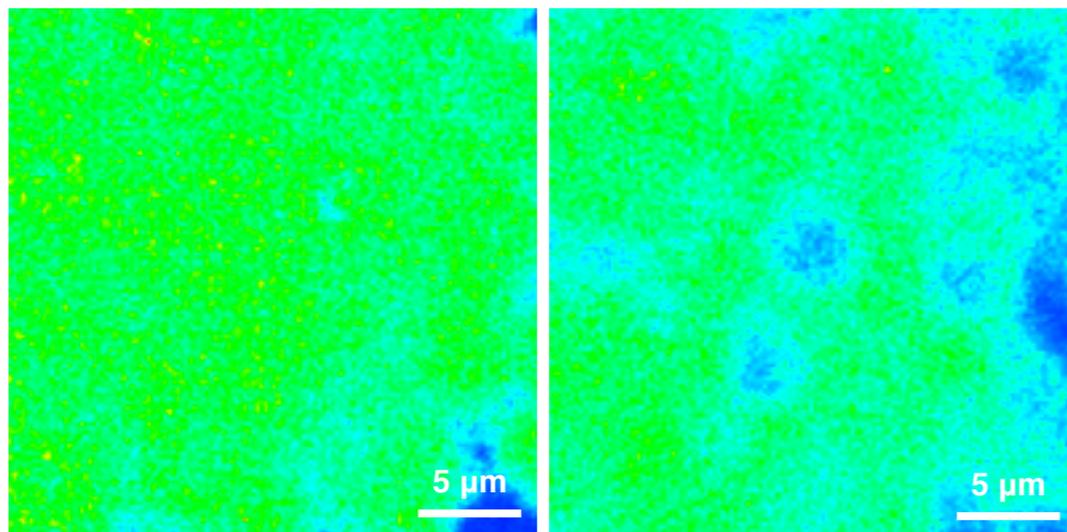
2L-Gr-O





# Процесс заряда

Карты Li 1s заряд (40 нАч) →



2L-Gr

# Результаты и выводы

- Отработана методика переноса графена на твердый электролит без потери целостности и метод его очистки;
- Оптимизирована конструкция и процесс сборки электрохимической ячейки с твердым электролитом;
- Исследована морфология продуктов восстановления кислорода на графеновых электродах различной слойности, и графена, окисленного атомарным кислородом.

## Нерешенные проблемы

- Разработка метода анализа кинетики образования продуктов восстановления;
- Влияние давления  $O_2$  на химический состав продуктов восстановления.

# Публикации

- Участие в научной школе “Углеродные нанотрубки и графен: новые горизонты” 1-6 декабря 2015 г. (постерный доклад)
- Подготовка публикации по теме магистерской диссертации “The role of carbon defects in electrochemical steps of Li-ORR/OER”

# Дальнейшие планы

- Синтез N-легированного графена путем обработки эпитаксиального графена N-плазмой;
- Отработка синтеза S-графена, подбор прекурсора и условий;
- Исследование реакций восстановления кислорода на твердотельных ячейках с легированным графеном при давлениях  $O_2$  0.1 - 1 мбар.
- Перенос графена на дисковые электроды, исследование реакций восстановления кислорода на вращающемся дисковом электроде;
- Тестирование установки для DEMS.

Спасибо за  
внимание!

# Дополнительные слайды

# Участие в конференциях



30 ноября - 4 декабря 2015

**Научная школа “Углеродные нанотрубки и графен - новые горизонты”**

Москва



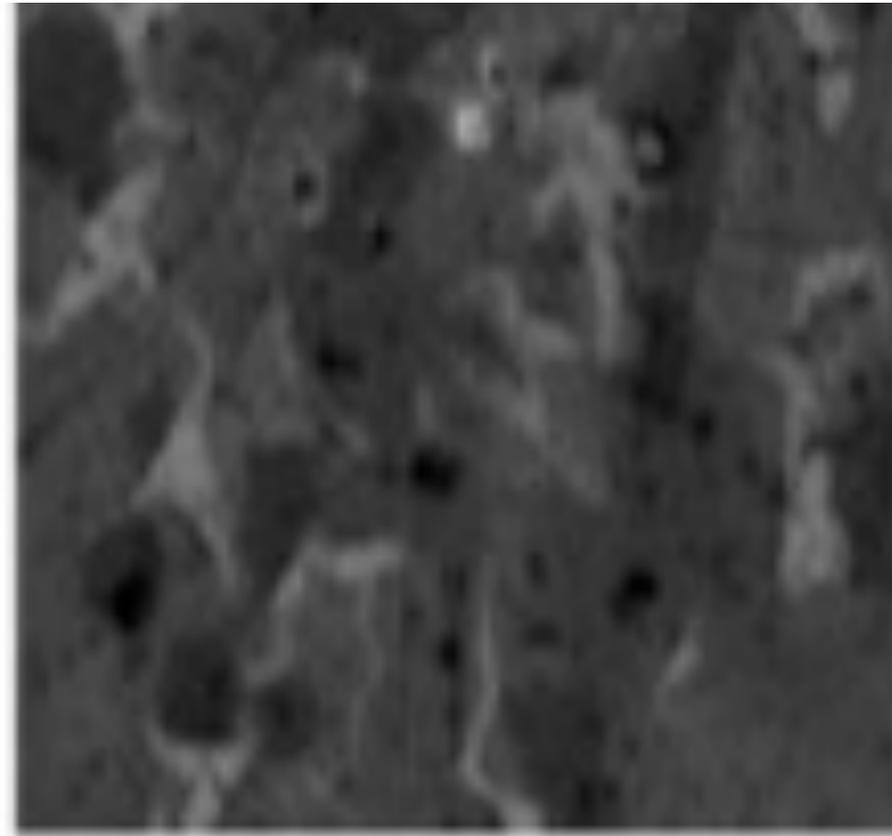
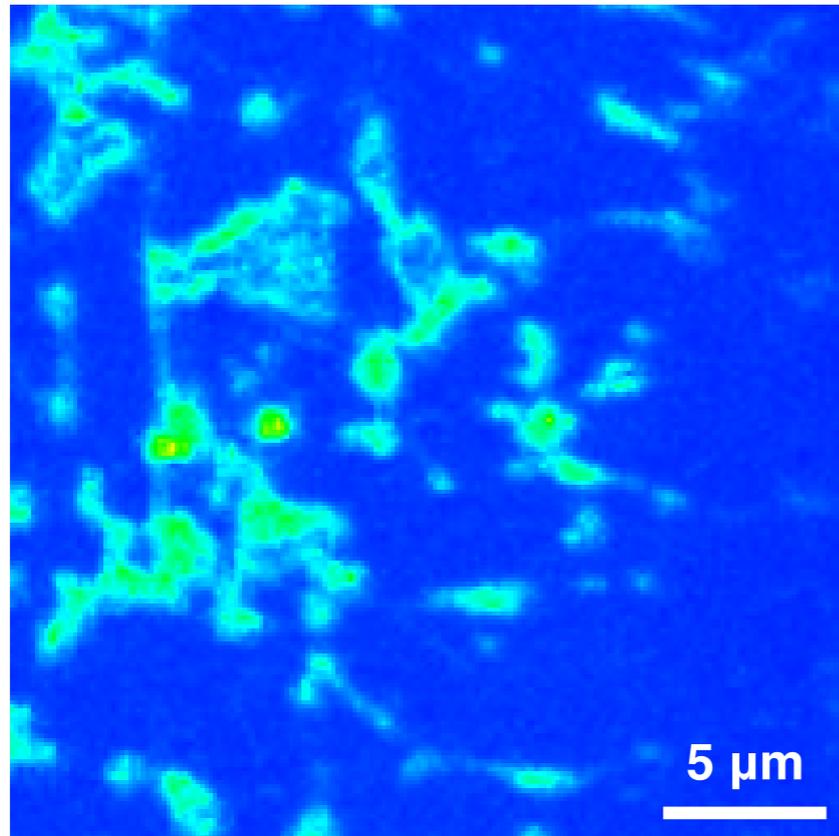
15 - 17 июня 2016

**6<sup>th</sup> Baltic Electrochemistry Conference: Electrochemistry of functional interfaces and materials**

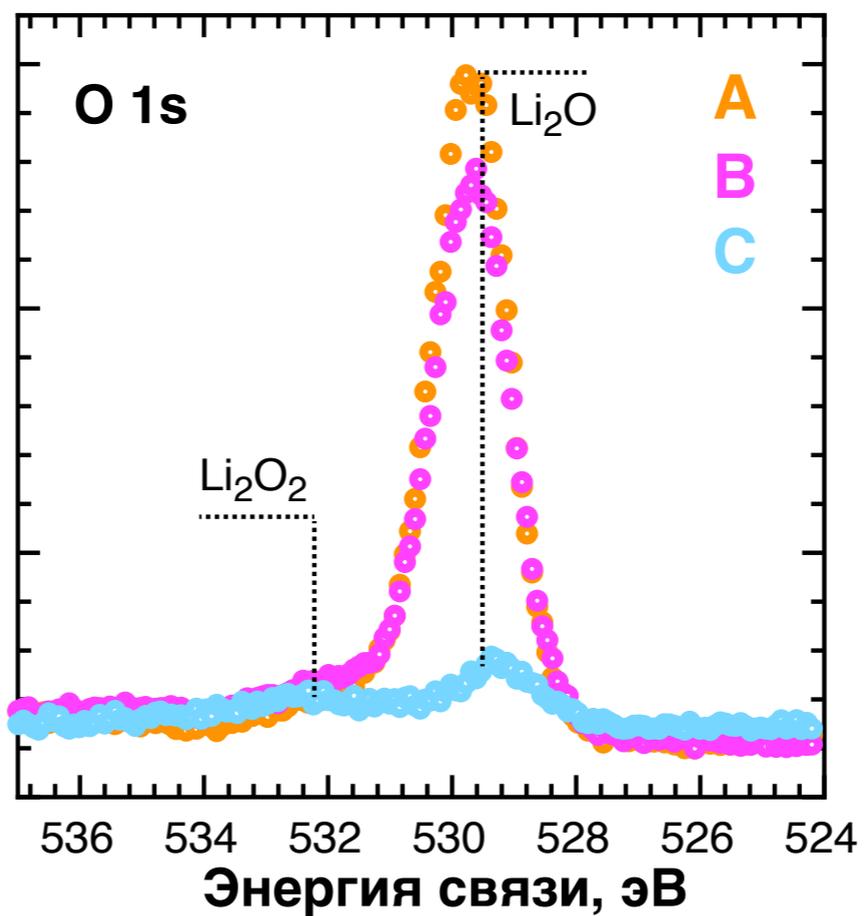
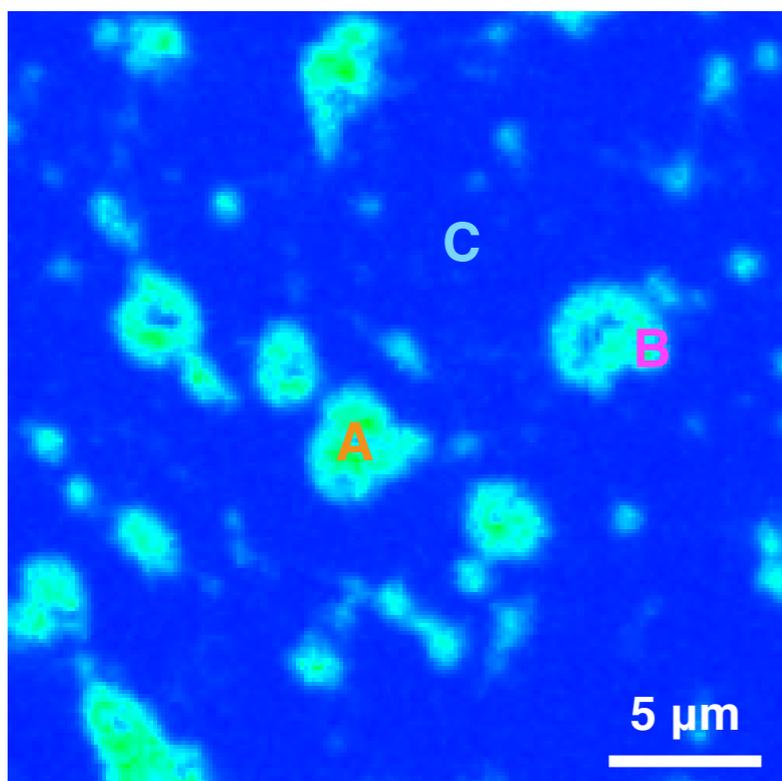
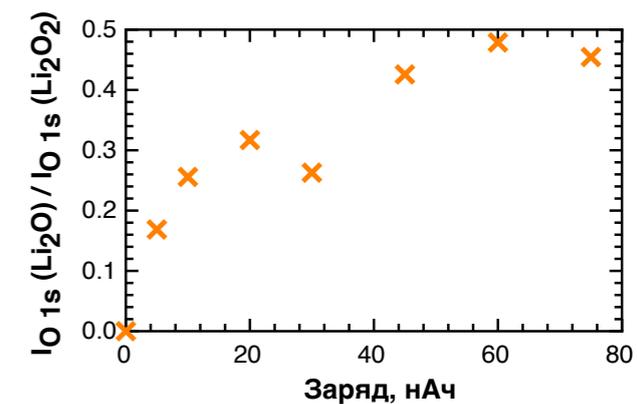
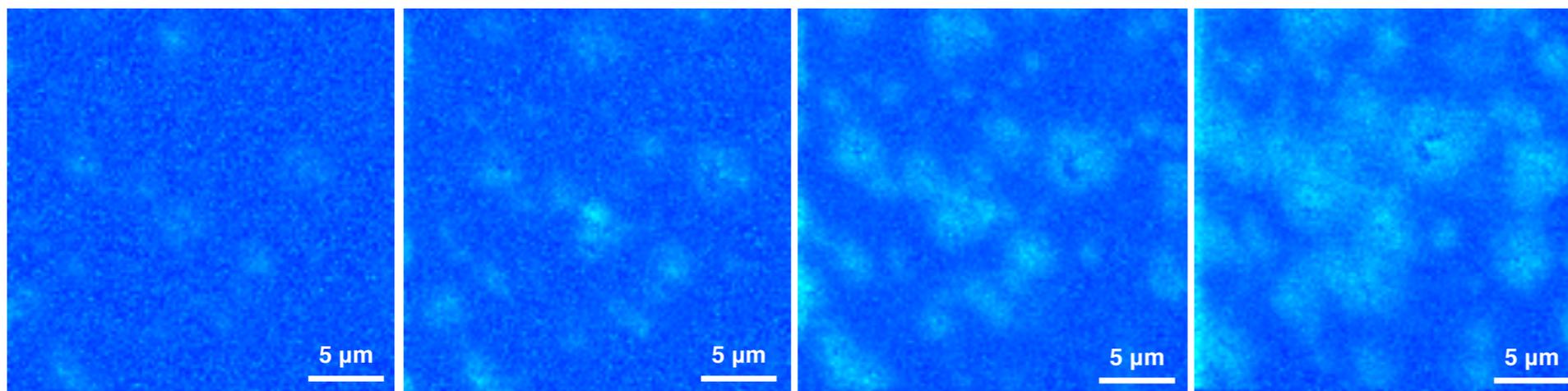
Helsinki

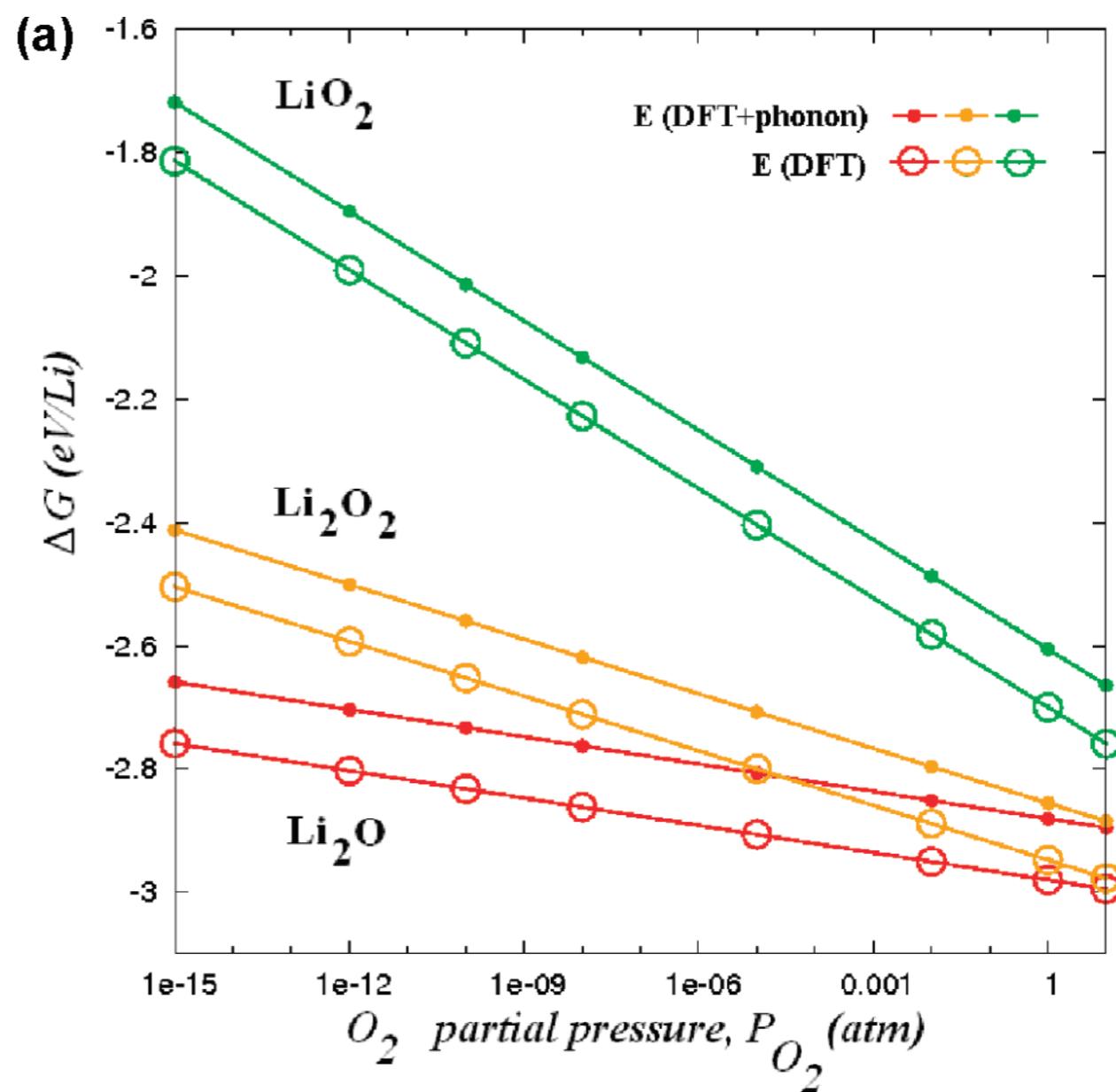
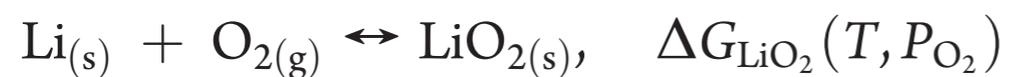
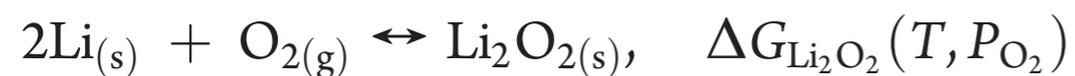
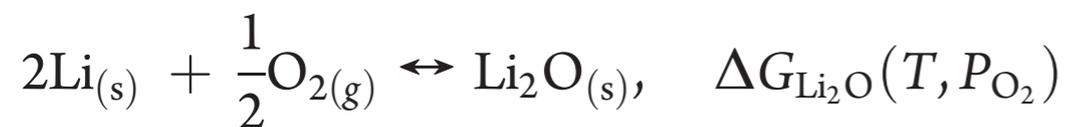
## Учебная нагрузка

- Прослушивание курсов по философии науки и английскому языку, сдача экзаменов кандидатского минимума (весенний семестр);
- Прослушивание спецкурсов (3 зачетные единицы, весенний семестр);
- Прослушивание курсов по педагогике (весенний семестр).



# Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Li<sub>2</sub>O

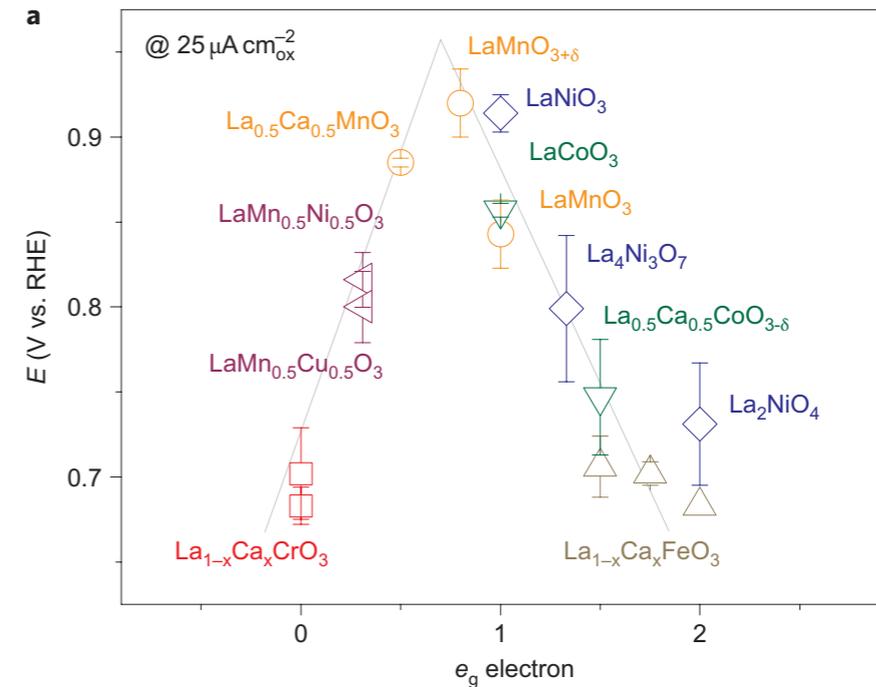
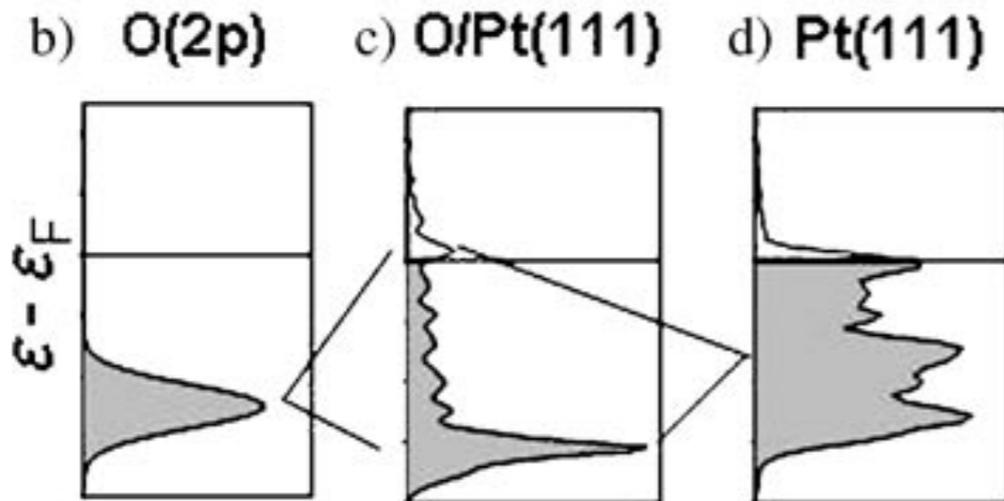
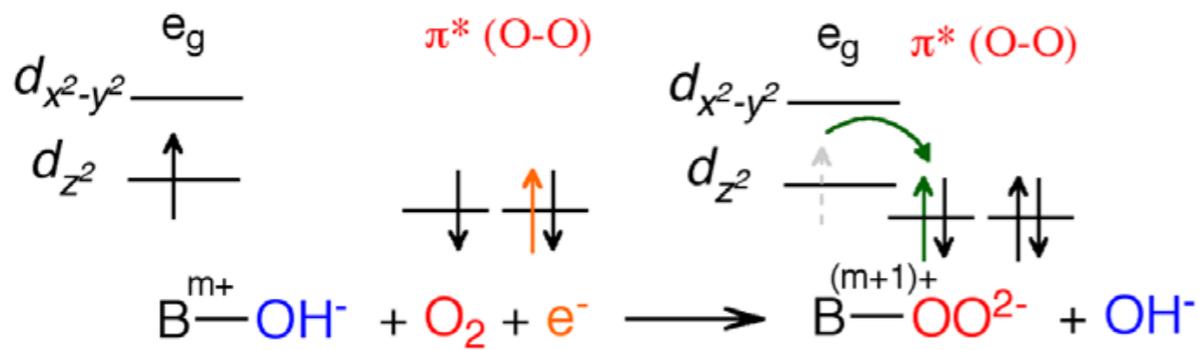




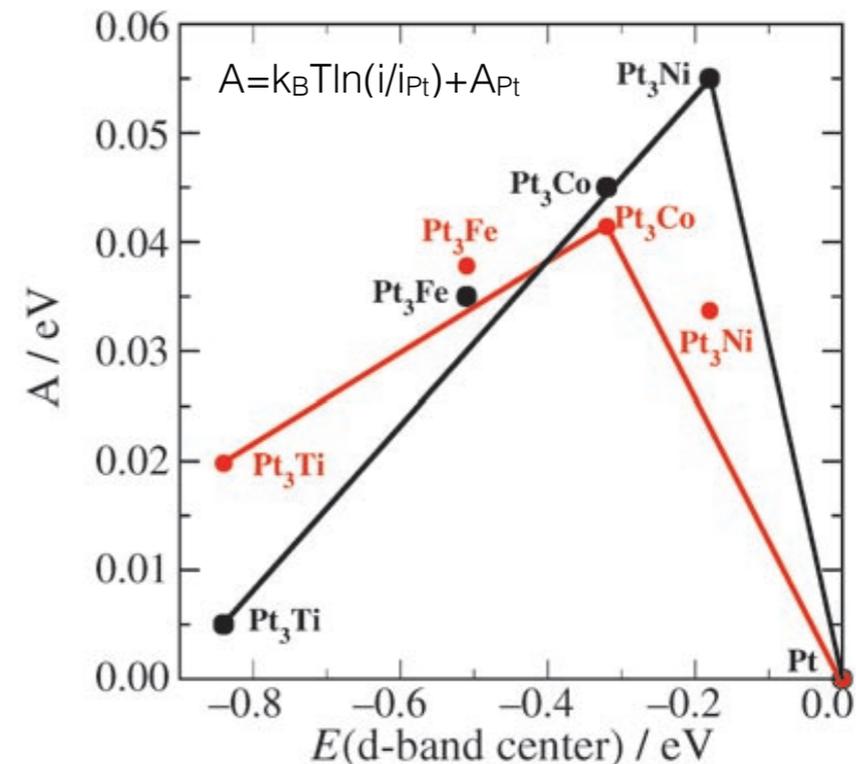
# Механизмы электрокатализа

1. Ускорение лимитирующей стадии  
 $(O_{2(адс)} + e^- \Rightarrow O_2^-)$

Электронная структура электрода:



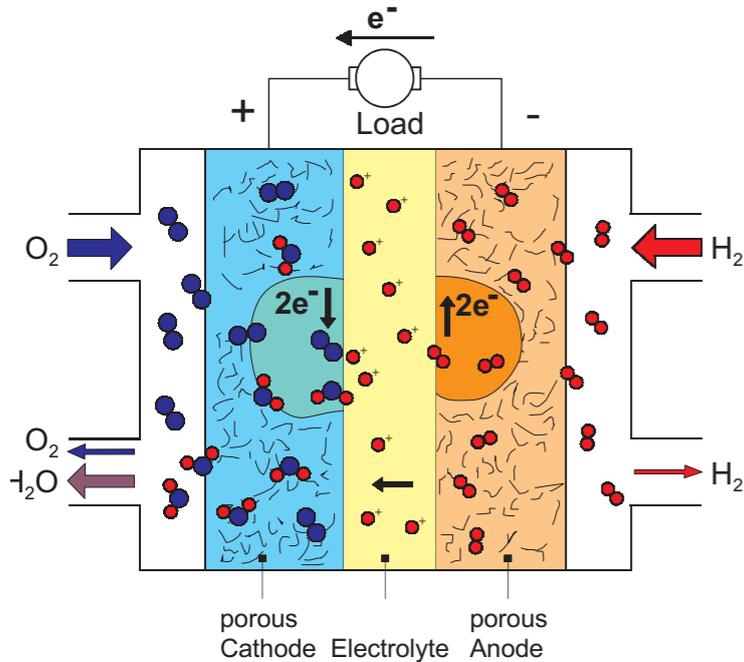
Suntivich et al // Nature Chemistry 3 2011.



Stamenkovic et al // Angew Chem 118 2006

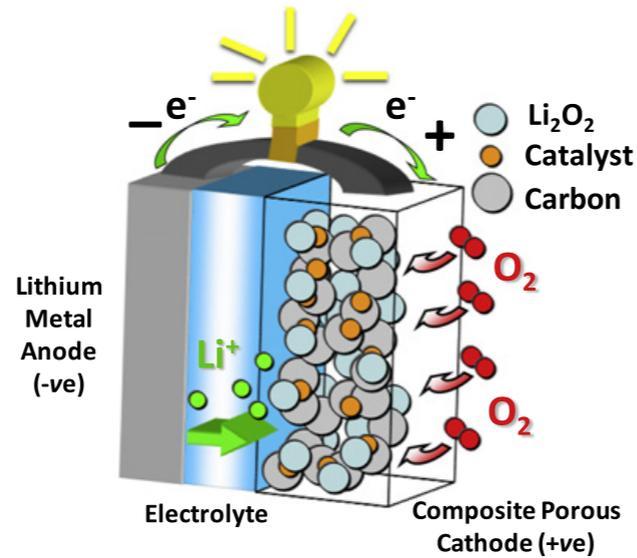
# Реакции восстановления кислорода

Топливные элементы

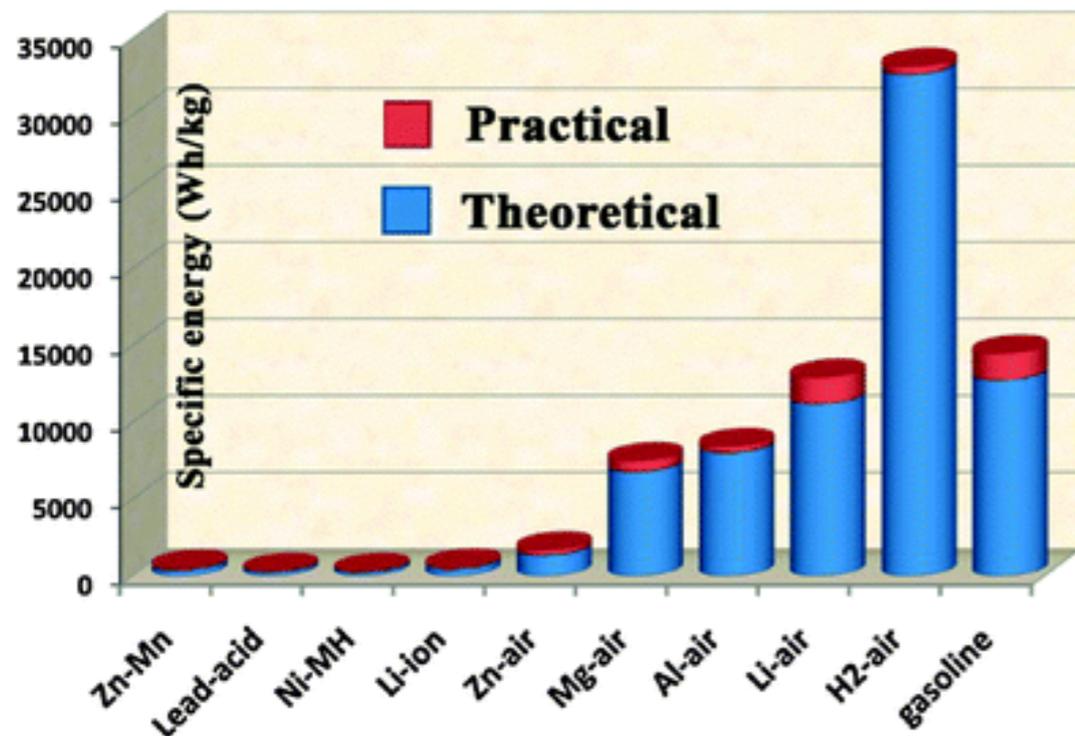


Carette et al. // Fuel cells 1 2001

Металл-воздушные аккумуляторы

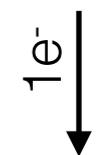
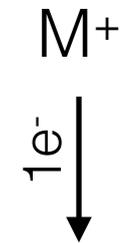
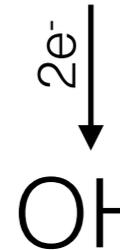
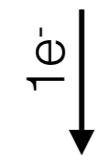
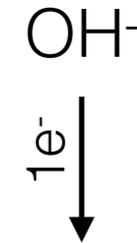
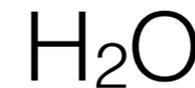
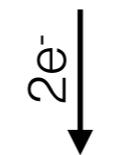


Hardwick et al. // Current Opinion in Solid State and Materials Science 16 2012



Cheng et al. // Chem Soc Rev 41 2012

водные среды | O<sub>2</sub> | апротонные среды

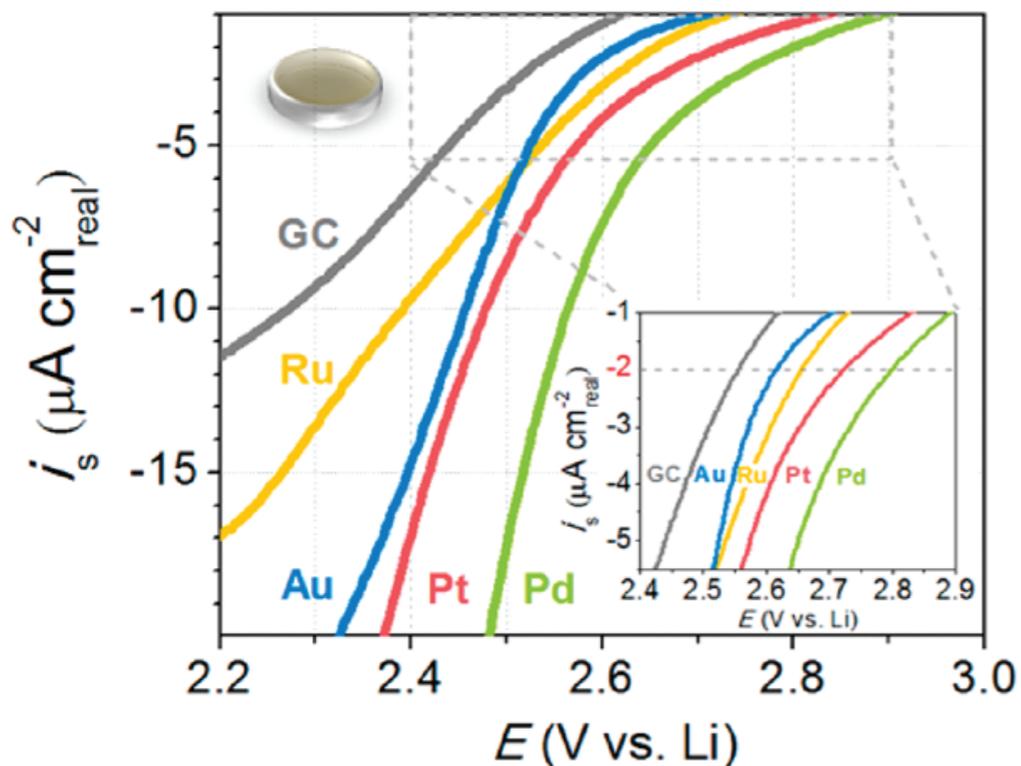


Материалы катода:

- химическая/электрохимическая стабильность
- электрокаталитическая активность

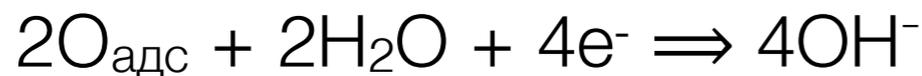
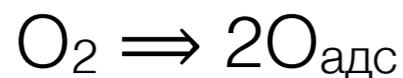
# Катоды: Pt vs C

0.1 M LiClO<sub>4</sub> в ДМЭ, 100 об/мин, 20 мВ/с

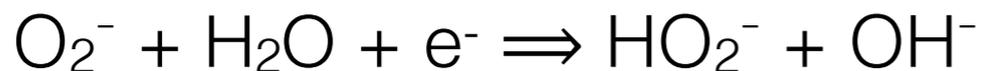
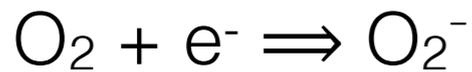


Lu et al. // J Am Chem Soc 133 2011

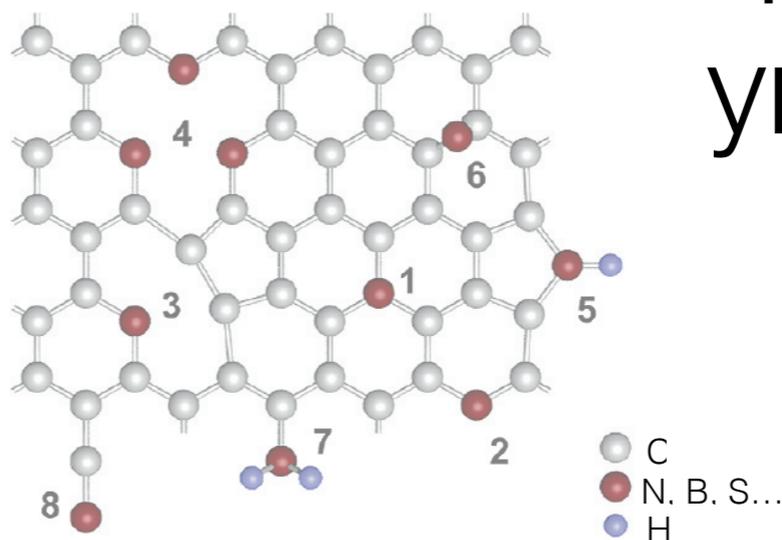
**Pt**



**C**

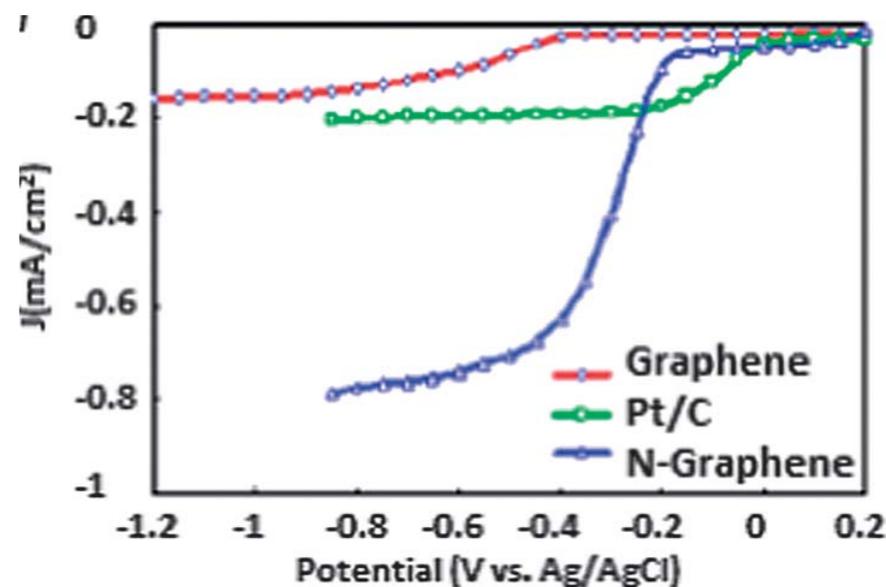
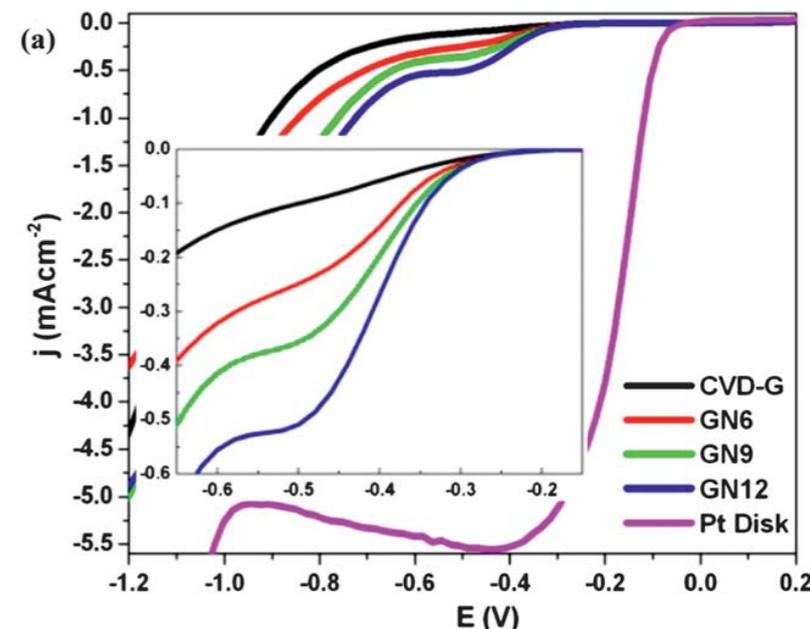


# Легированные углероды?



0.1 M KOH, 2000 rpm

Luo et al. // J Mater Chem 21 2011

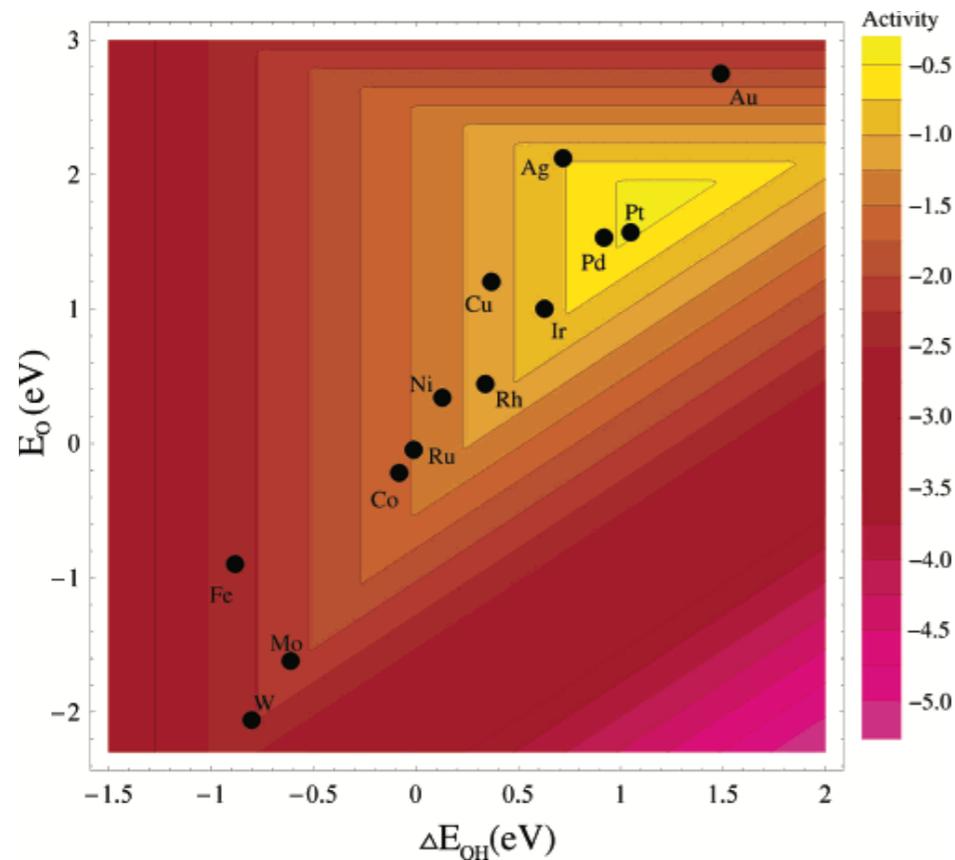


0.1 M KOH, 1250 rpm

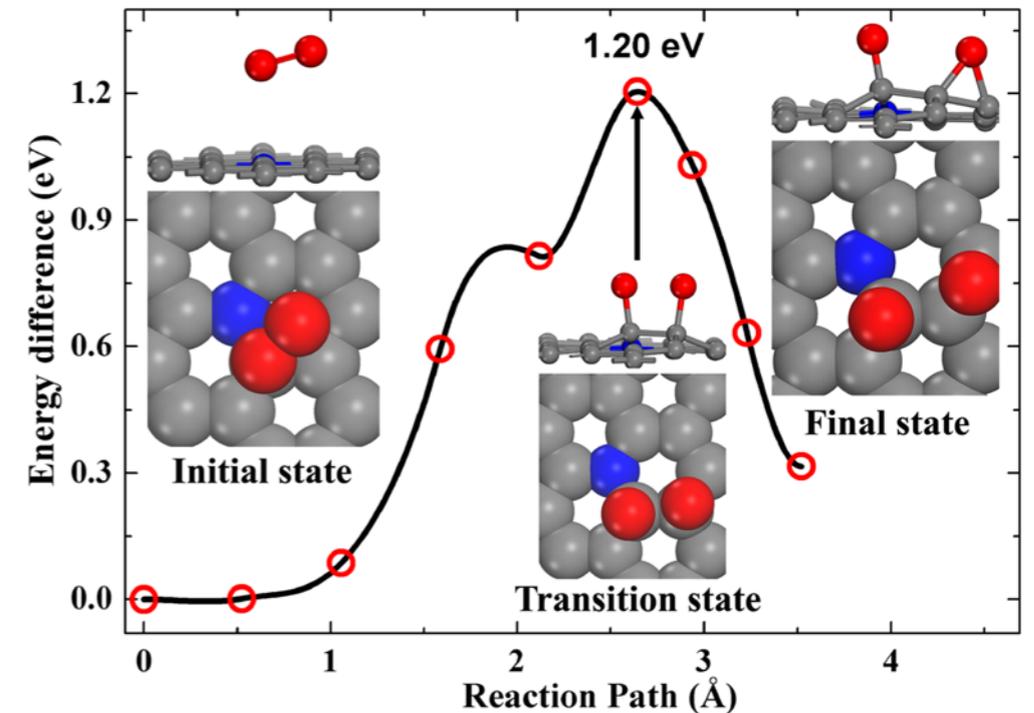
Daems et al. // J Mater Chem A 2 2014

# Механизмы электрокатализа

## 2. Диссоциативная адсорбция кислорода



J K Nørskov et al // J Am Chem Soc 2004



**DFT:** Jan et al. // J Appl Phys 112 2012

Ni et al. // Nanoscale 4 2012

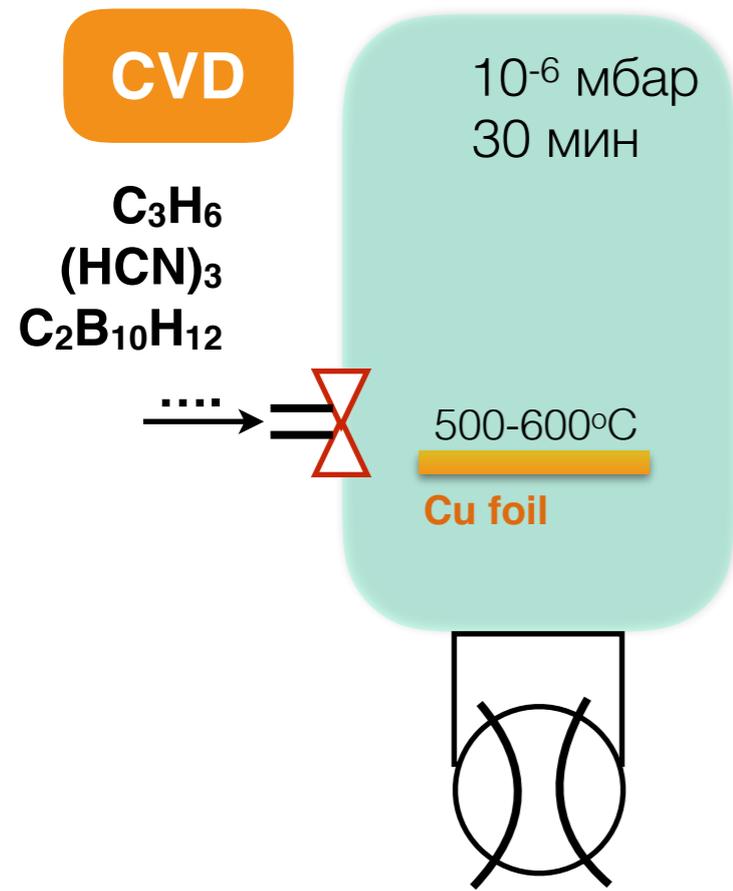
Zheng et al. // Chem Phys Lett 586 2013

## 3. Катализатор диспропорционирования пероксида/супероксида

Wiggins-Camacho et al. // J Phys Chem C 115 2011

Maldonado et al. // J Phys Chem B 109 2005

# Синтез графена



# Электрохимические исследования

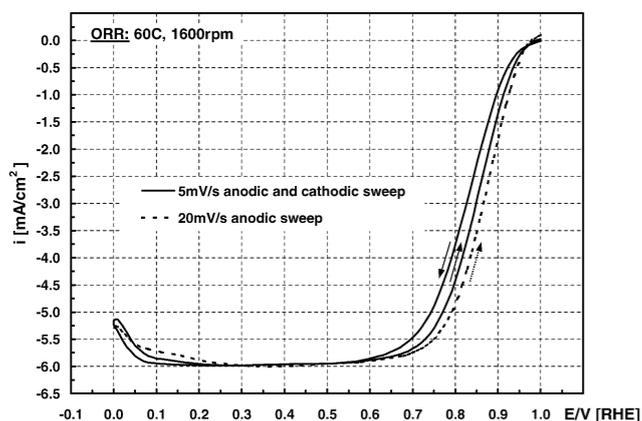


**Pt**

**Графен** | LiClO<sub>4</sub>, ДМСО, O<sub>2</sub> || 0.02M AgNO<sub>3</sub>, 0.1M TBAClO<sub>4</sub>, MeCN | **Ag**  
**на СУ,** CH<sub>3</sub>CN  
**Ni,** ДМА  
**Au?** .....

КОН, H<sub>2</sub>O

**RDE:** каталитическая активность

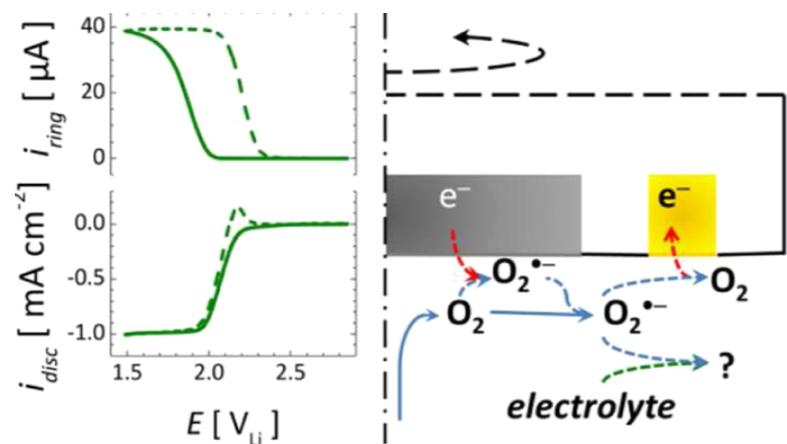


$$i_k = \frac{i_d i}{i_d - i}$$

E vs log i<sub>k</sub>

Gasteiger et al // Applied Catalysis B: Environmental 56 2005

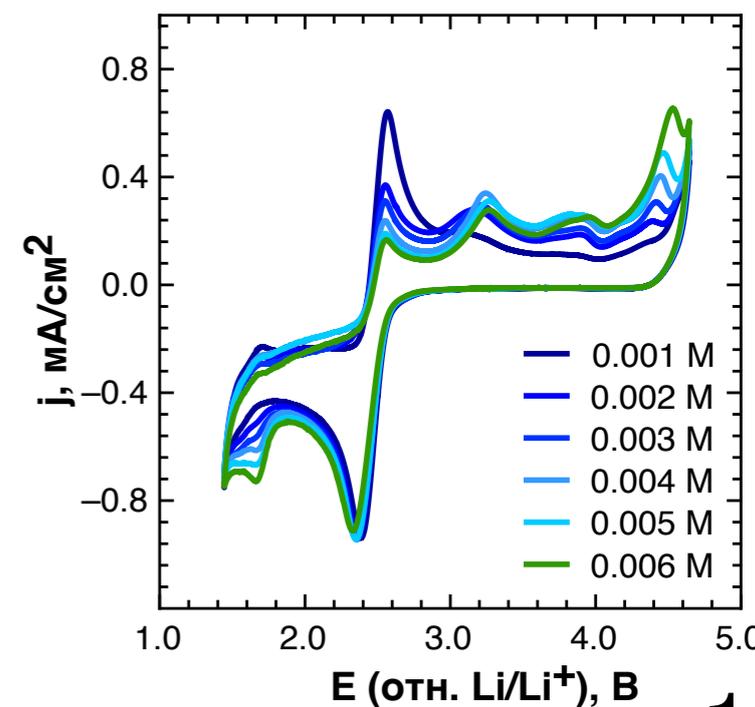
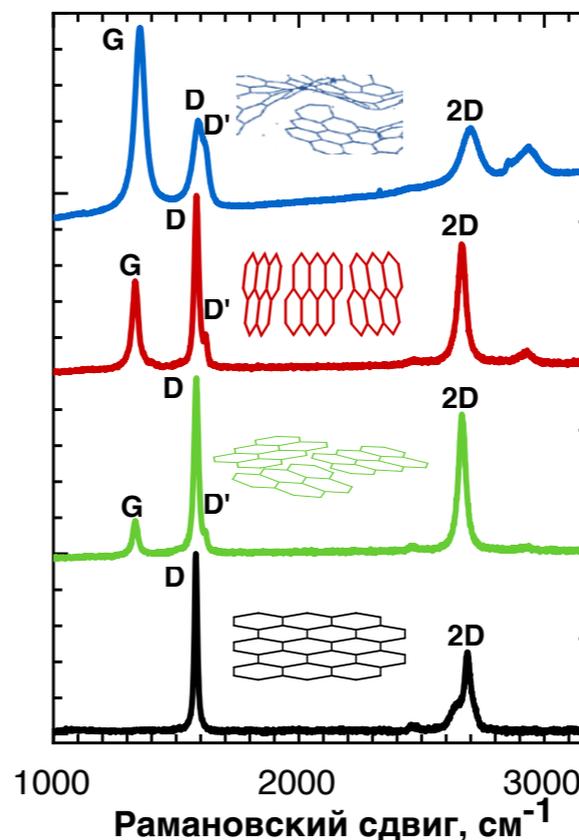
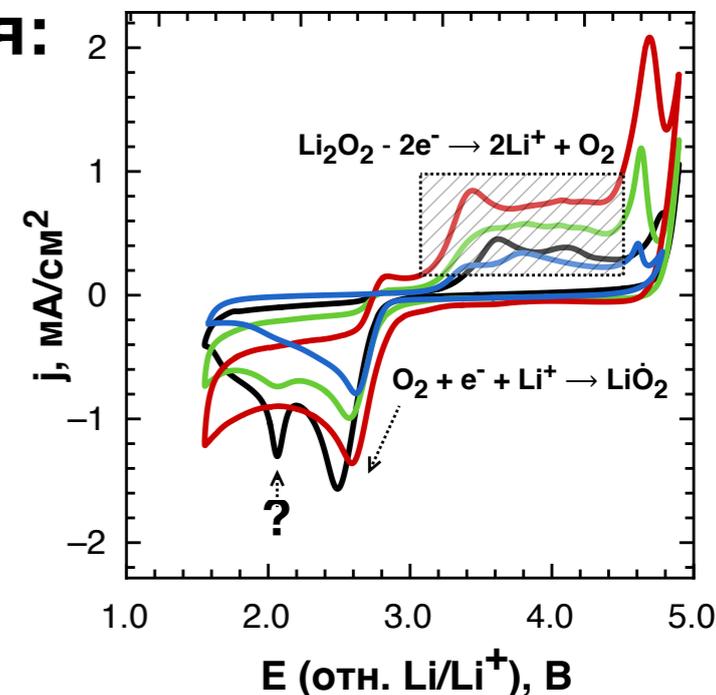
**RRDE:** промежуточные стадии



Herranz et al // J. Phys. Chem. C 116 2012

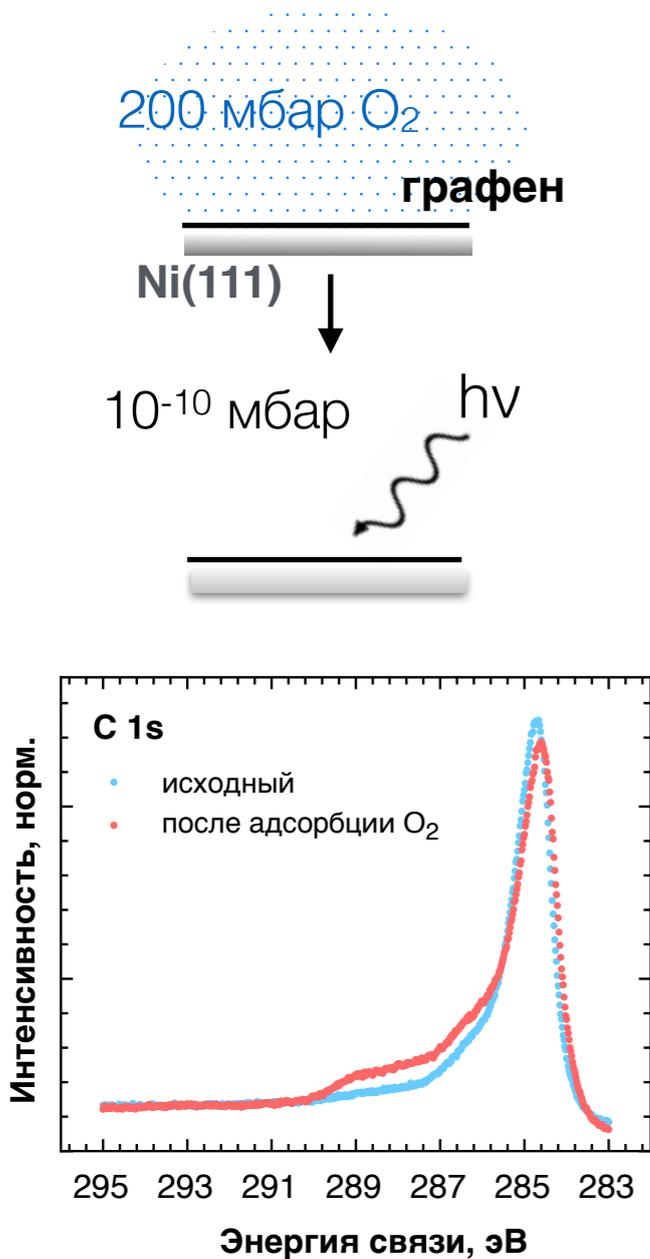
**Вольтамперометрия:**

- ВОПГ (базал. пл.)
- ПГ (базал. пл.)
- ПГ (краев. пл.)
- СУ

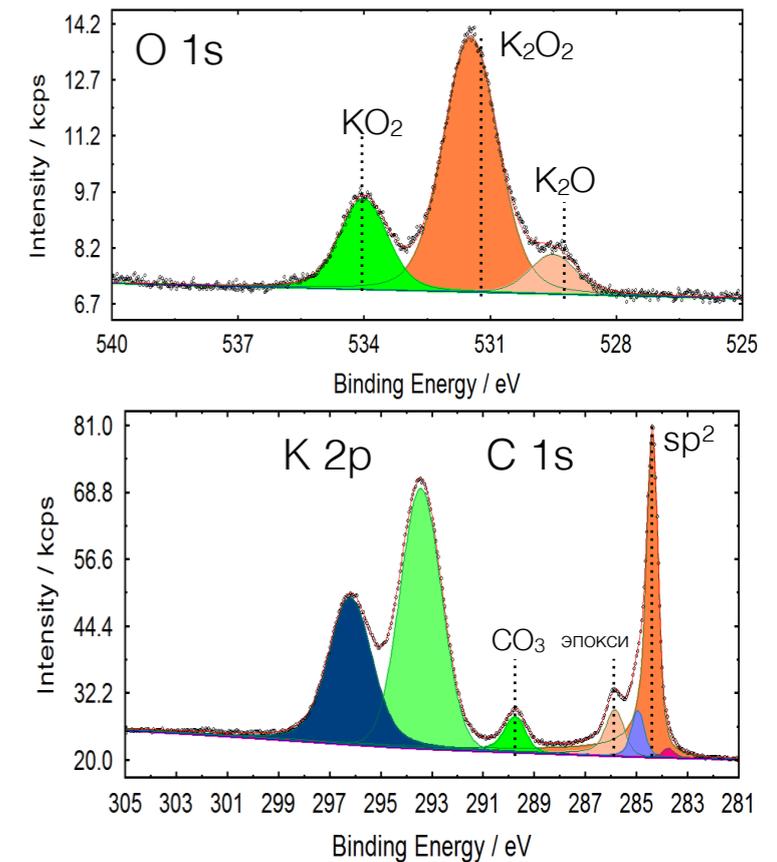
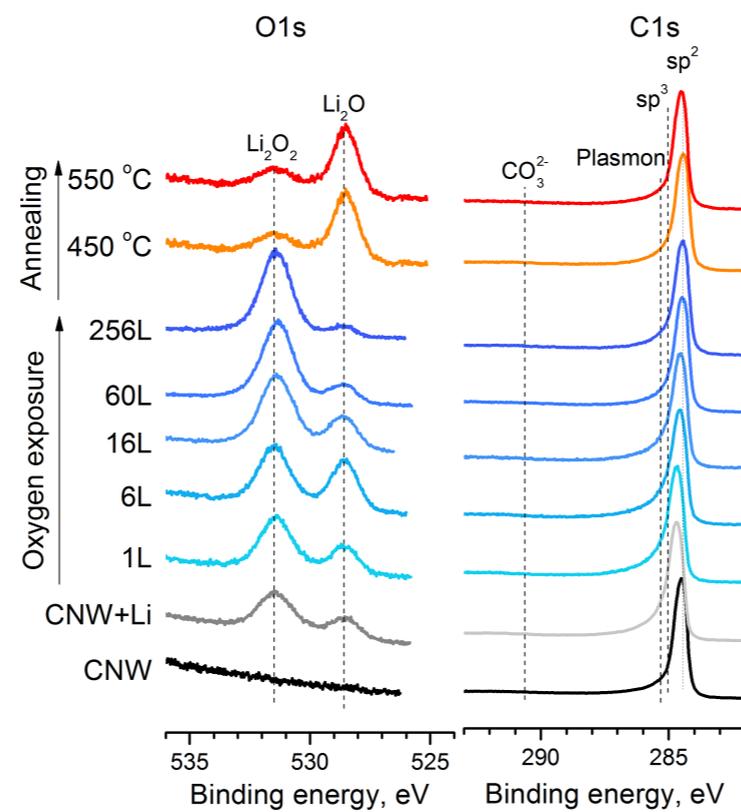
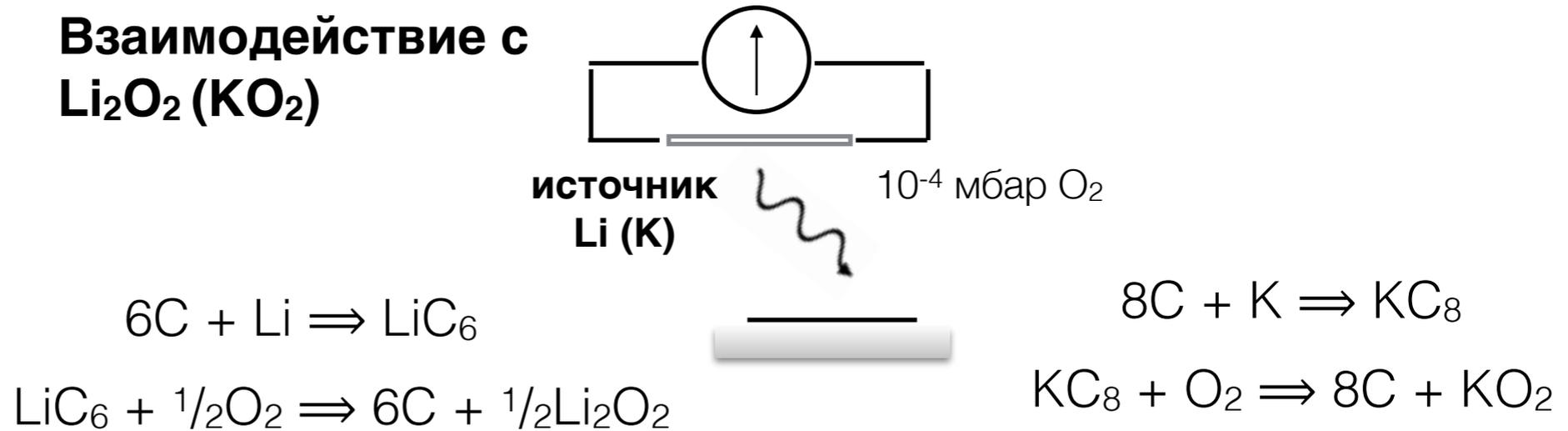


# Исследование химических процессов

## Адсорбция кислорода

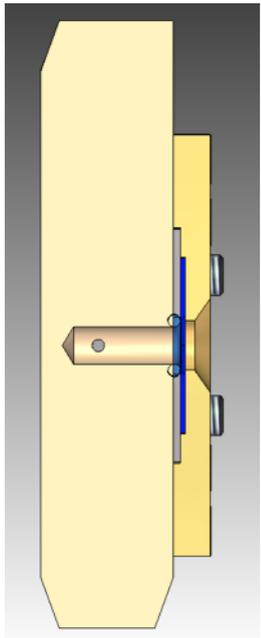


## Взаимодействие с Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (KO<sub>2</sub>)

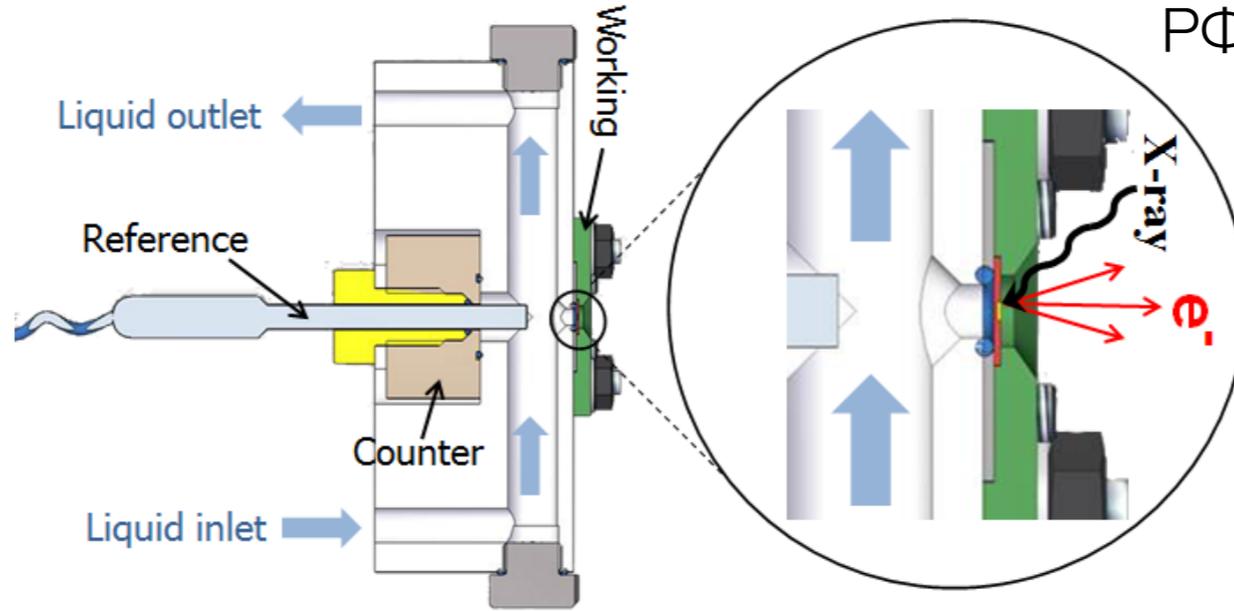


- разработаны методики изучения реакционной способности графена к O<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и KO<sub>2</sub>

# Спектроэлектрохимические исследования: системы с жидким электролитом

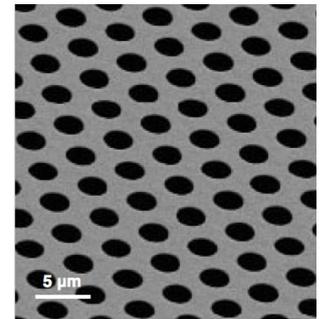
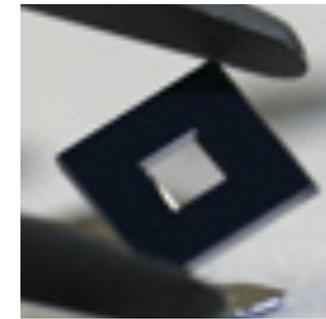


статическая  
ячейка



проточная  
ячейка

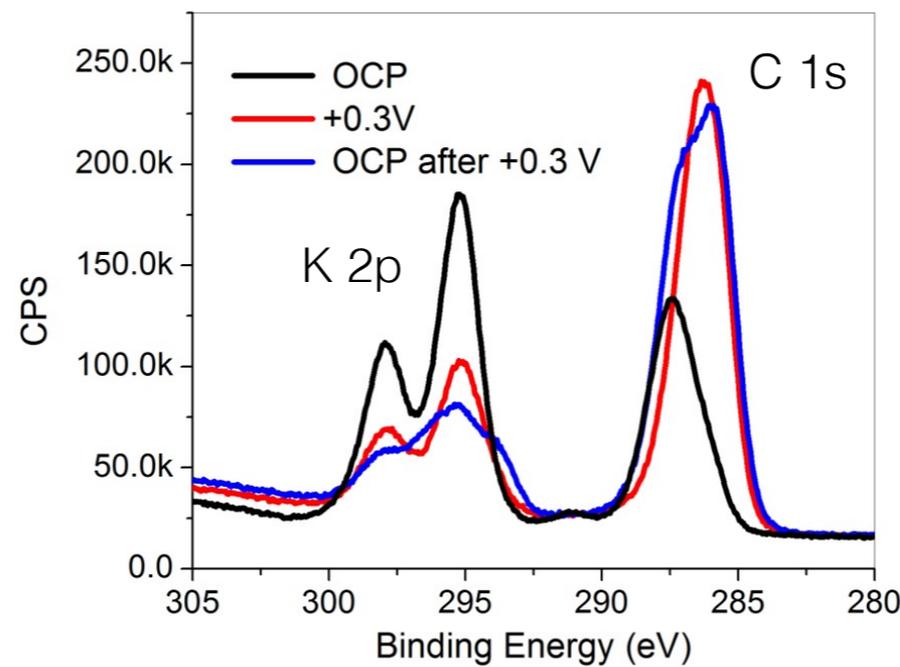
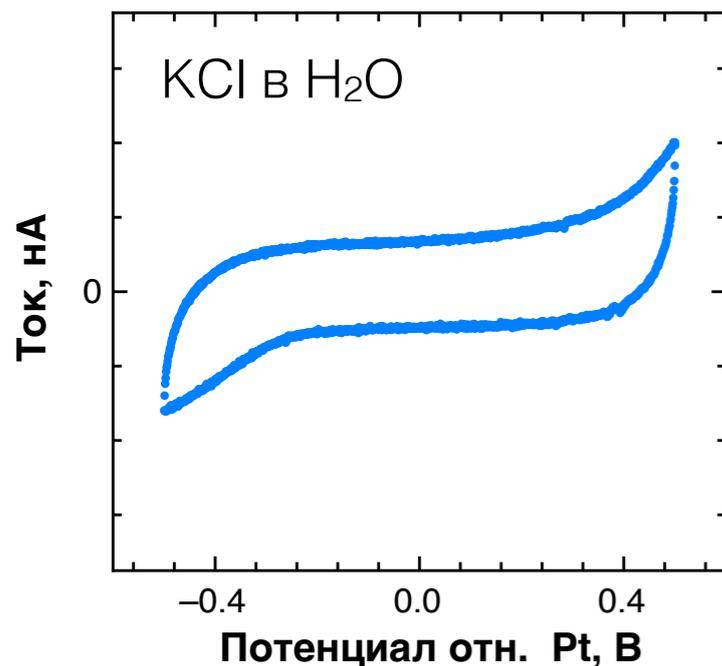
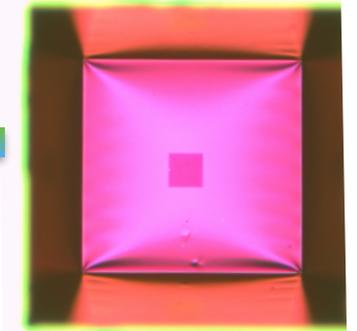
РФЭС



графен



Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> мембрана

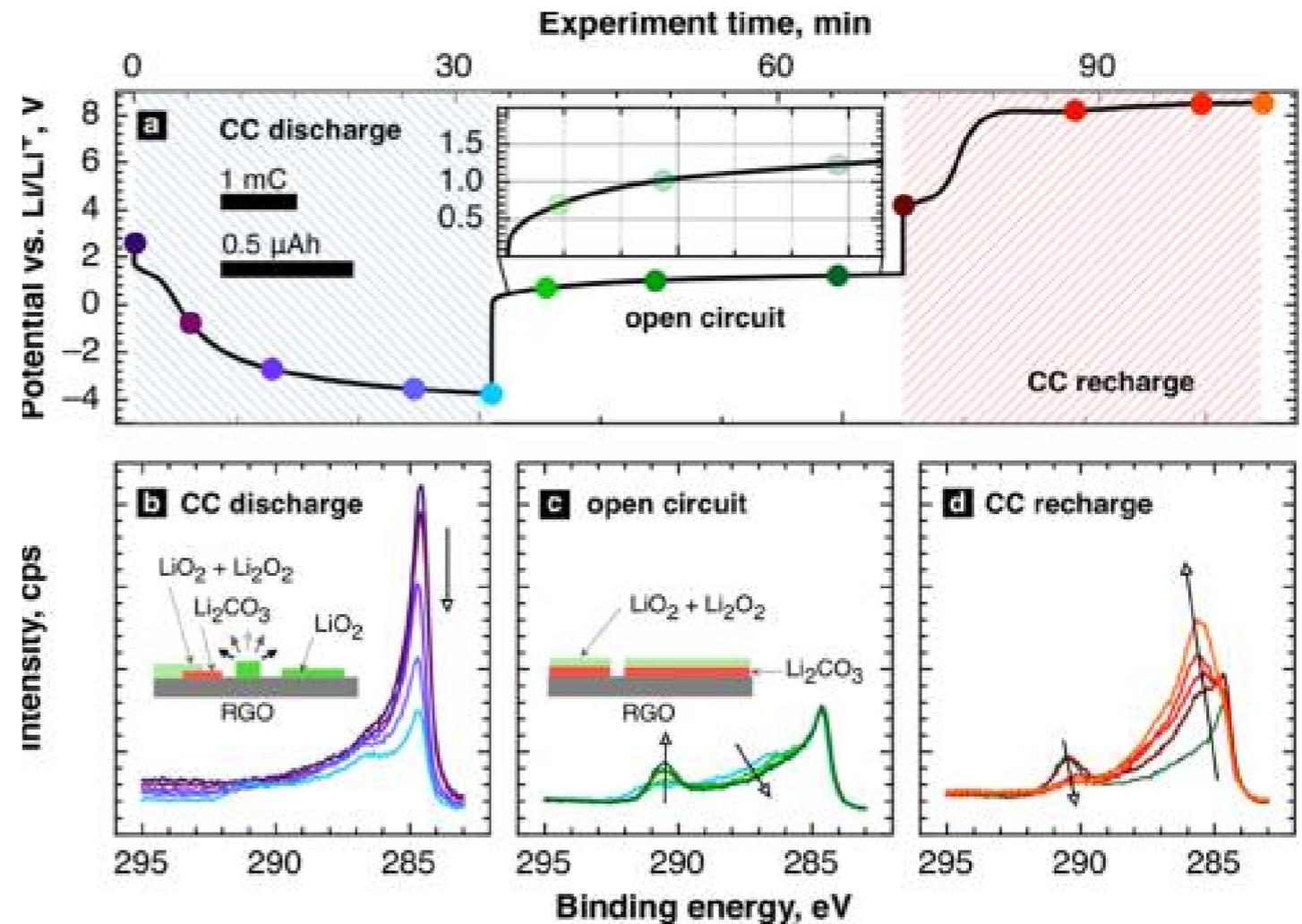
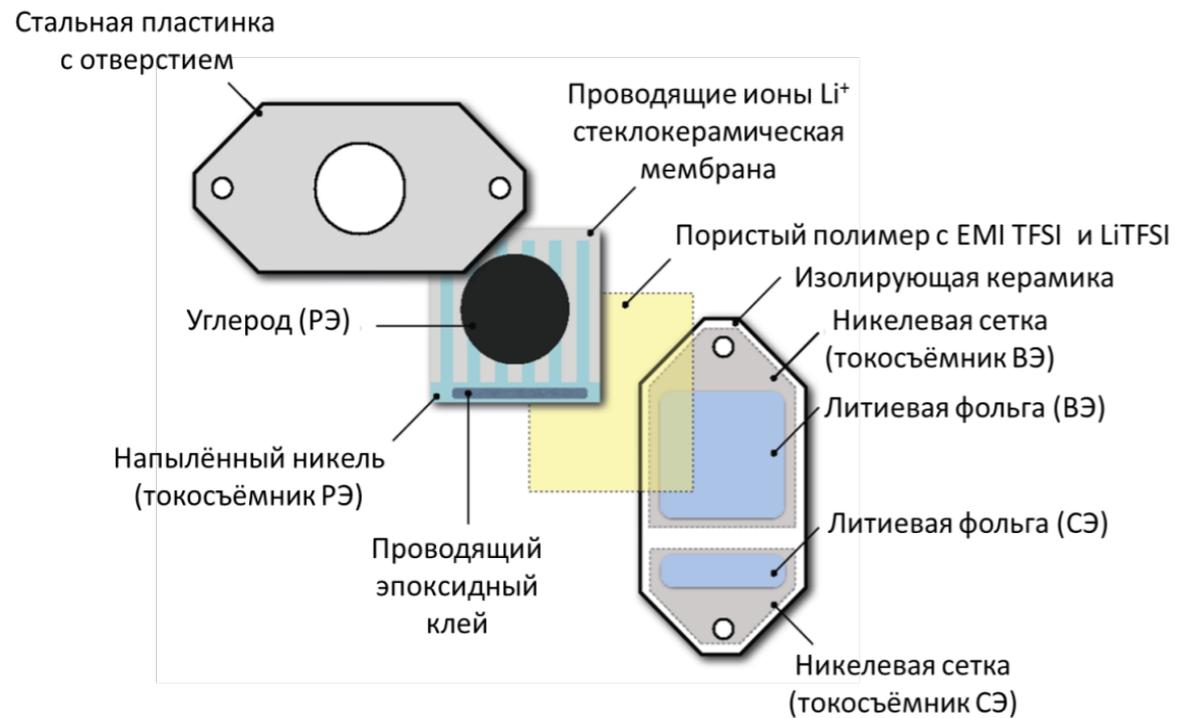


- проведены первичные тесты проточной и статической спектроэлектрохимических ячеек



ЛИНИЯ ISISS

# Спектроэлектрохимические исследования: системы с твердым электролитом



Твердый электролит: LAGP, Nafion, ...  
Анод: Li, Pt, ...

Itkis et al // Nano Lett 13 2013



линия ISISS



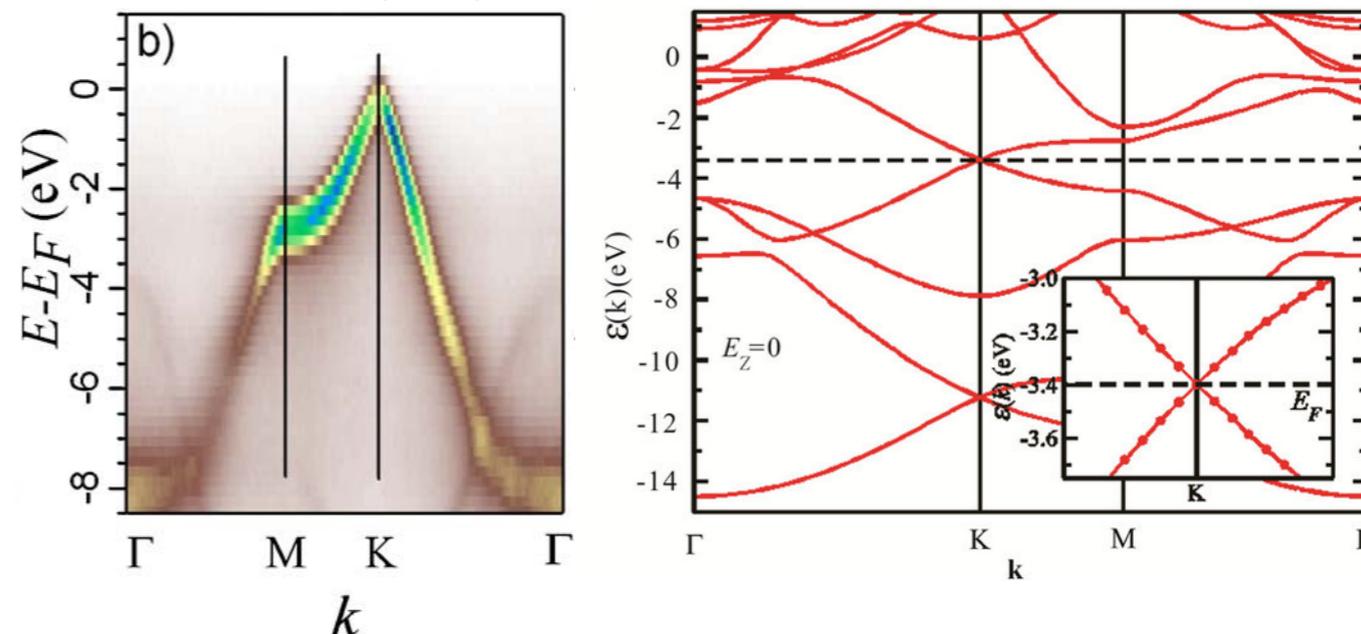
линия CIRCE

- отработаны методики спектроэлектрохимических измерений в литий-кислородной системе и водной системе с полимерным электролитом

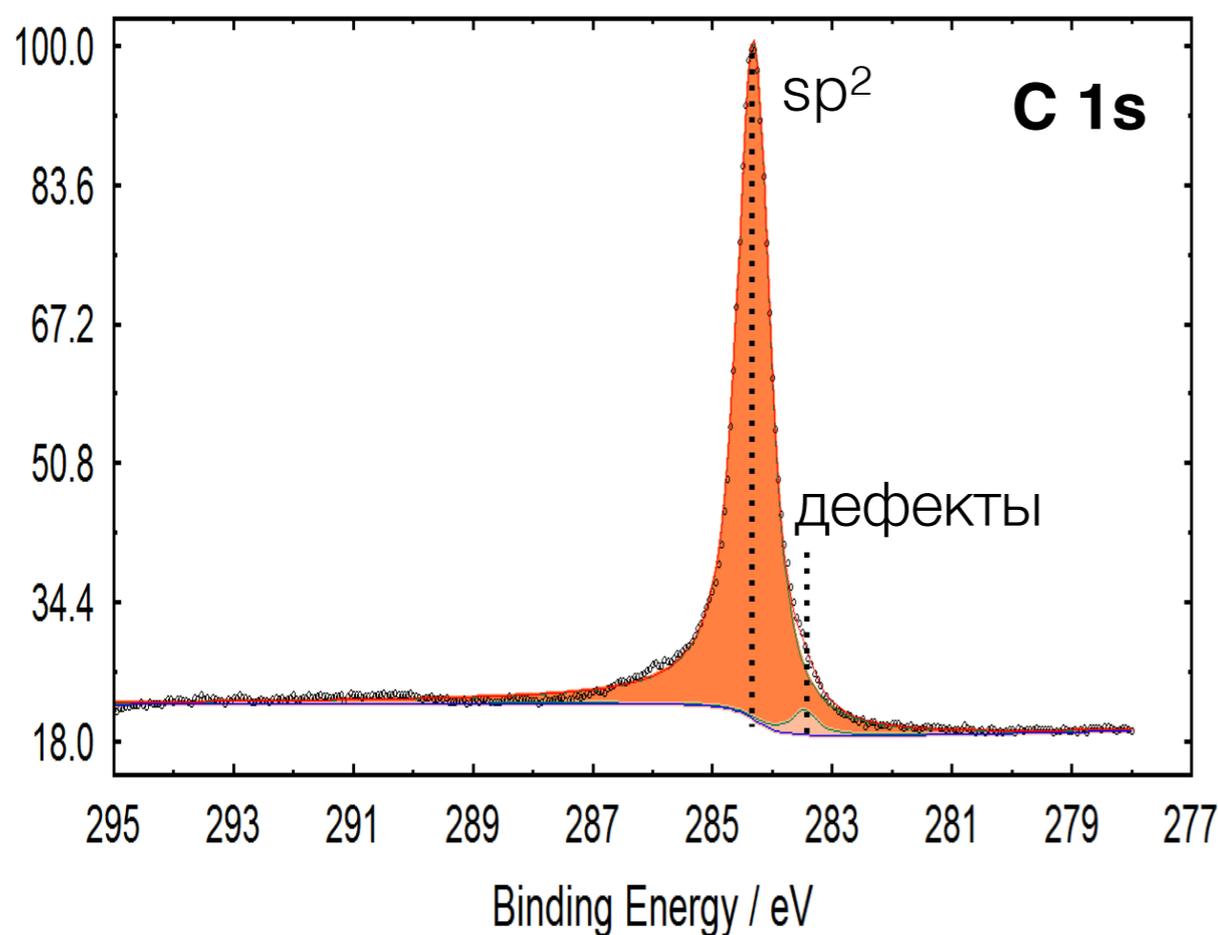
# Модельная система: графен

- плоская 2D поверхность
- возможность контроля хим. состава и электронной конфигурации примесных атомов (РФЭС), электронной структуры (ФЭС, NEXAFS, в т.ч. с угловым разрешением).

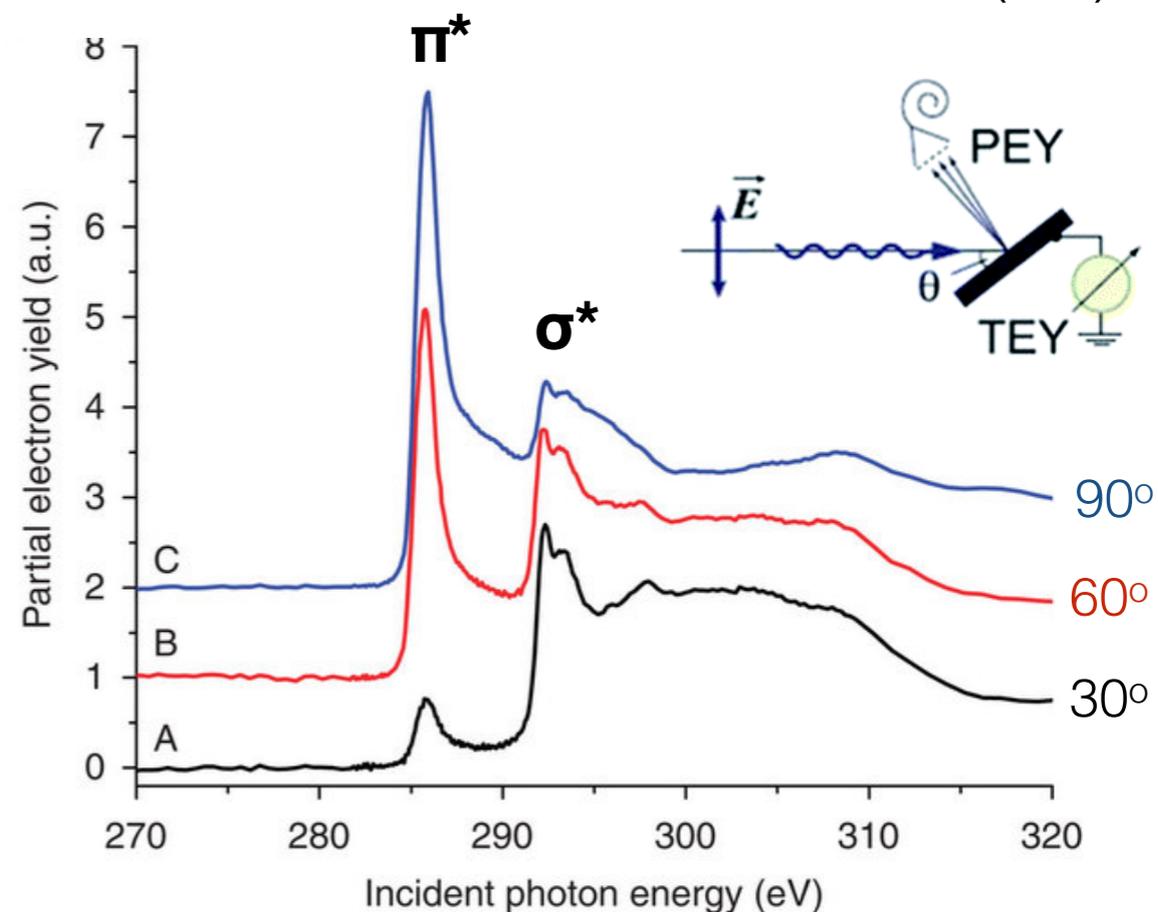
ФЭС (УР)

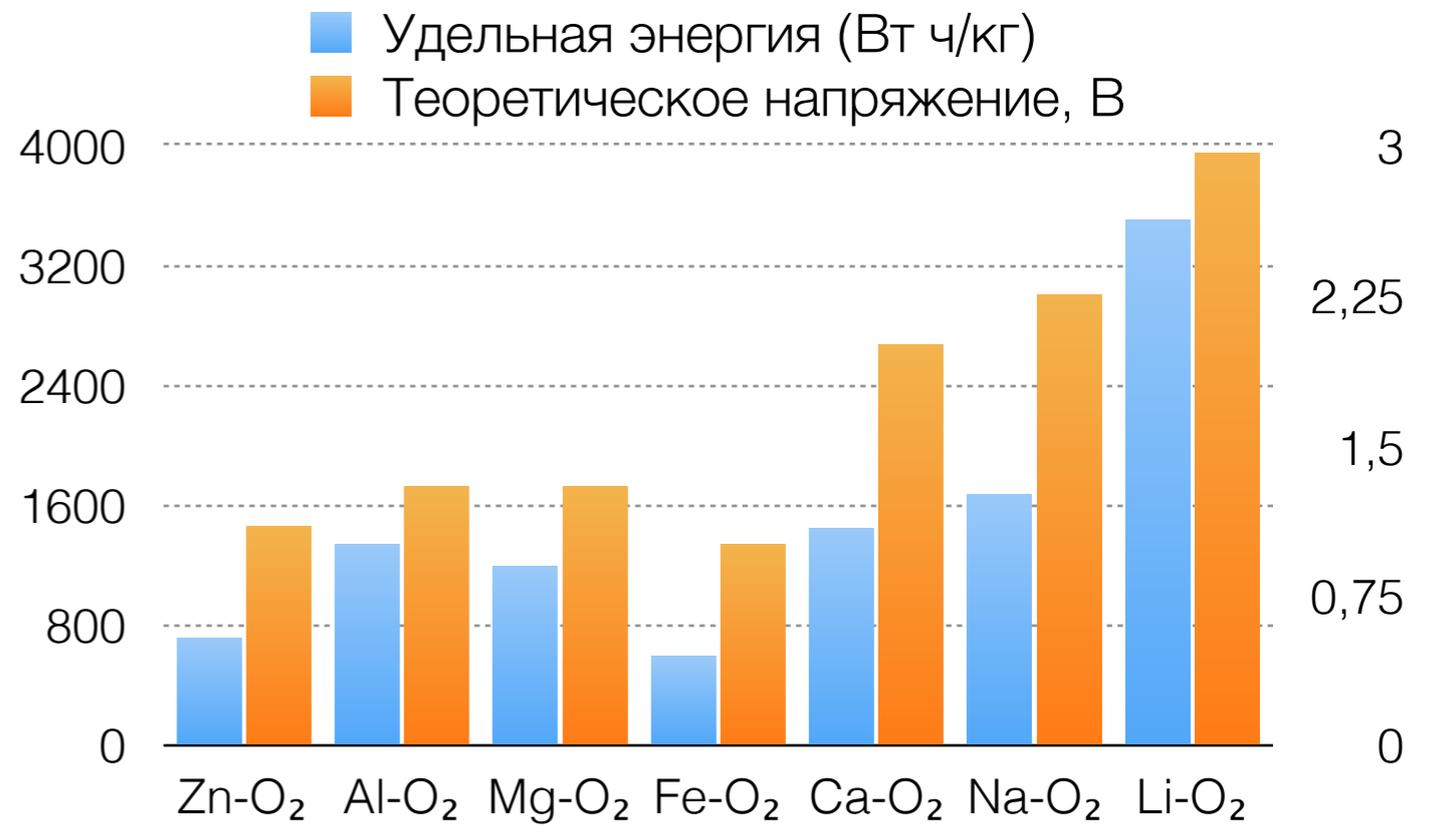
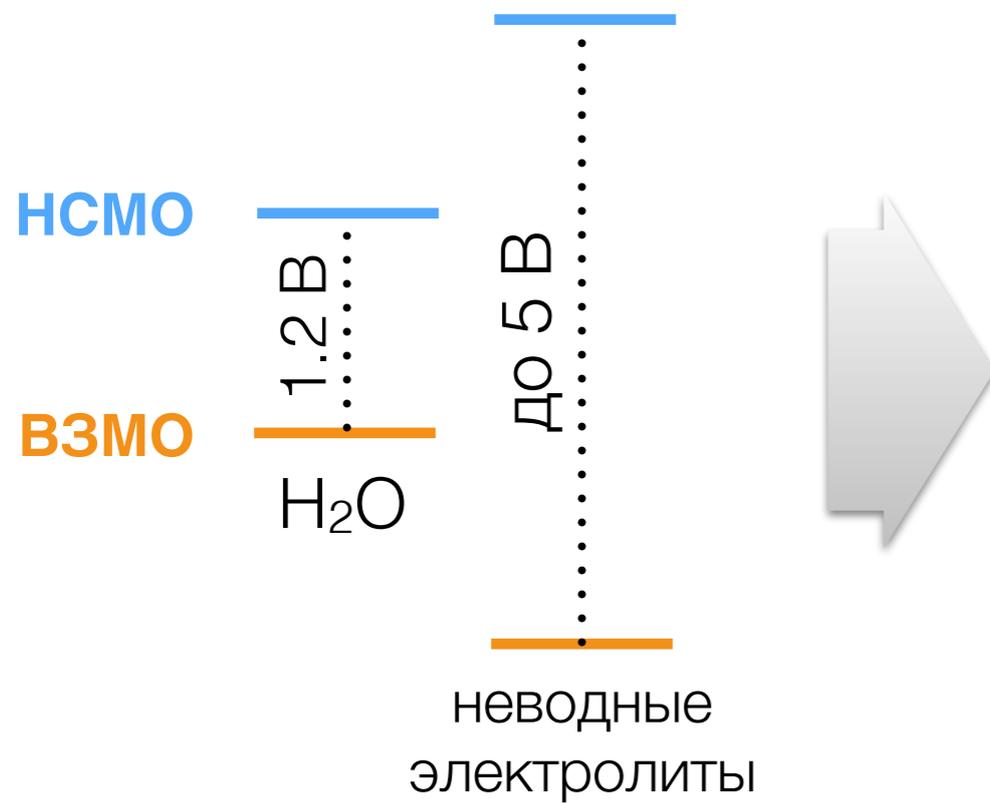


РФЭС



NEXAFS (УР)





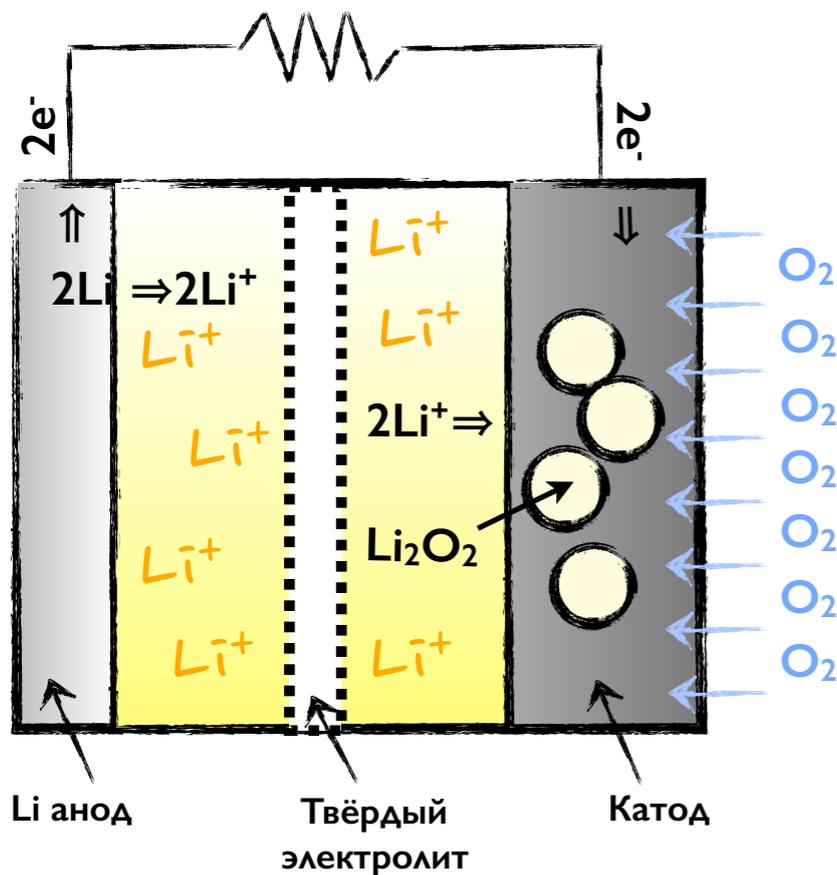
Cheng et al. // Chem Soc Rev 2012

### Катодный процесс:

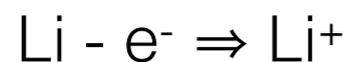


### Особенности:

- Перезаряжаемость
- Может протекать на углероде без катализатора
- **Электрод пассивируется в ходе разряда**
- **Формируются побочные продукты**

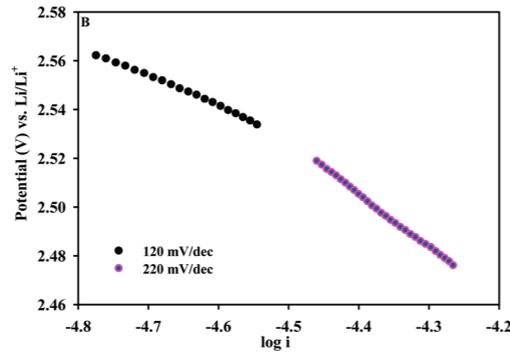
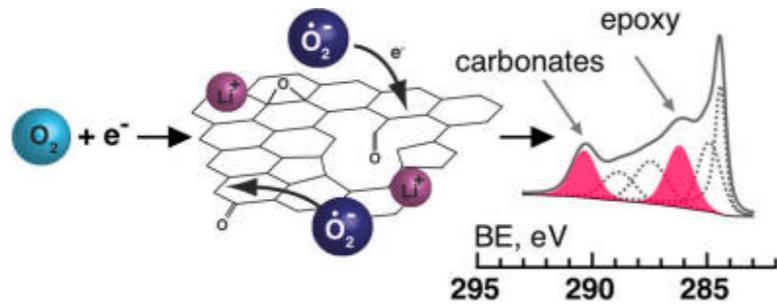


### Анодный процесс:

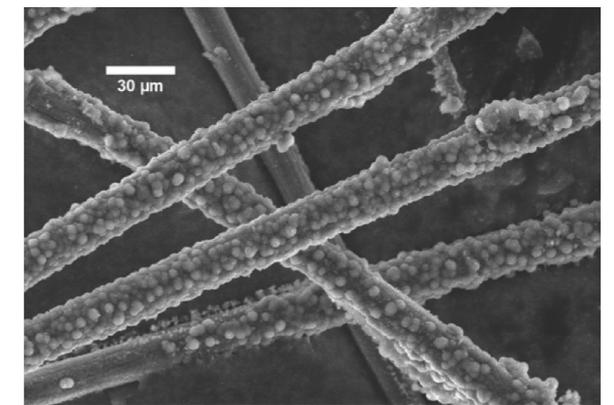


# Эффективный катодный материал

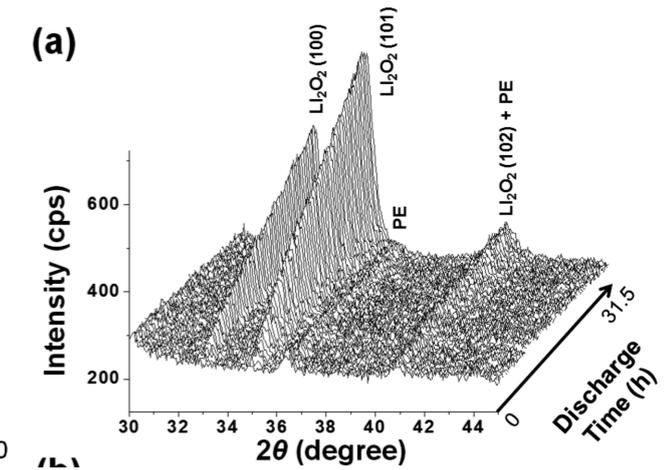
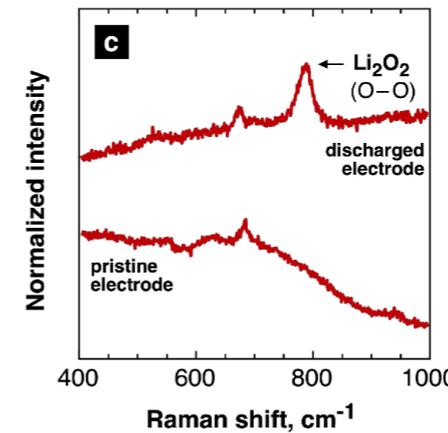
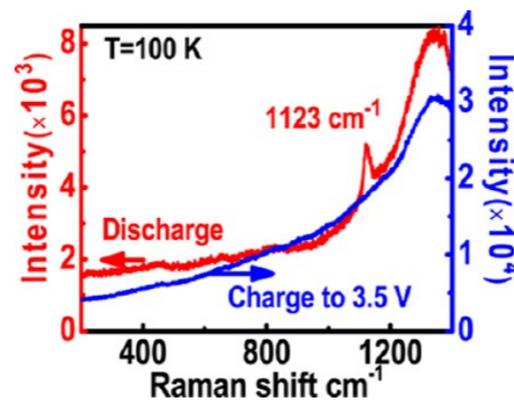
# Механизм



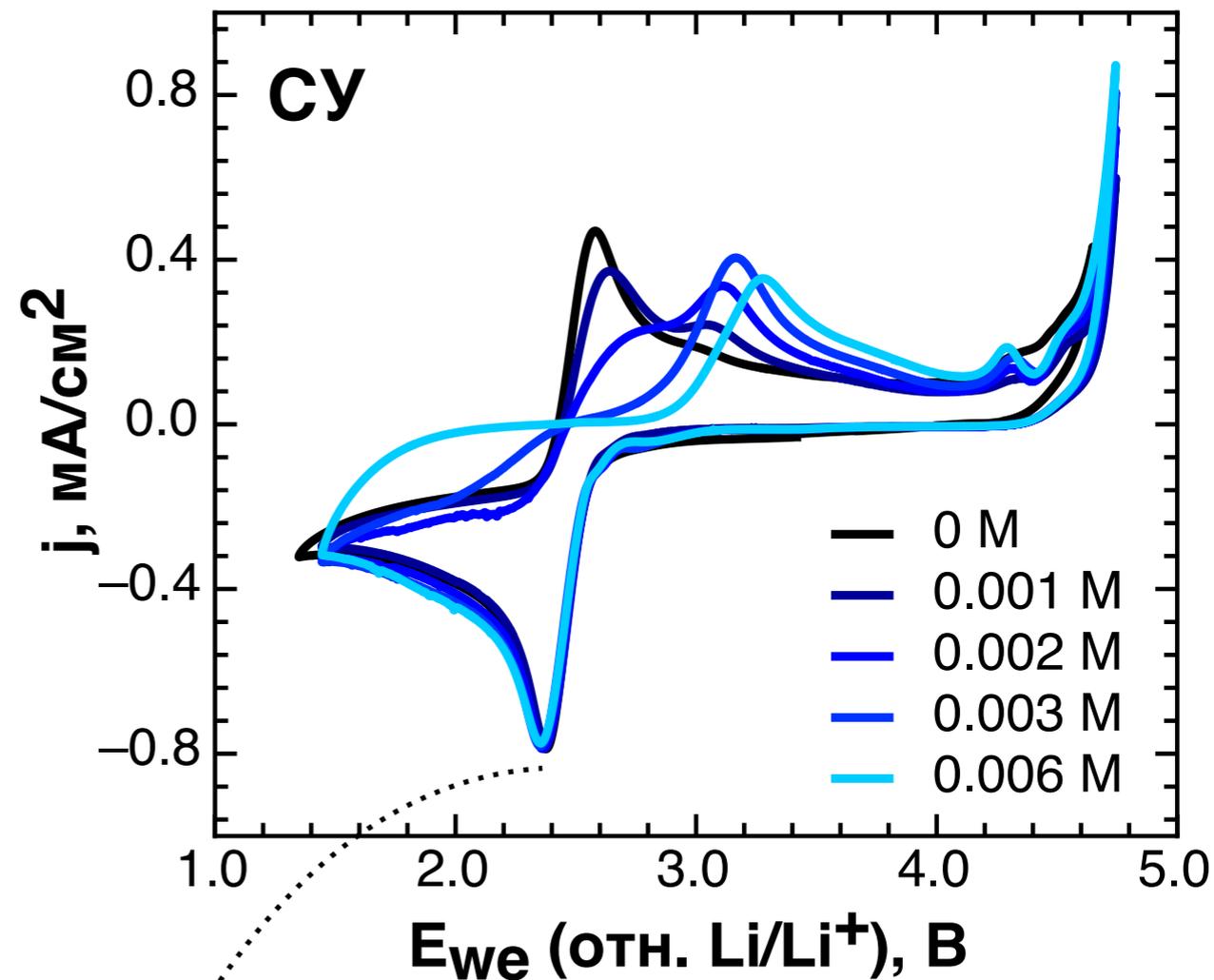
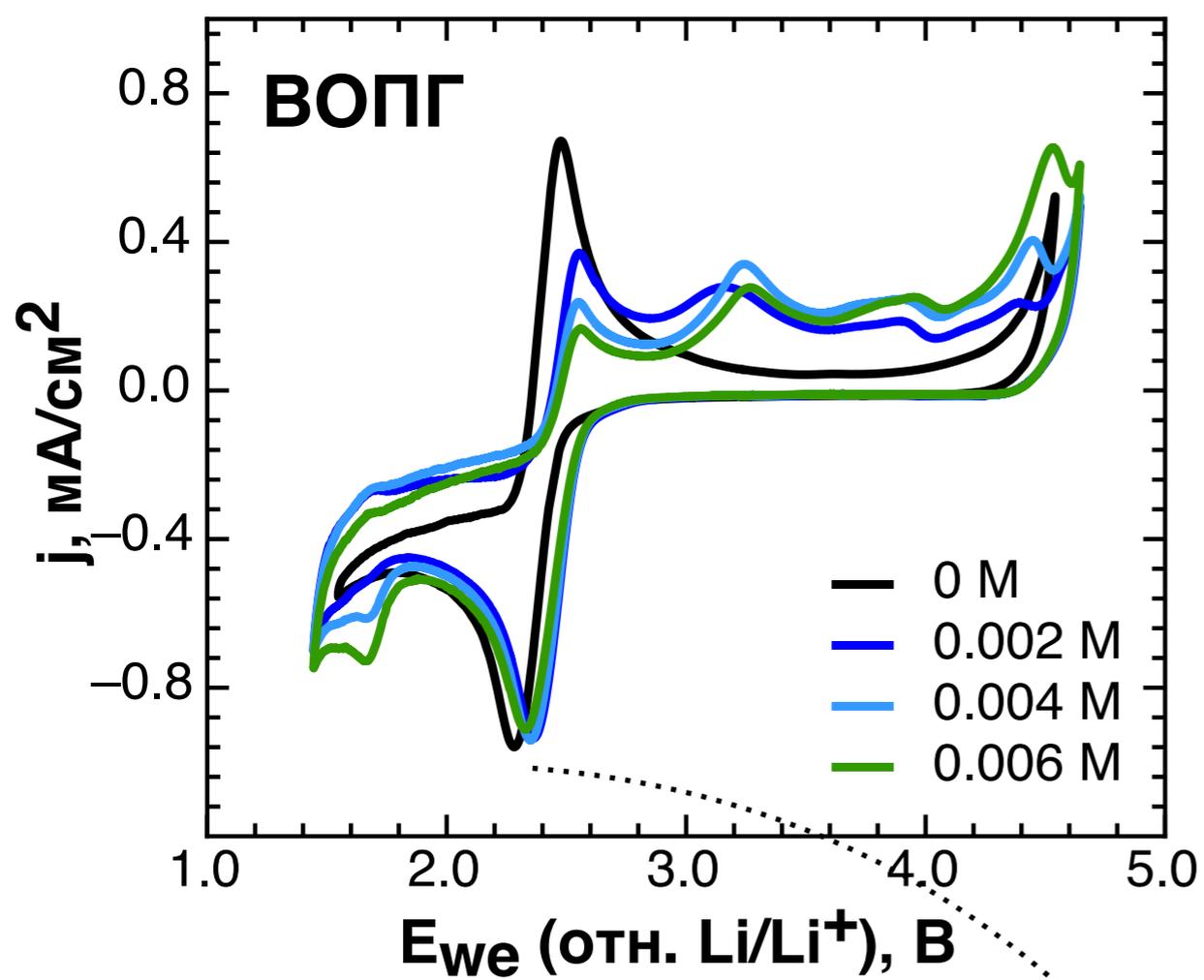
дефекты?  
+ C



# Эффективный электролит

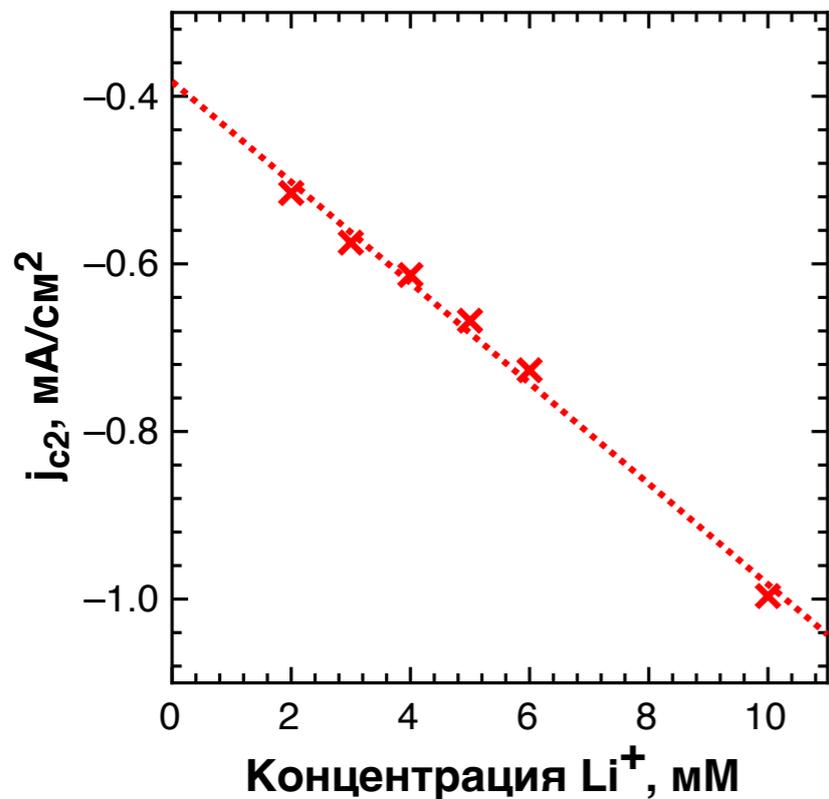
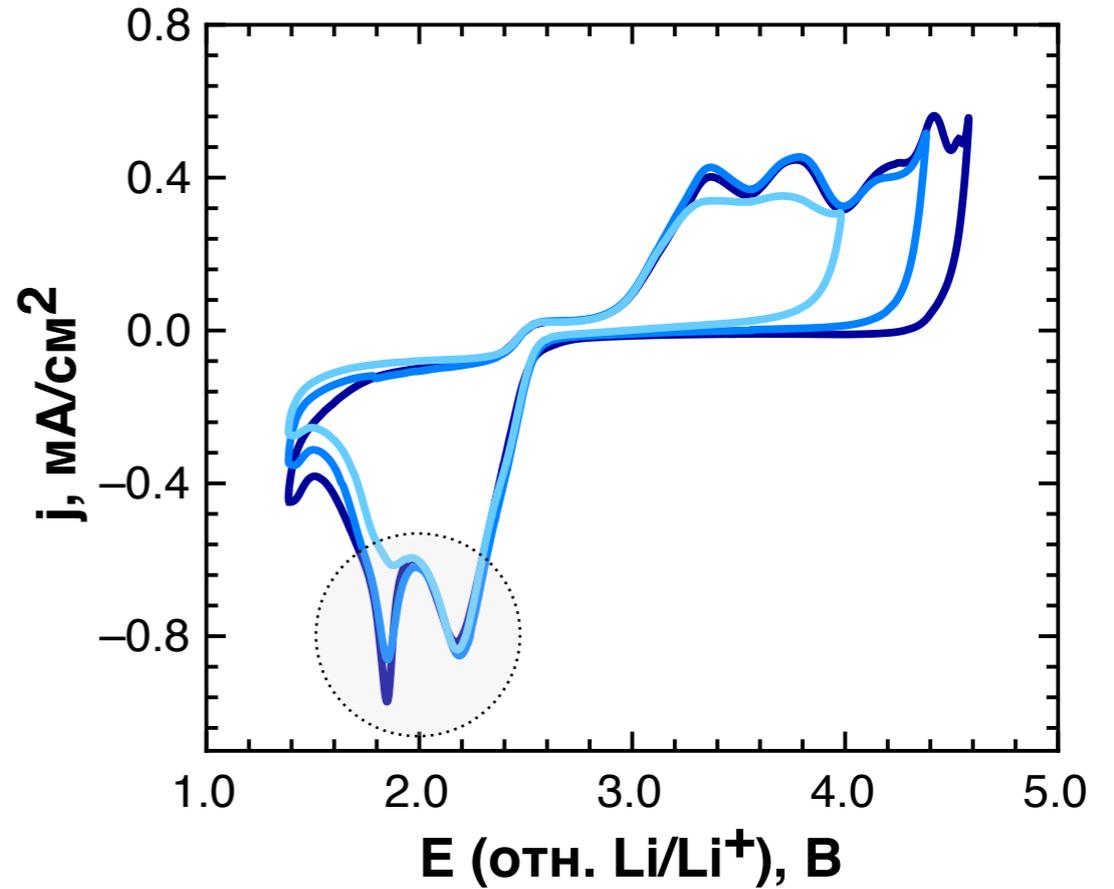
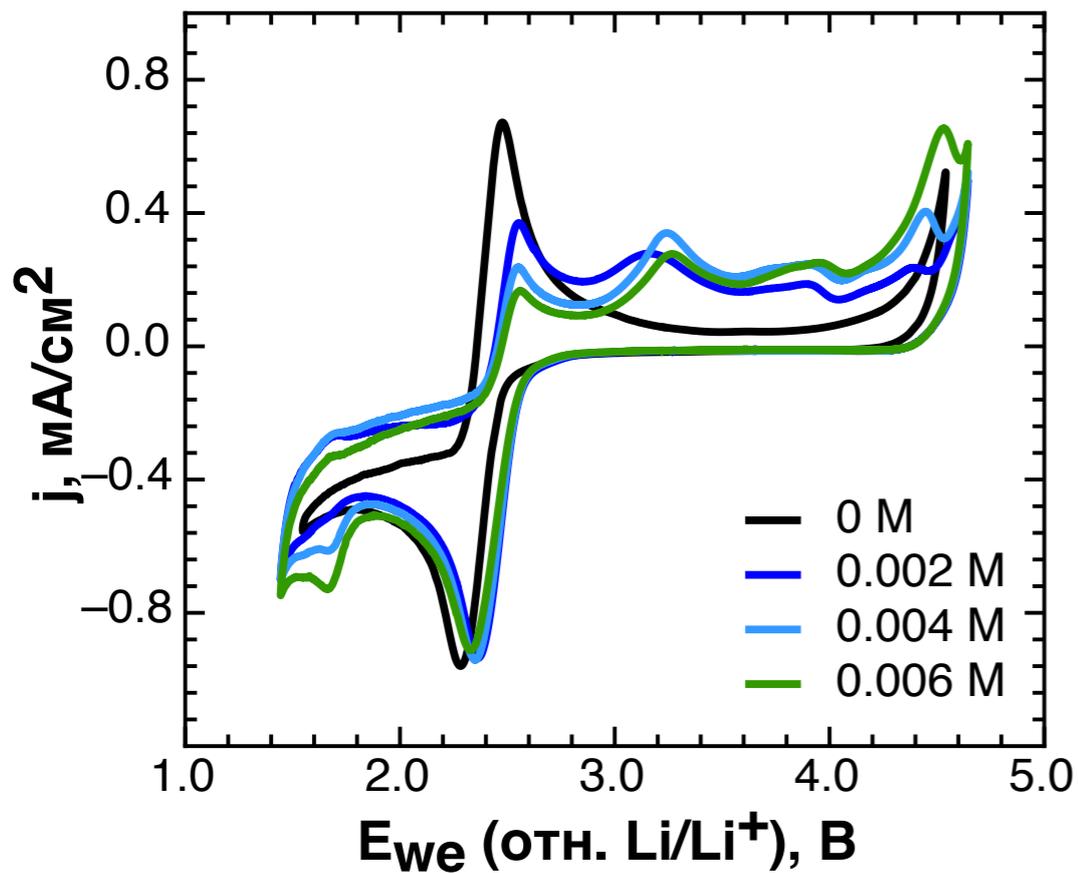


# 1-ая электрохимическая стадия

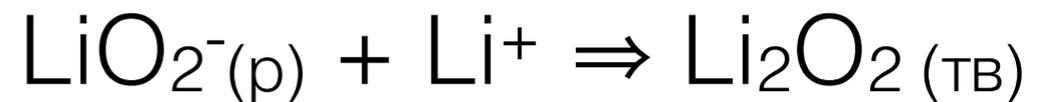


0.1 M ТВА  $\text{ClO}_4^- + \text{LiClO}_4$  в ДМСО  
100 мВ/с

# II<sup>ая</sup> электрохимическая стадия



Реакция 1<sup>го</sup> порядка по Li<sup>+</sup>!

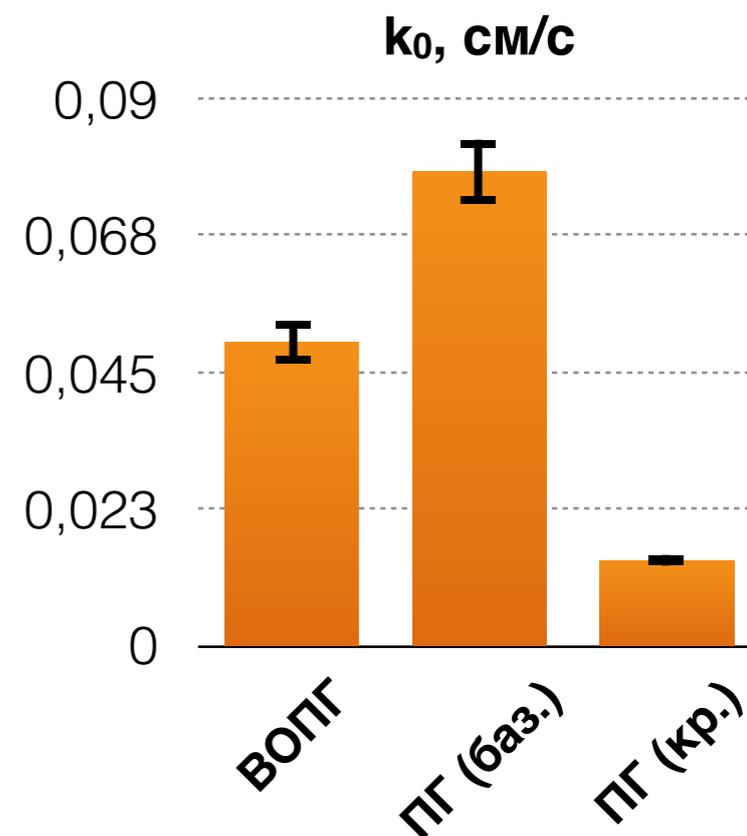
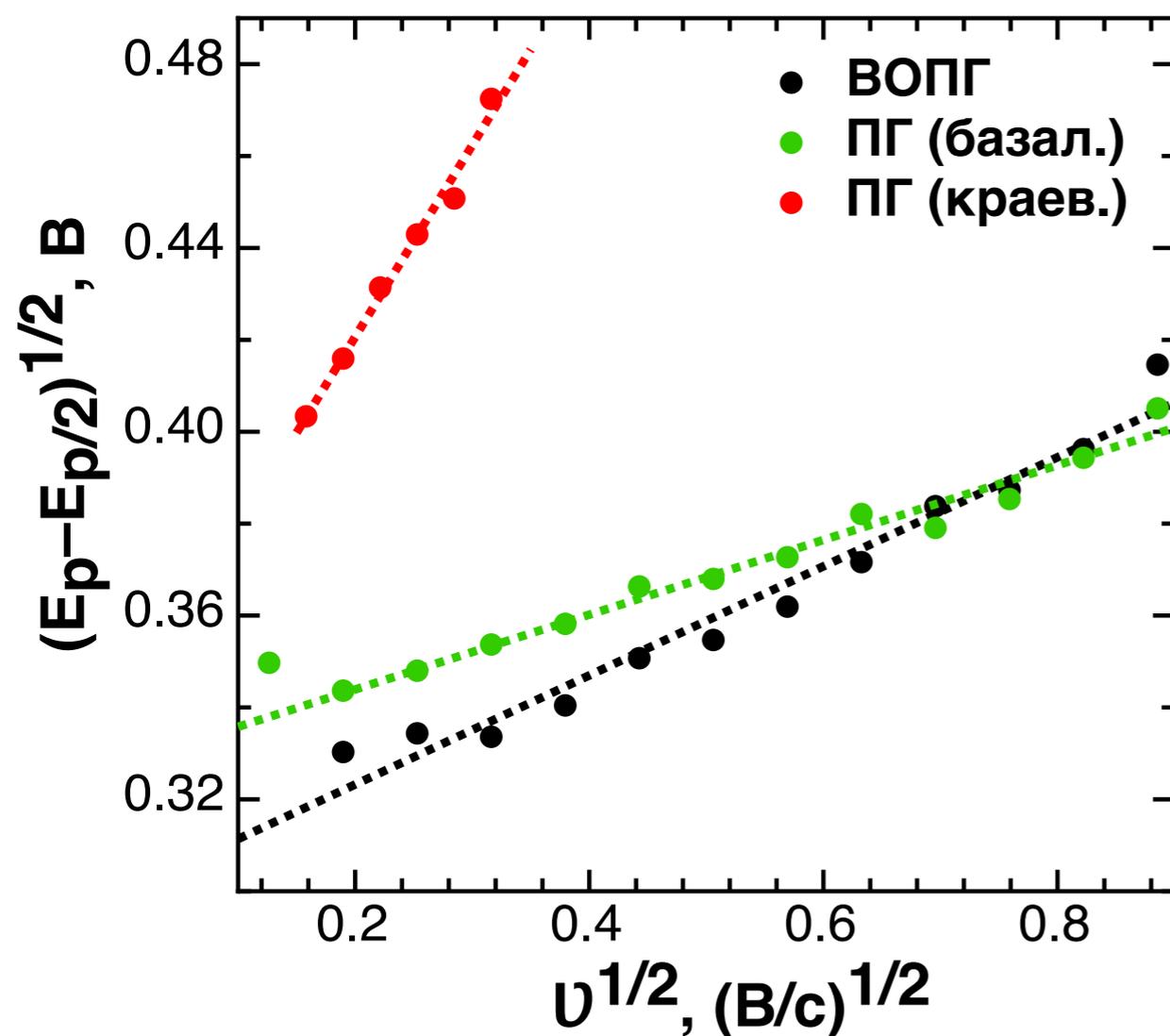


# I<sup>ая</sup> электрохимическая стадия

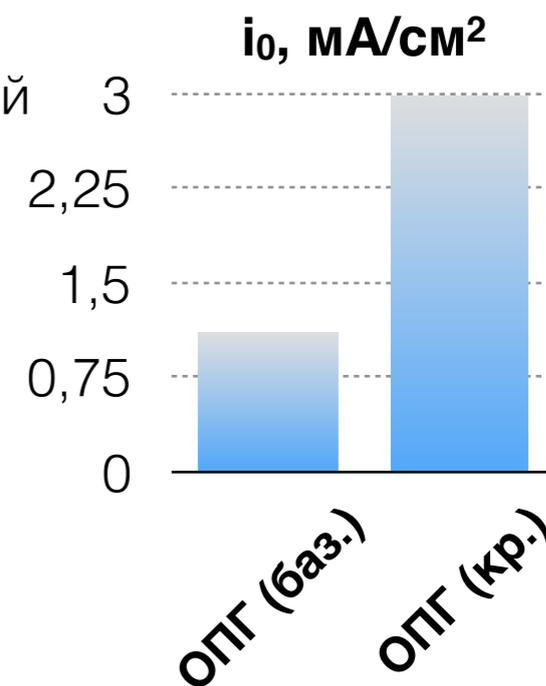
Для необратимых процессов:

$$\left(E_p - E_{p/2}\right)^{1/2} = 2.415 \exp\left(\frac{-0.02F}{RT}\right) D_O^{1/2} k_0^{-1} \nu^{1/2}$$

*Velasco // Electroanalysis 1997*

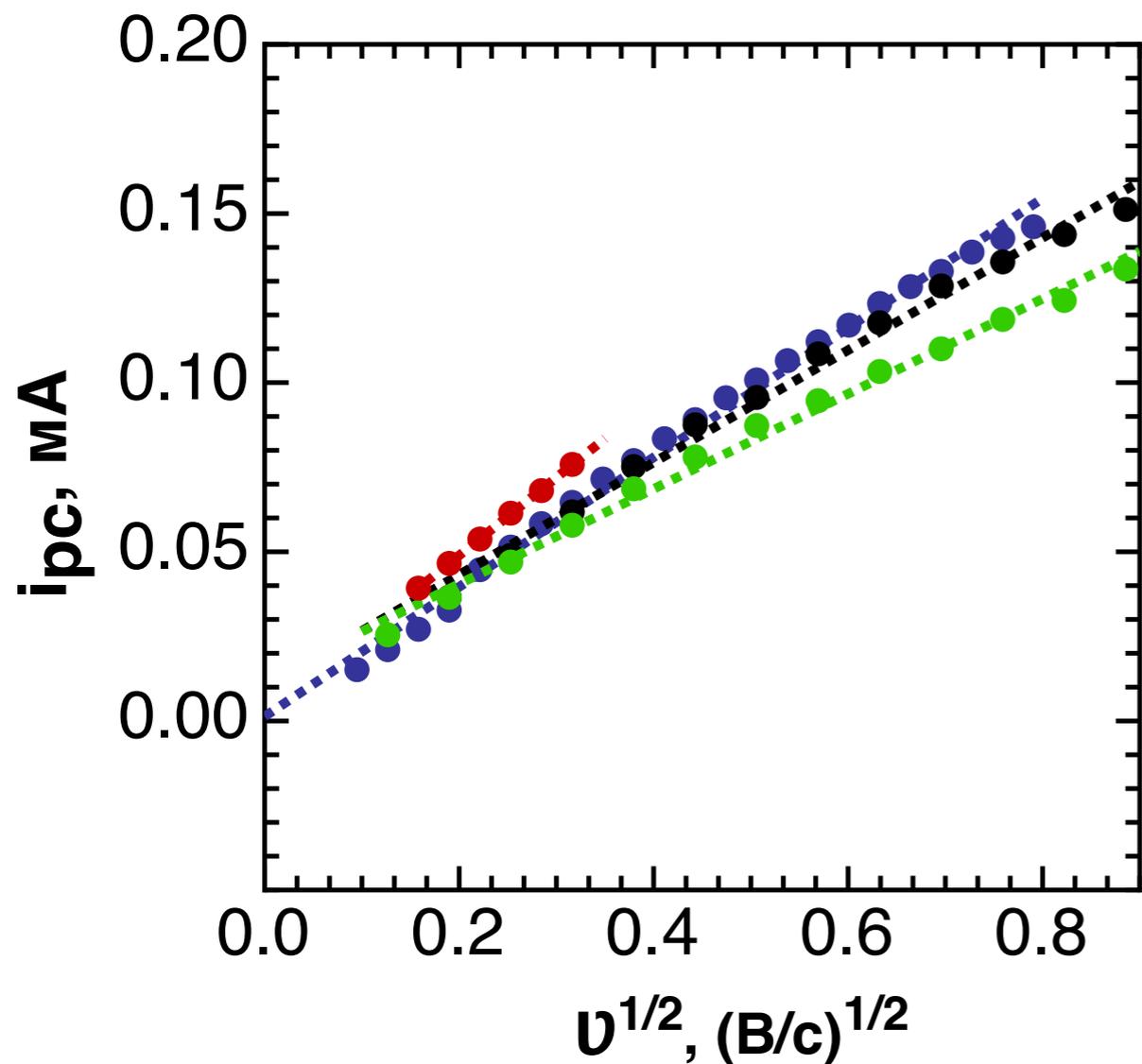


$F_c/F_{c^+}$ , pH 3  
(внешнесферный процесс)

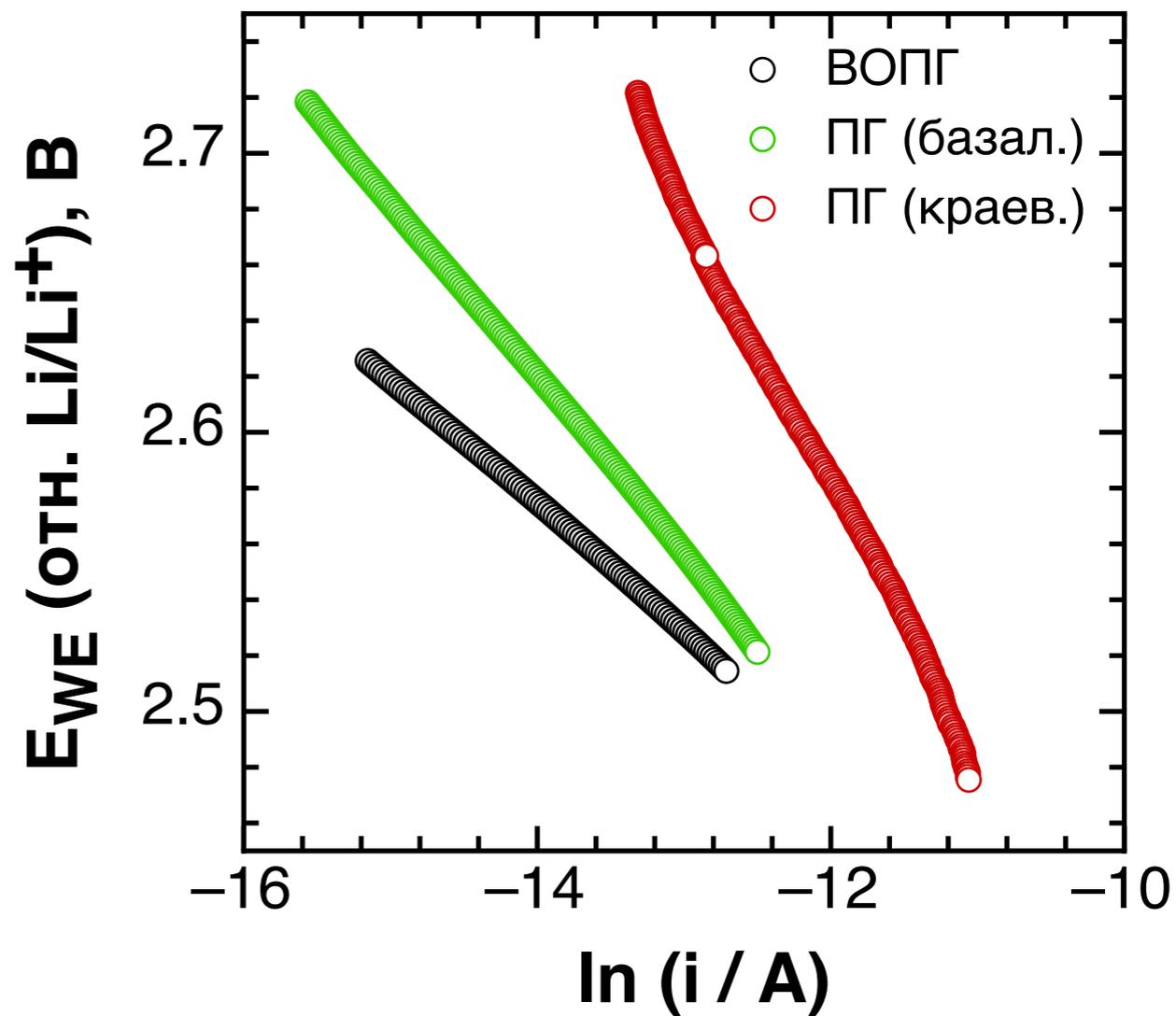


*Morcos et al // Electrochimica Acta 1970*

$$i_p = (2.99 \cdot 10^5) \alpha^{\frac{1}{2}} A C_O^* D_O^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}}$$

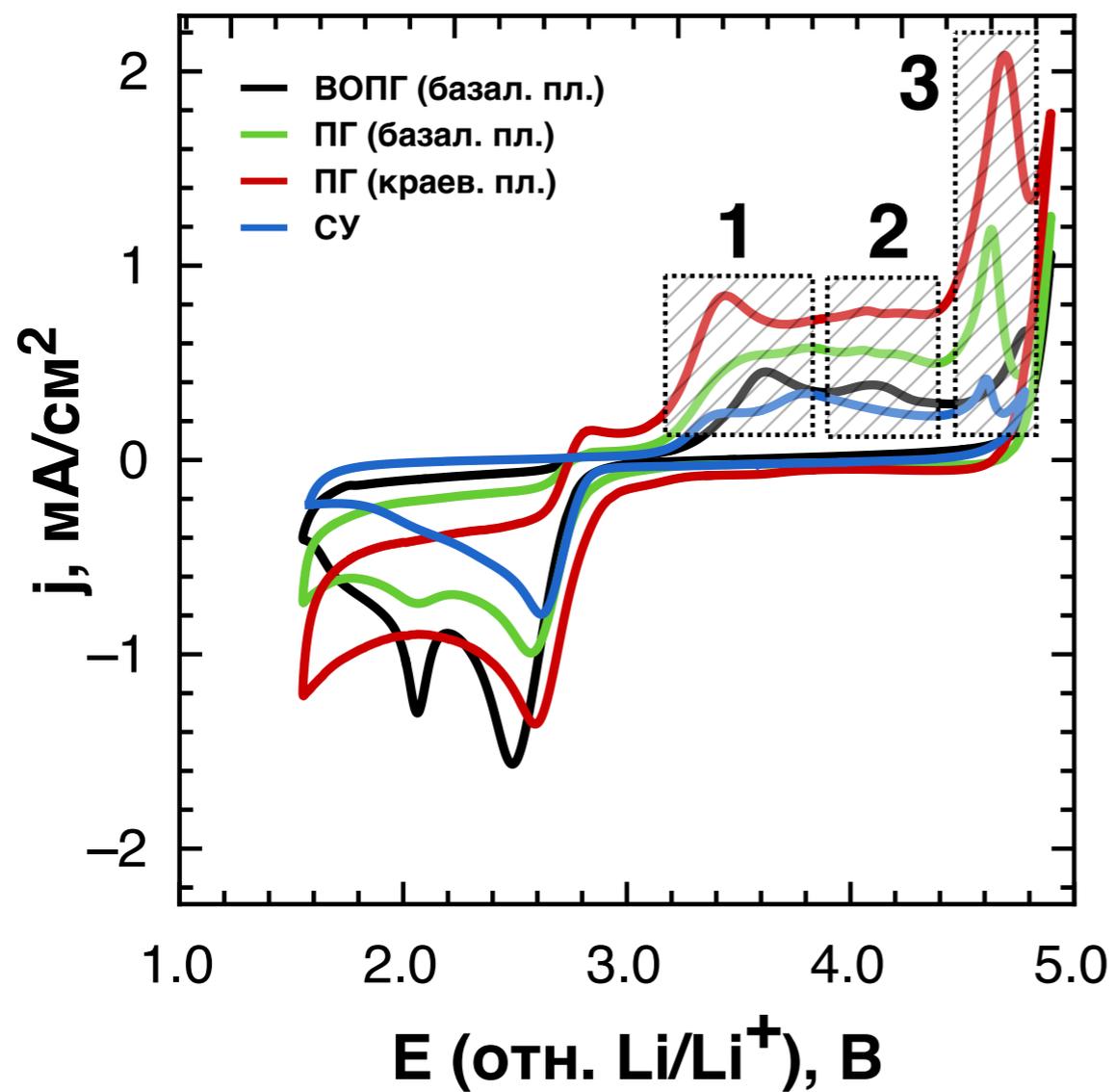


$$E - E_0 = -(anF/RT) \ln i + \ln i_0$$

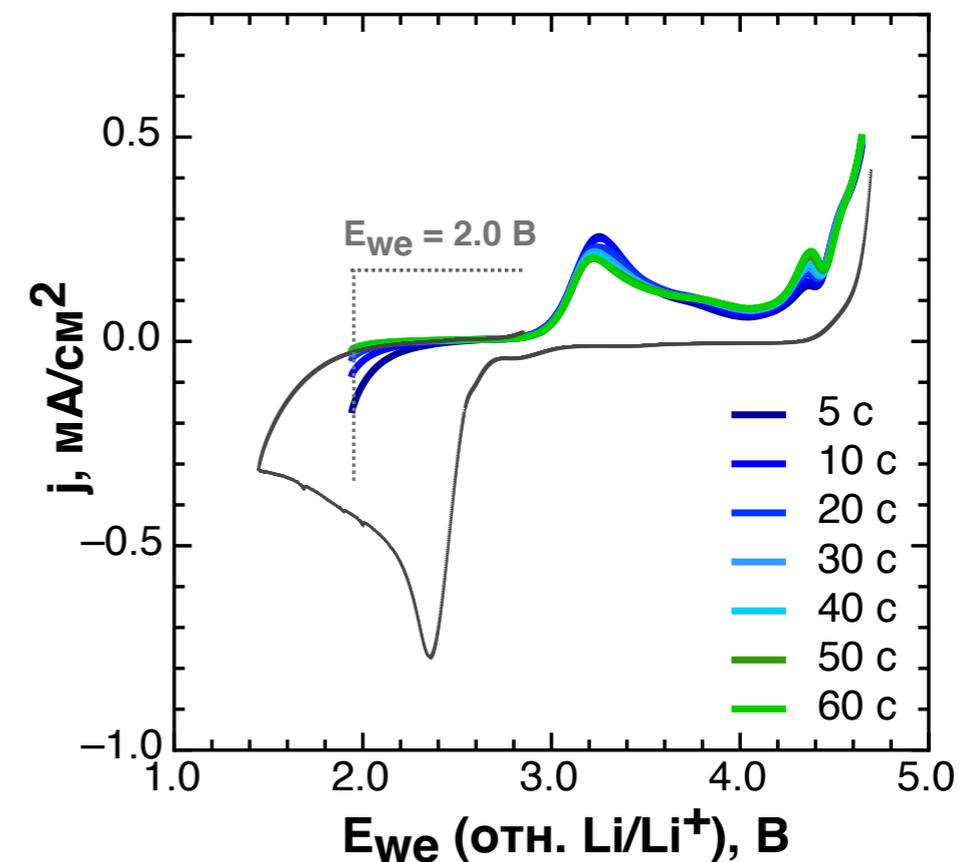
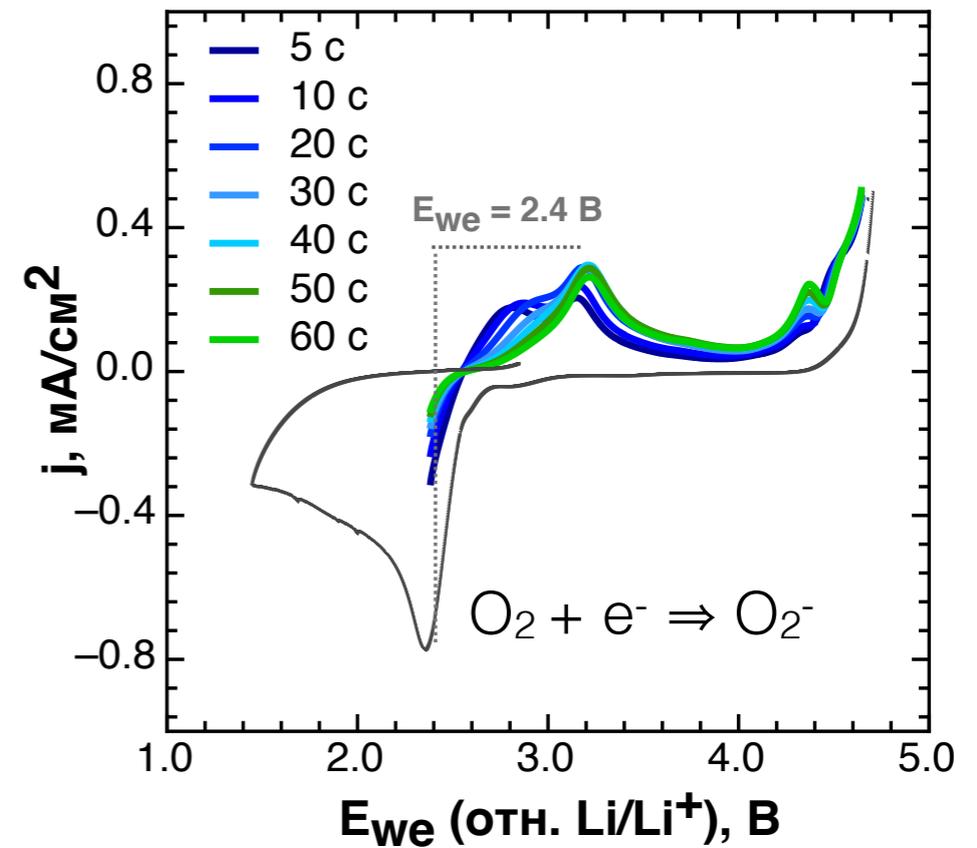


$$i = F A k^0 \left[ C_O(0, t) e^{-\alpha f (E - E^{0'})} - C_R(0, t) e^{(1-\alpha) f (E - E^{0'})} \right]$$

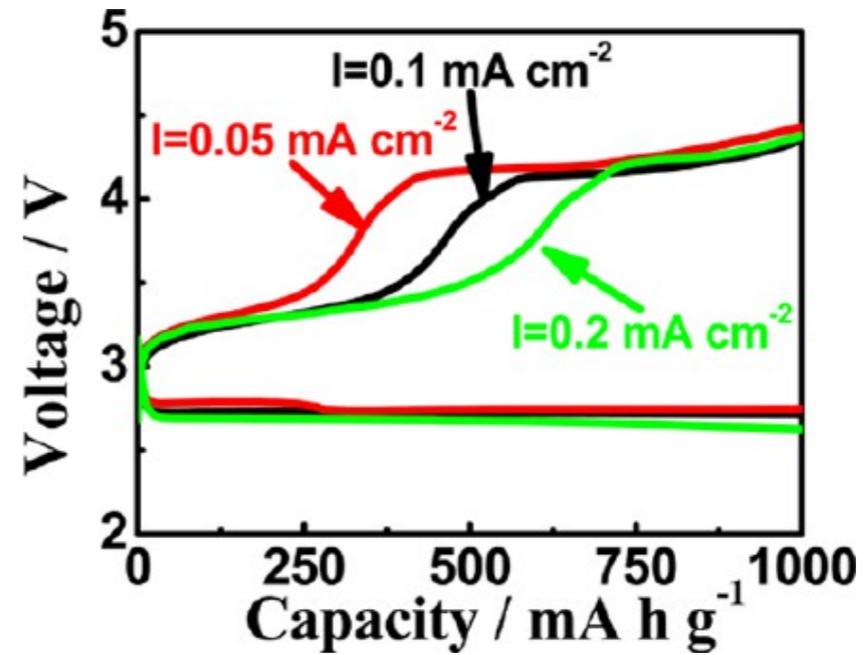
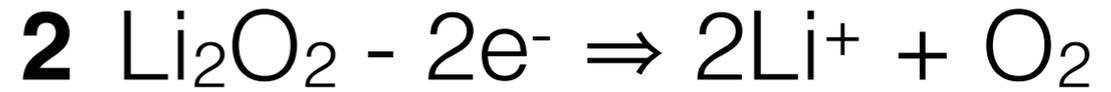
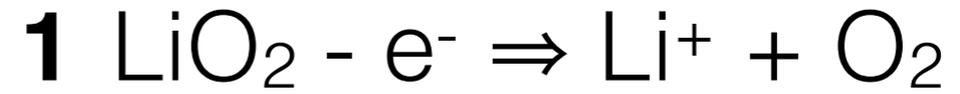
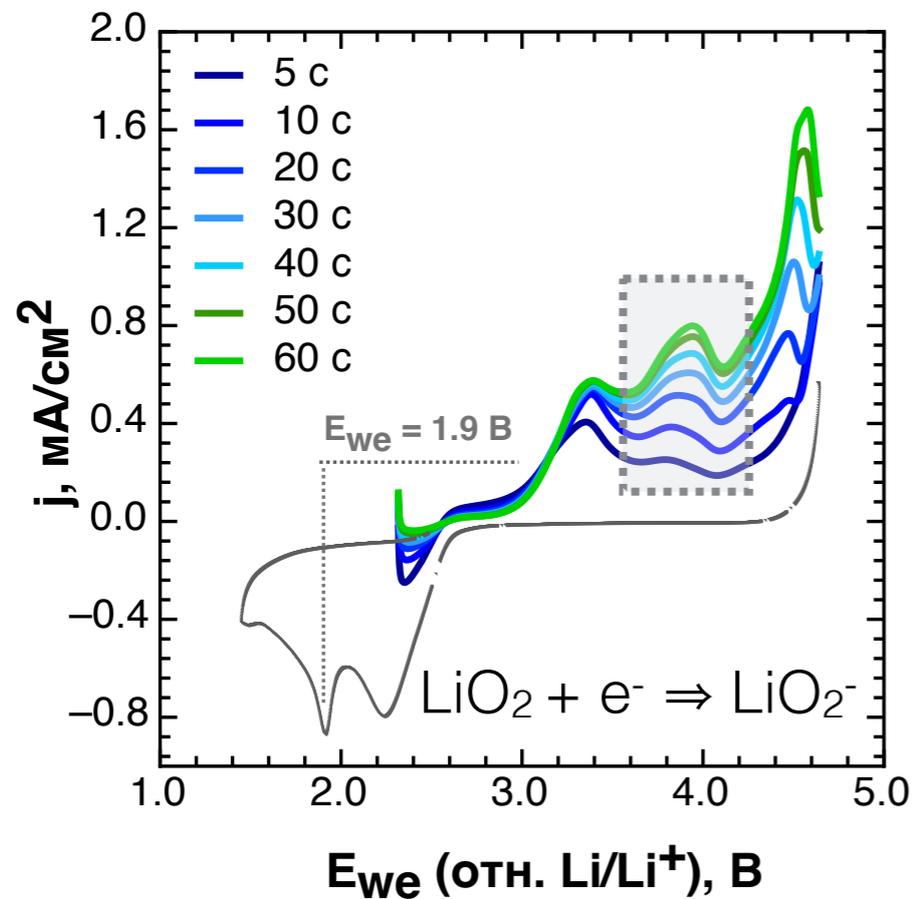
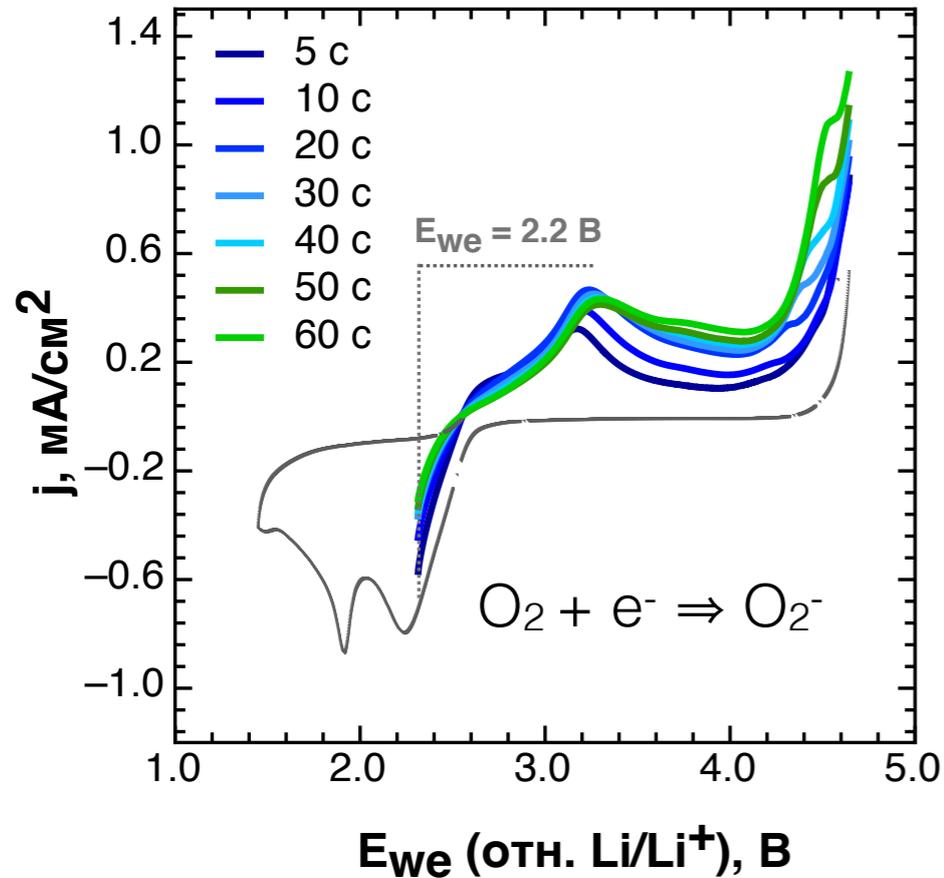
# Процессы заряда



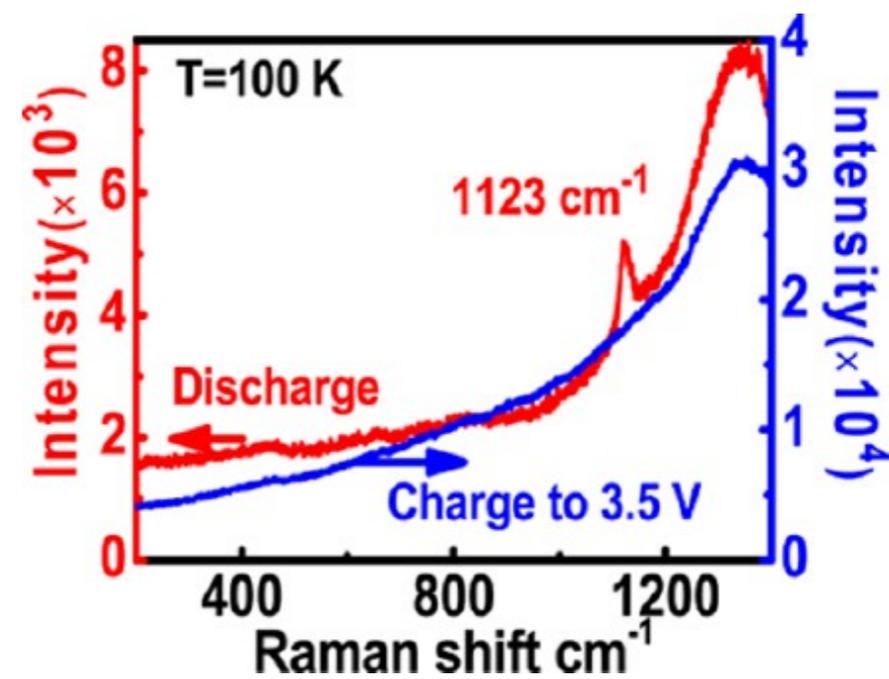
## Стеклоуглерод



# ВОПГ

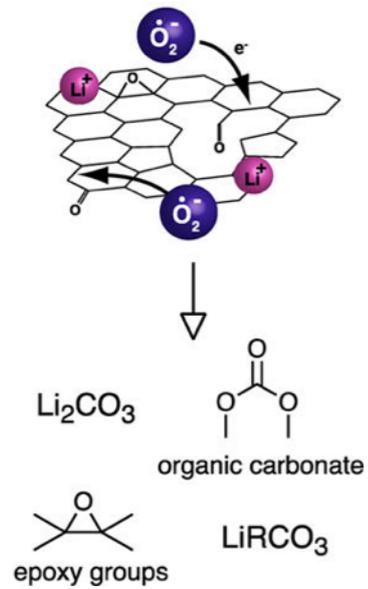
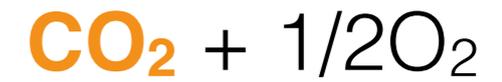


Zhai et al // J Am Chem Soc 2015

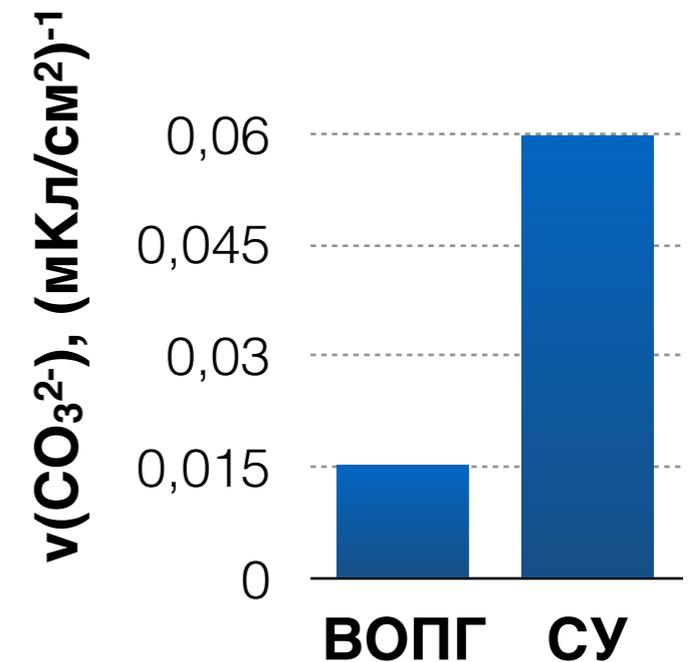
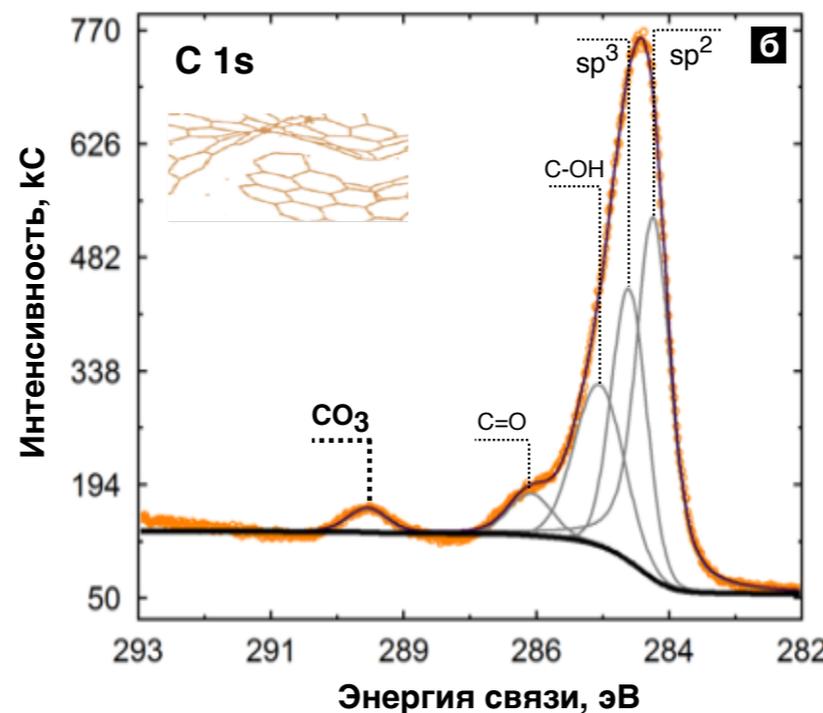
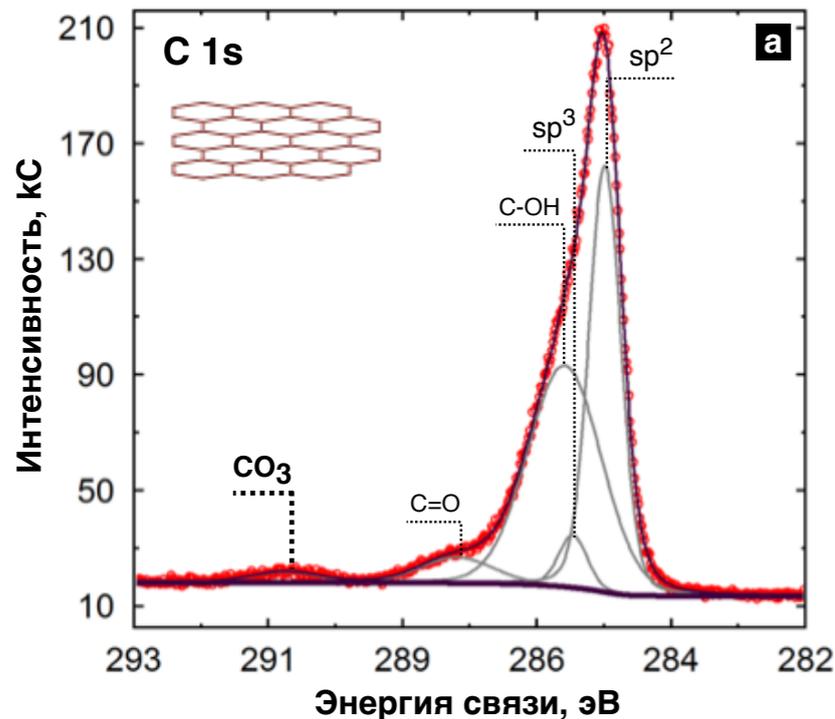
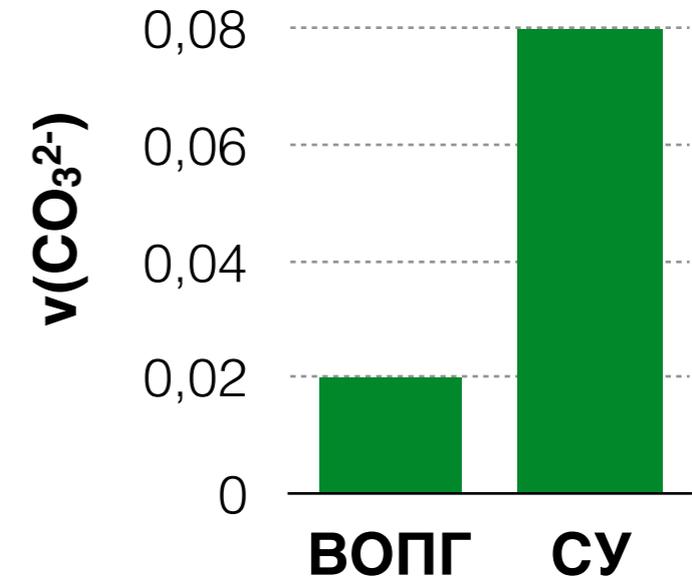
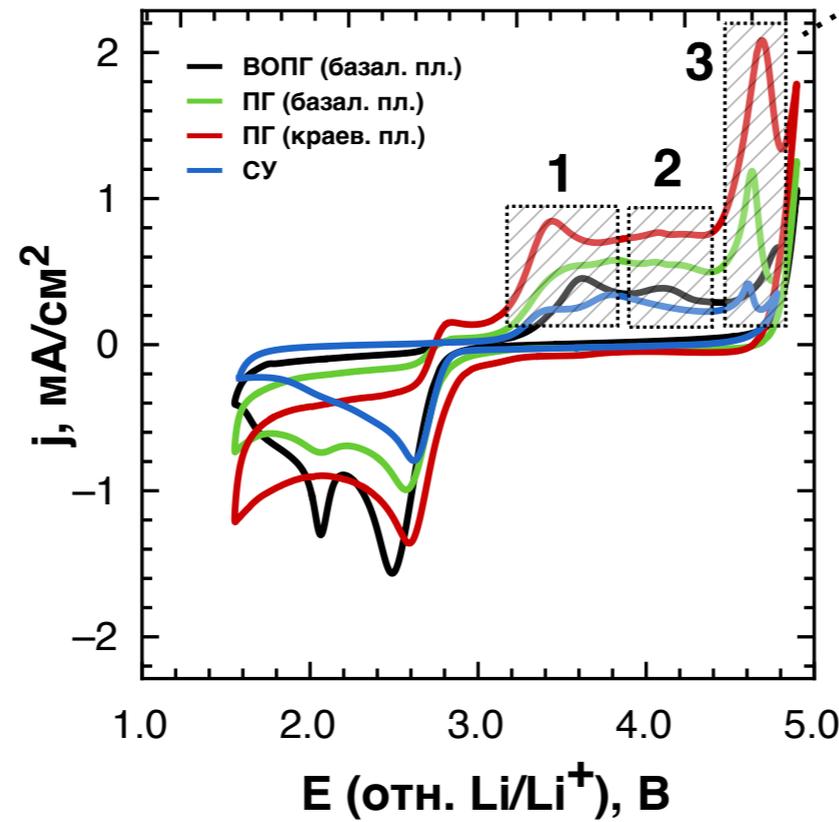


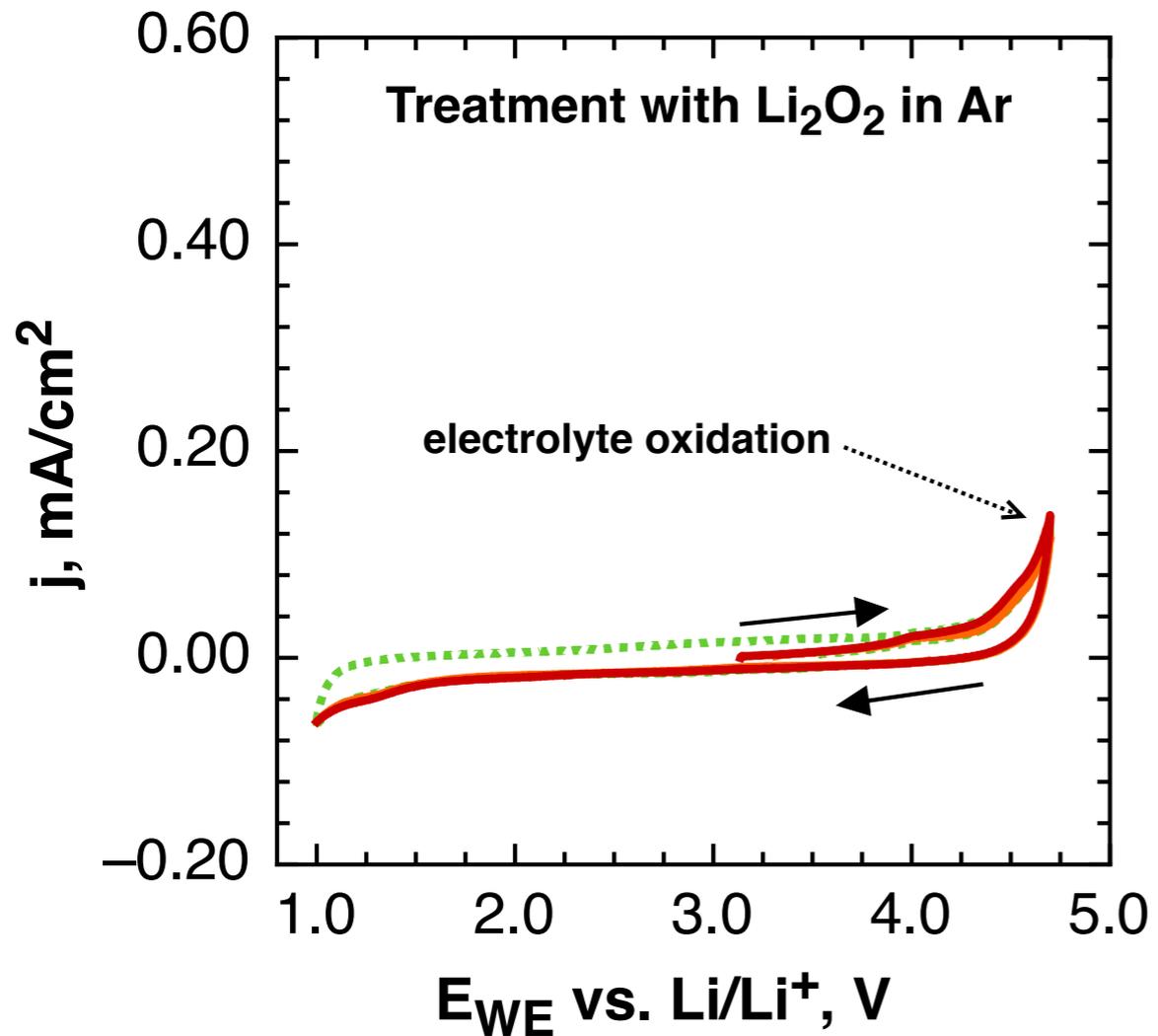
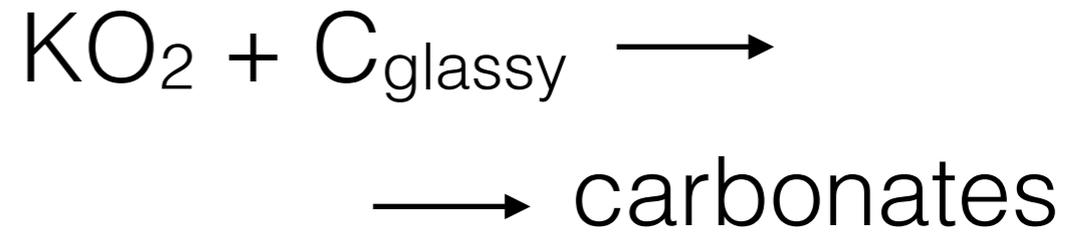
Zhai et al // Nano Lett 2013

# Образование $\text{Li}_2\text{CO}_3$

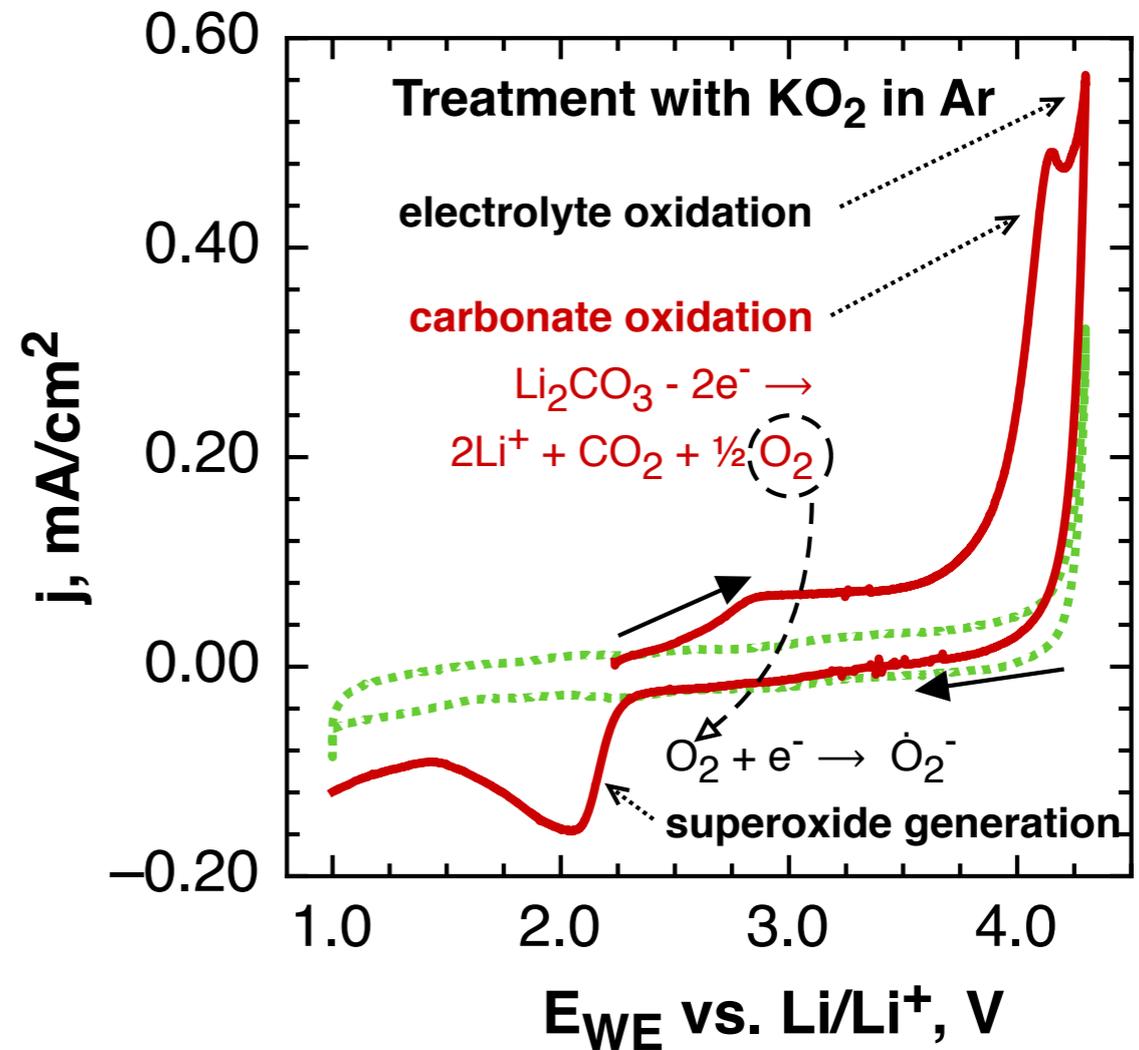


*Itkis et al // Nano Lett 2013*

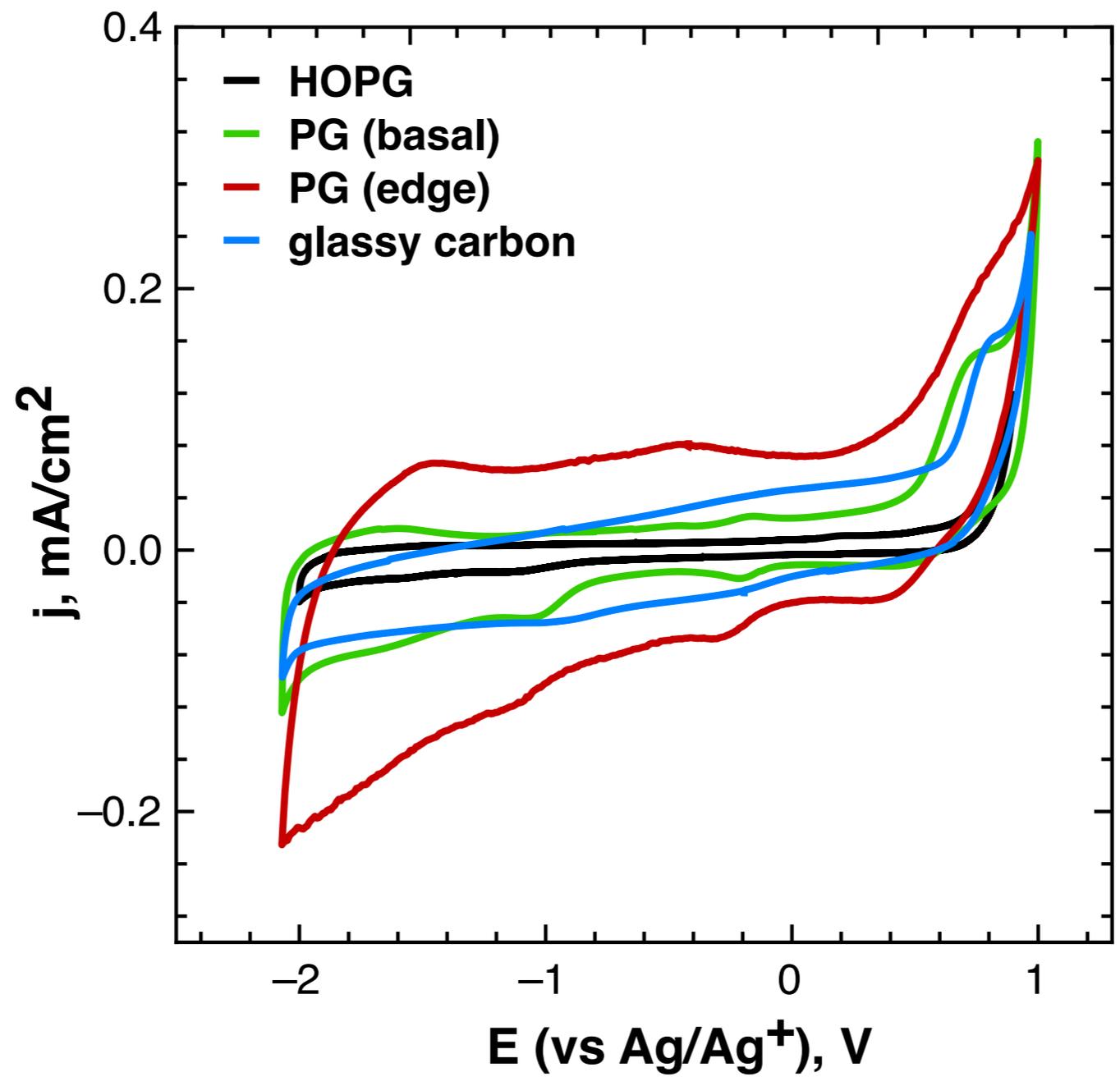




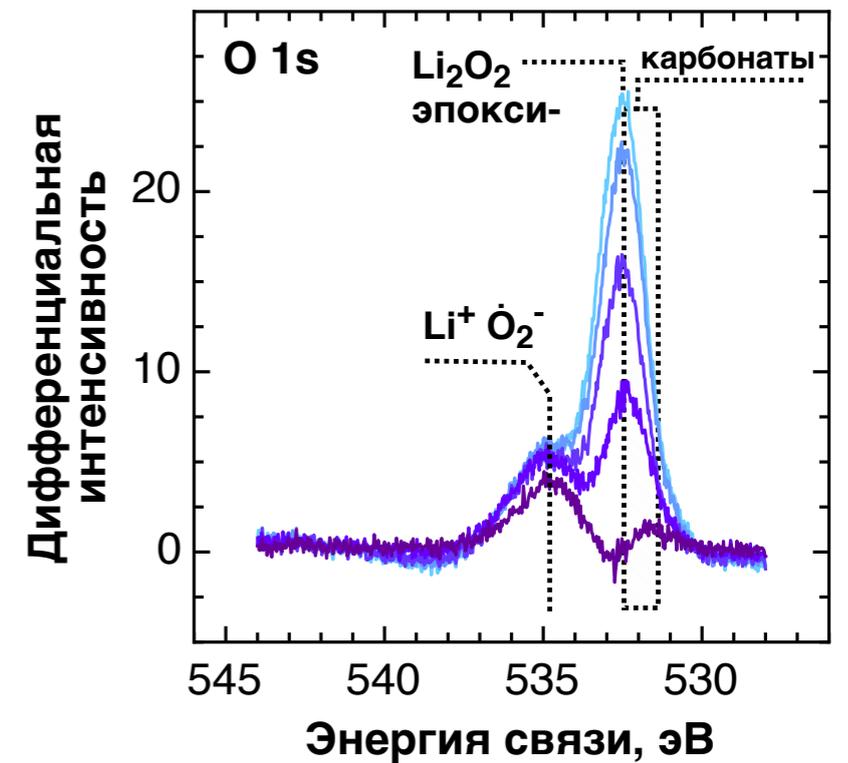
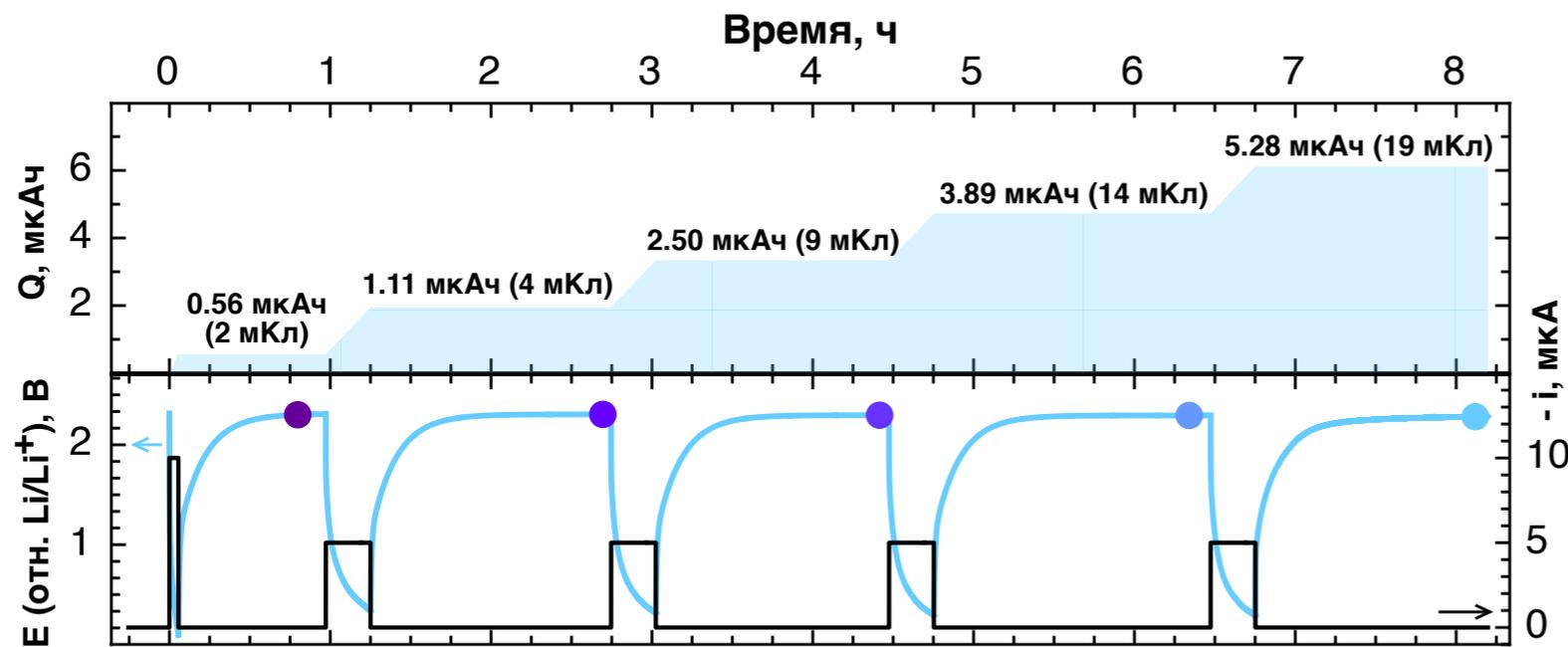
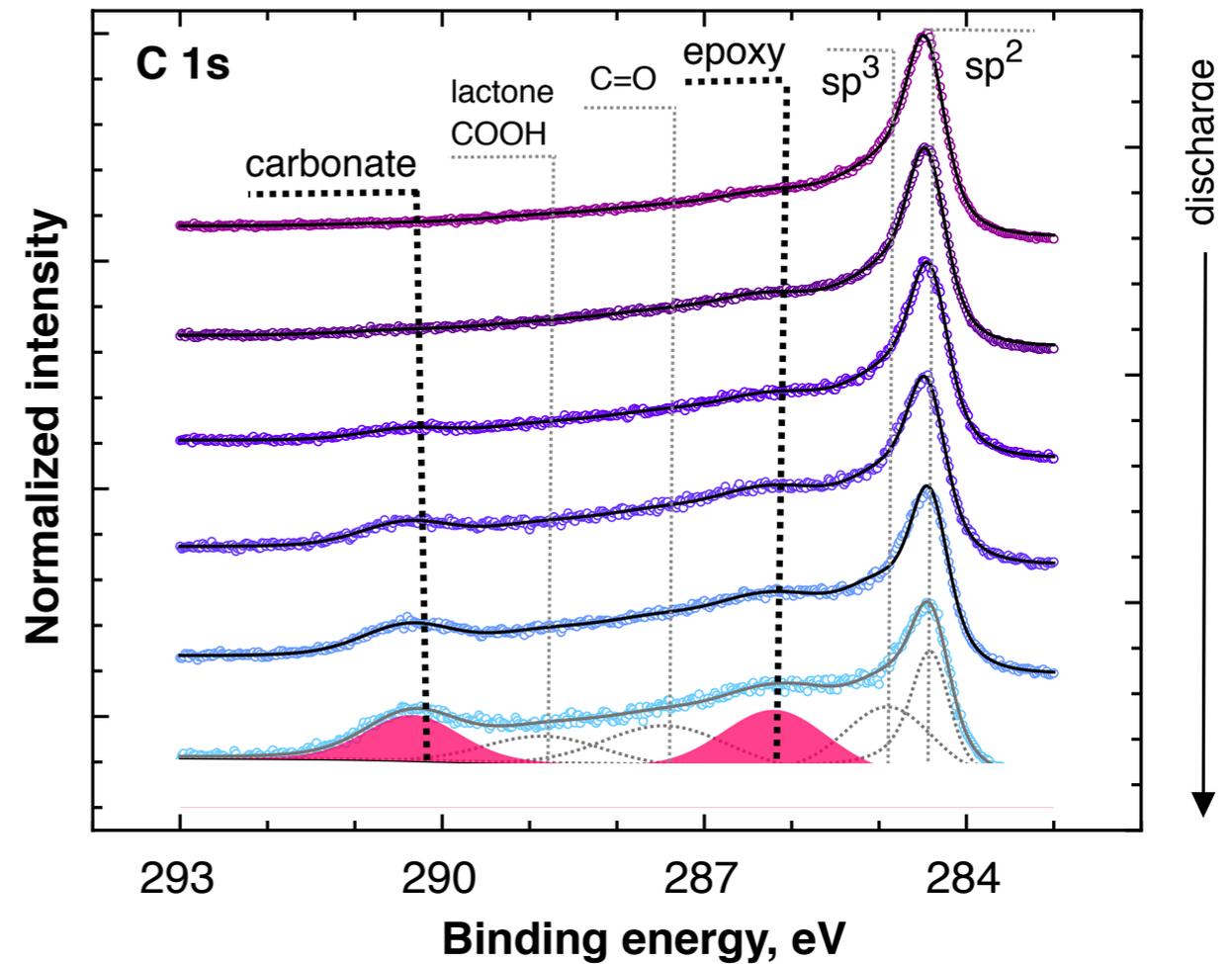
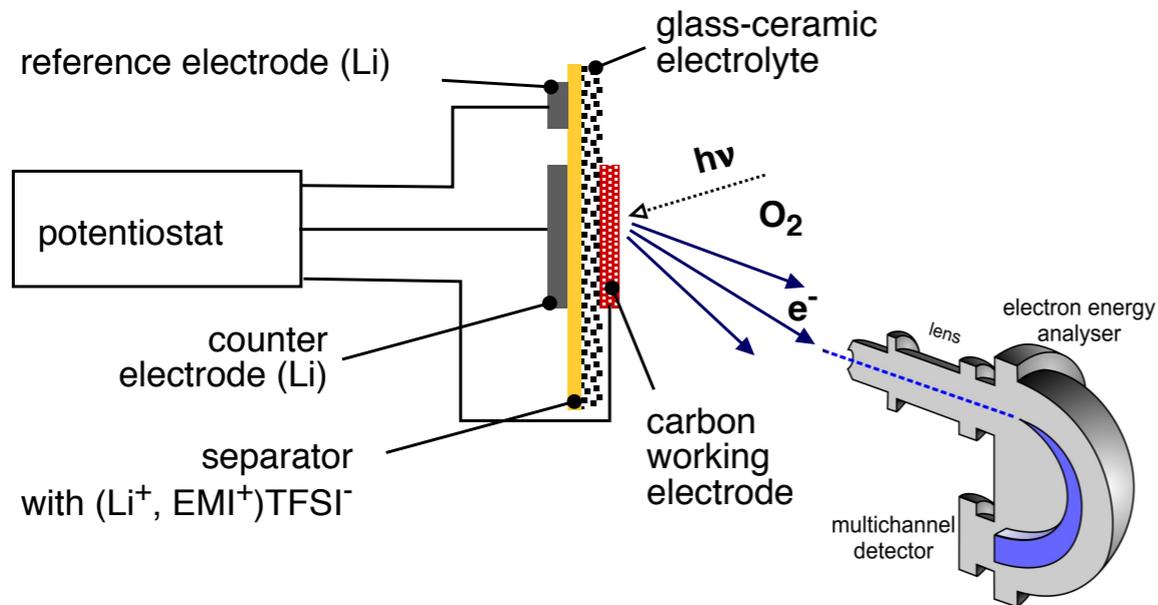
- ⋯ freshly polished electrode
- 10 min treatment with  $\text{Li}_2\text{O}_2$
- overnight treatment with  $\text{Li}_2\text{O}_2$

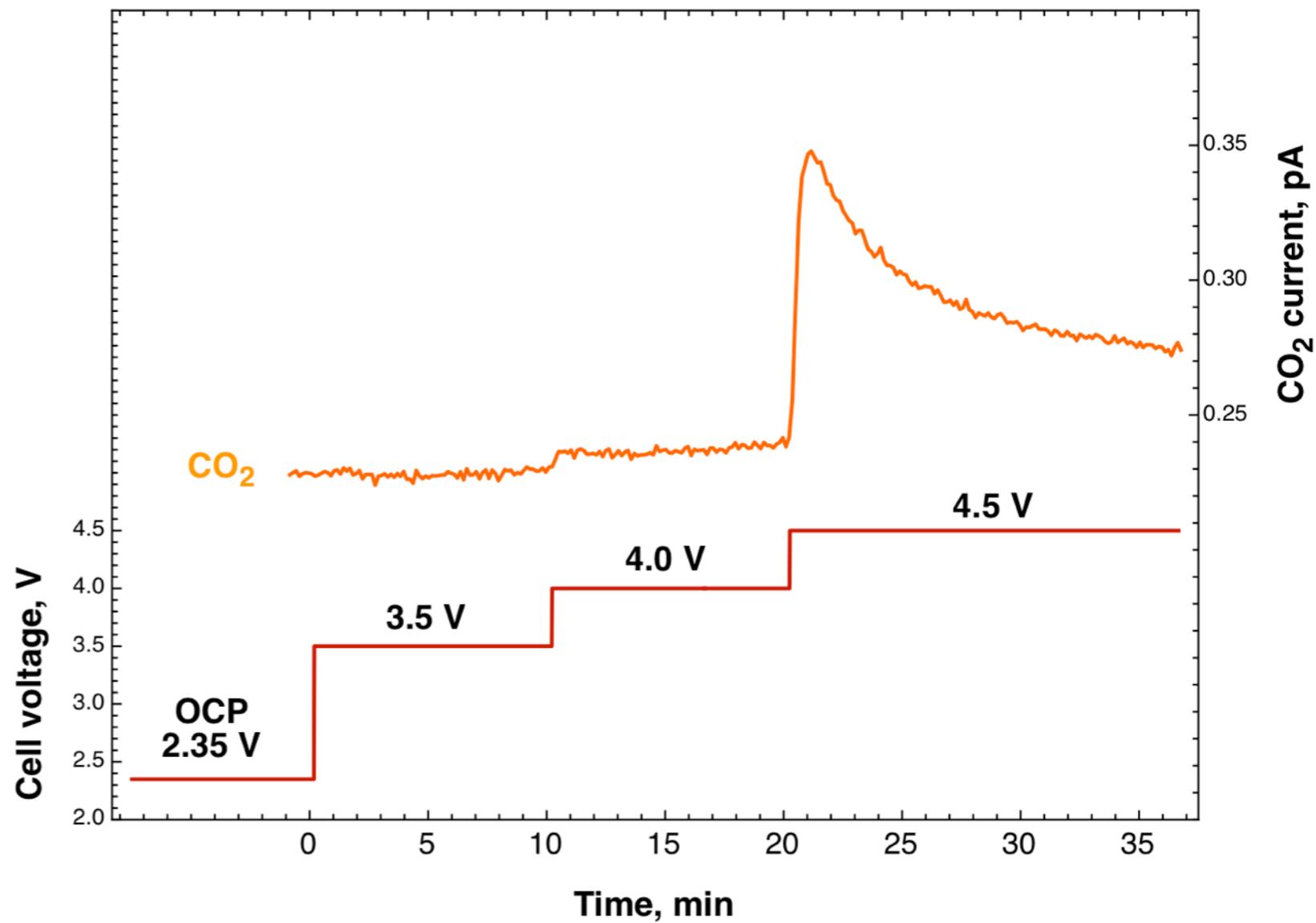
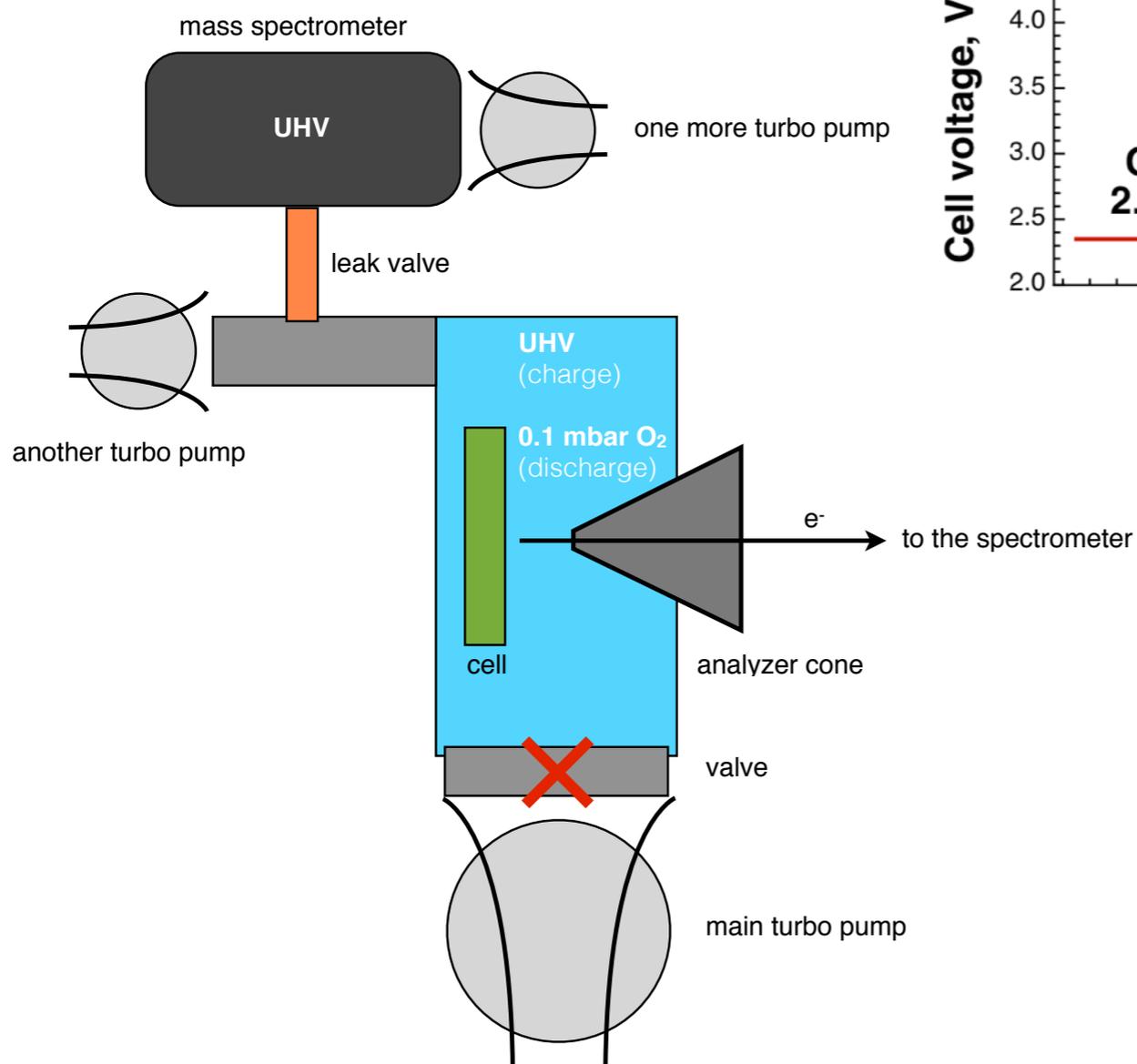


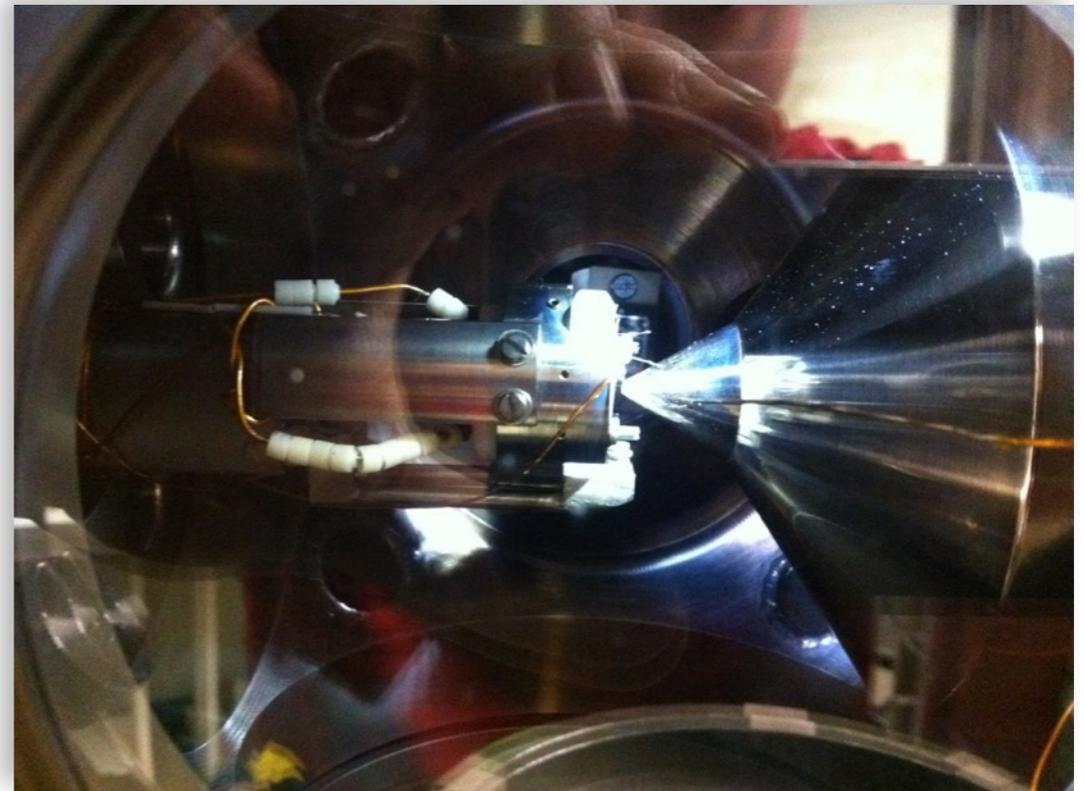
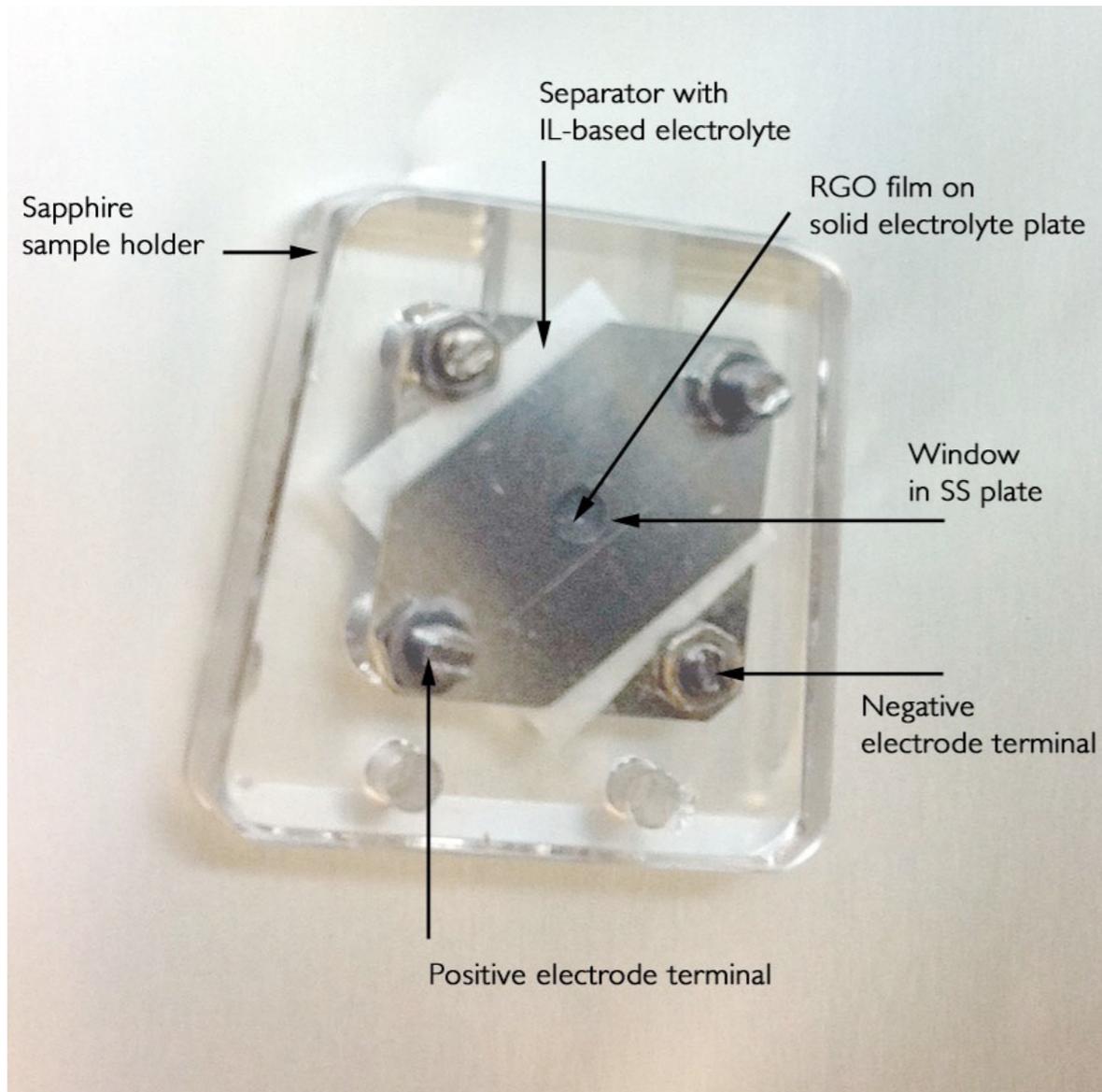
- ⋯ freshly polished electrode
- 1 min treatment with  $\text{KO}_2$



# РФЭС *in operando*

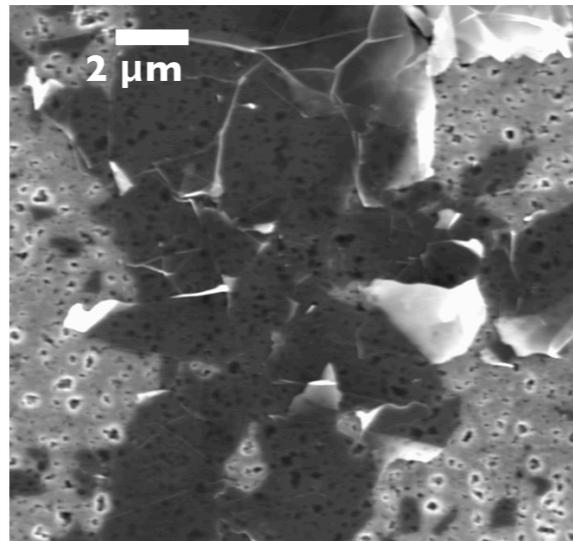




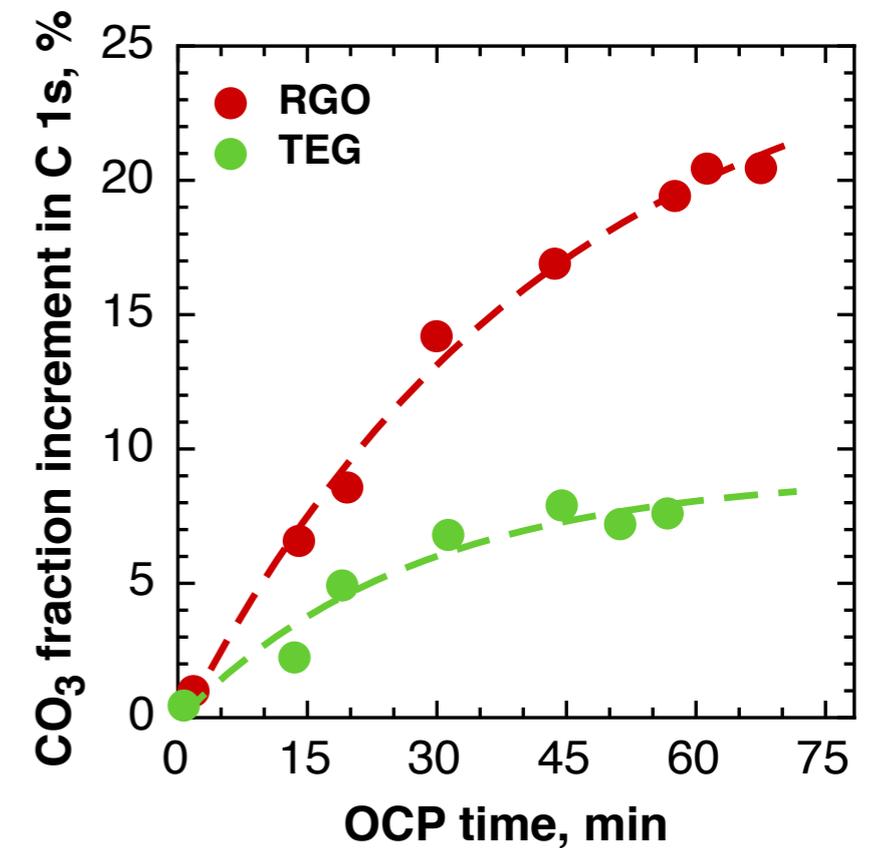
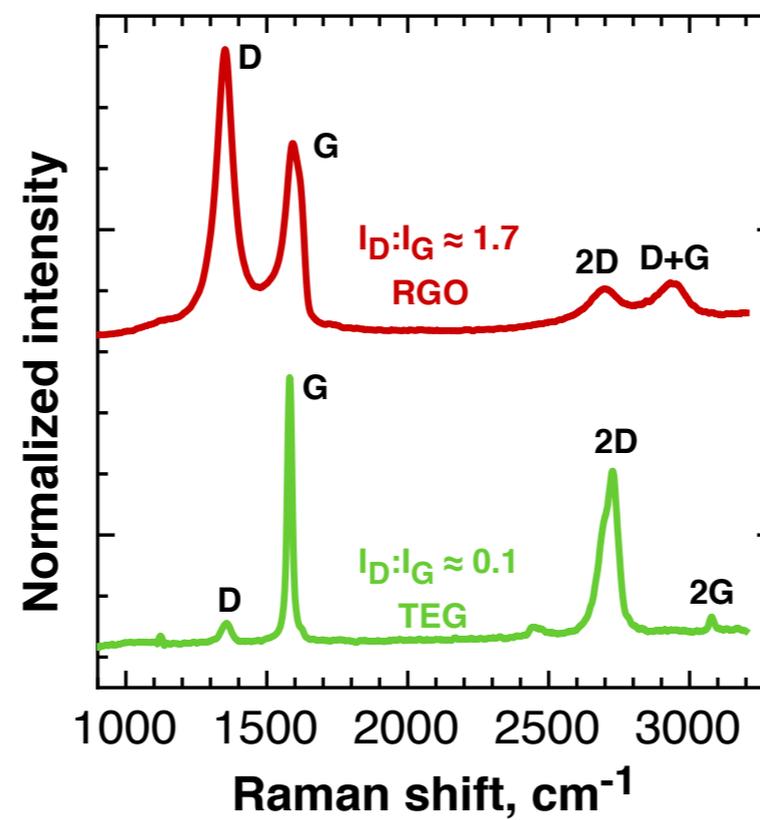
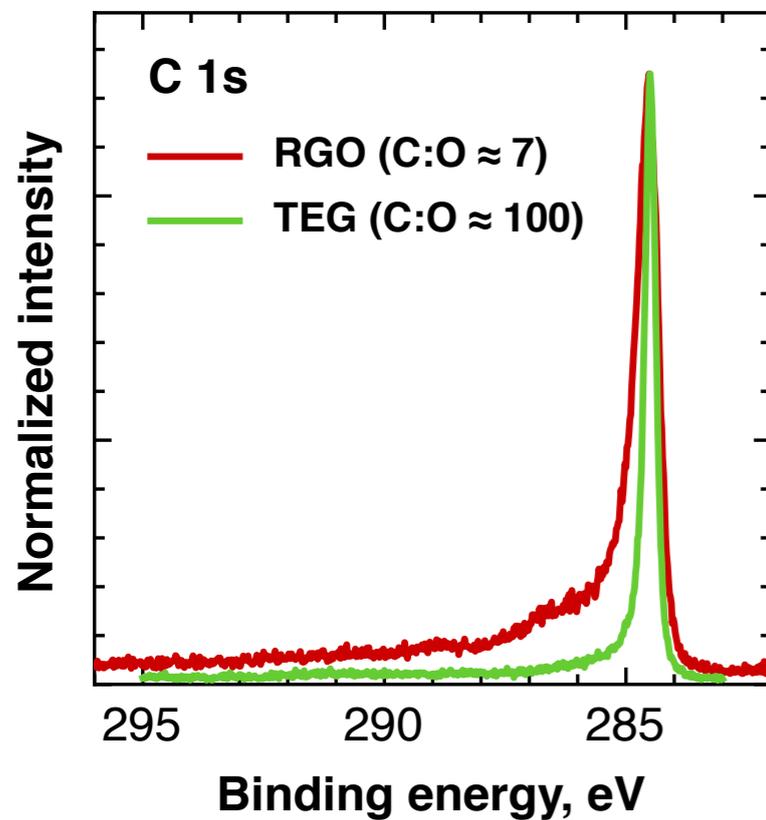
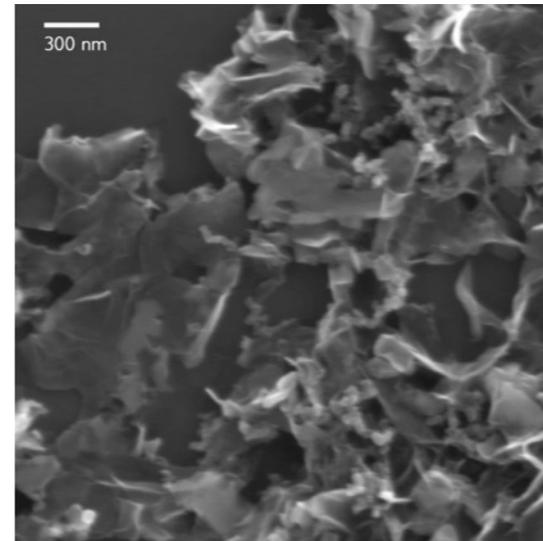


# Role of defects in carbon materials in carbonate formation

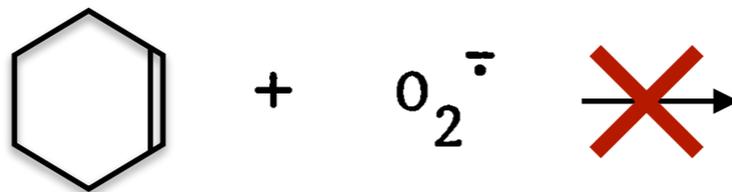
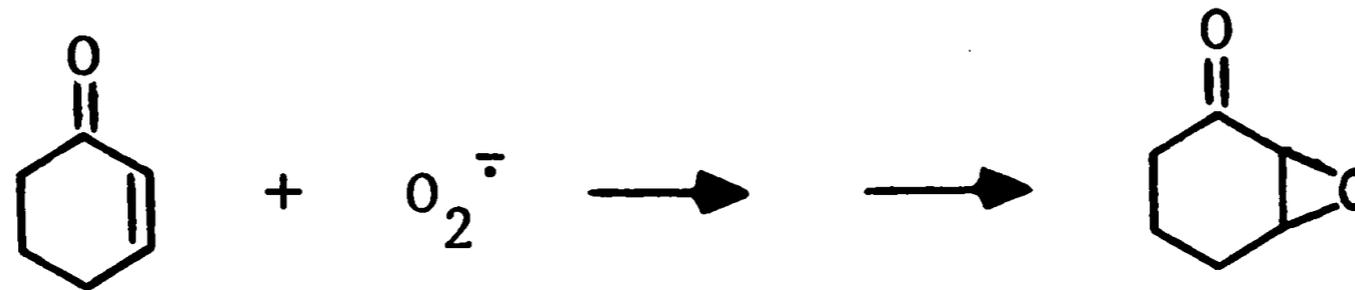
TEG



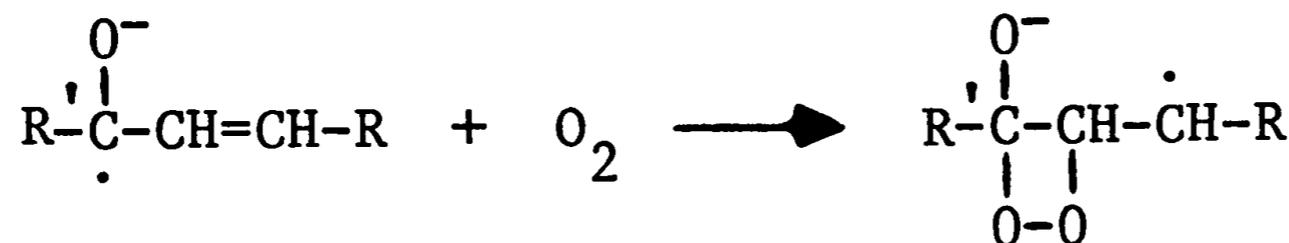
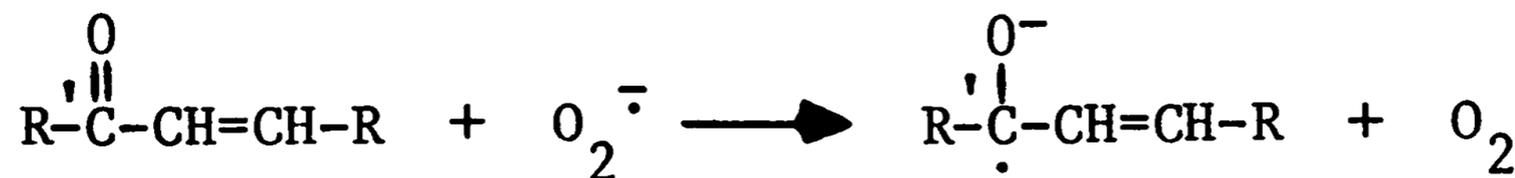
RGO



# Possible side reaction pathways



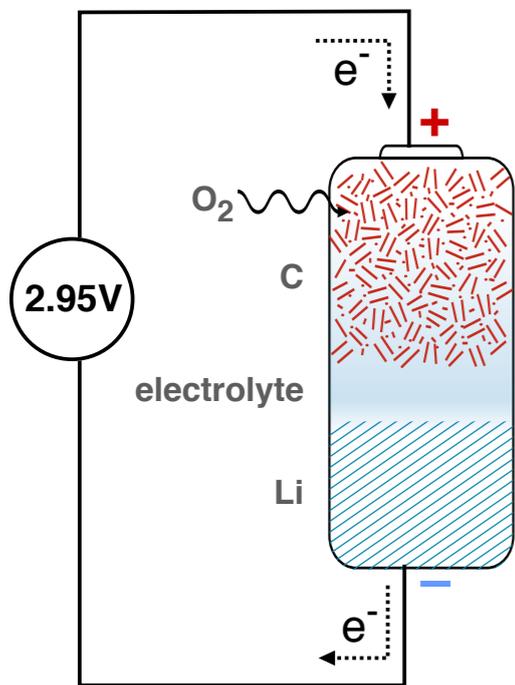
Danen W. C., Warner R. J. & Arudi R. L. in ACS Symposium Series 69, 244–257 (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1978)



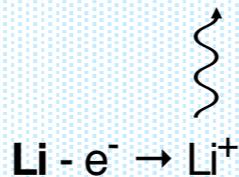
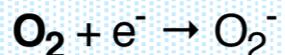
Frimer A. A. & Rosenthal I. Chemical reactions of superoxide anion radical in aprotic solvents. Photochemistry and Photobiology 28, 711–717 (1978)



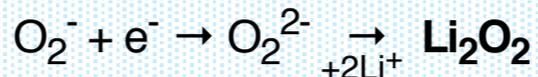
### Lithium-oxygen battery



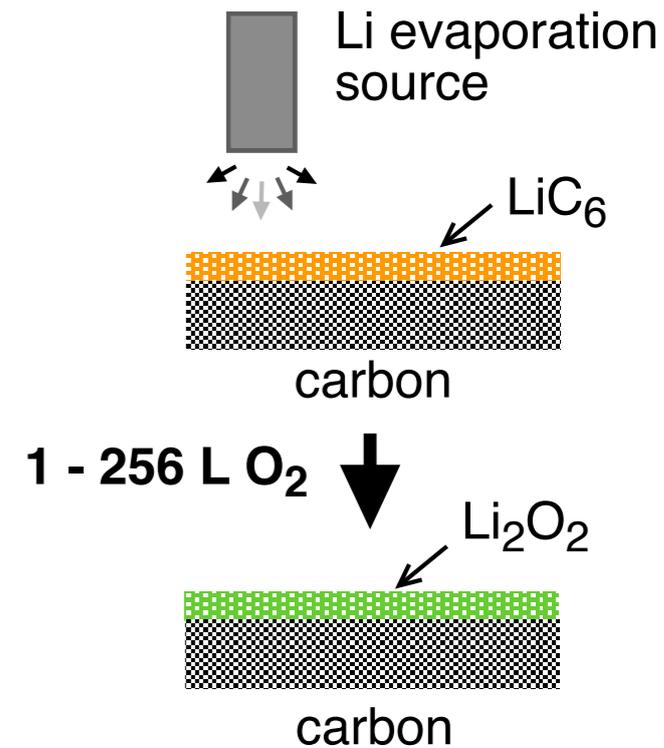
#### 1<sup>st</sup> electrochemical stage



#### 2<sup>nd</sup> electrochemical stage



#### chemical stage

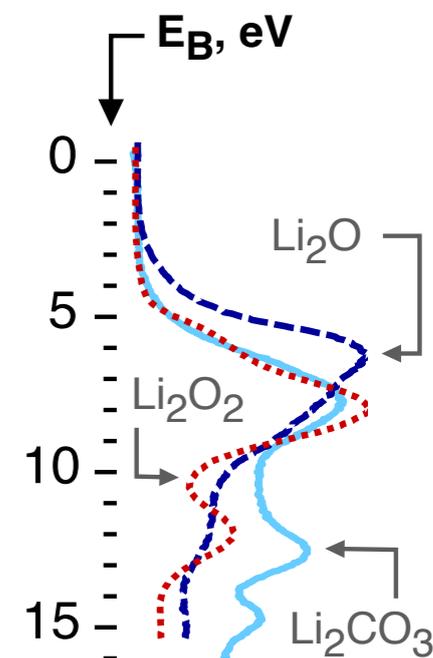
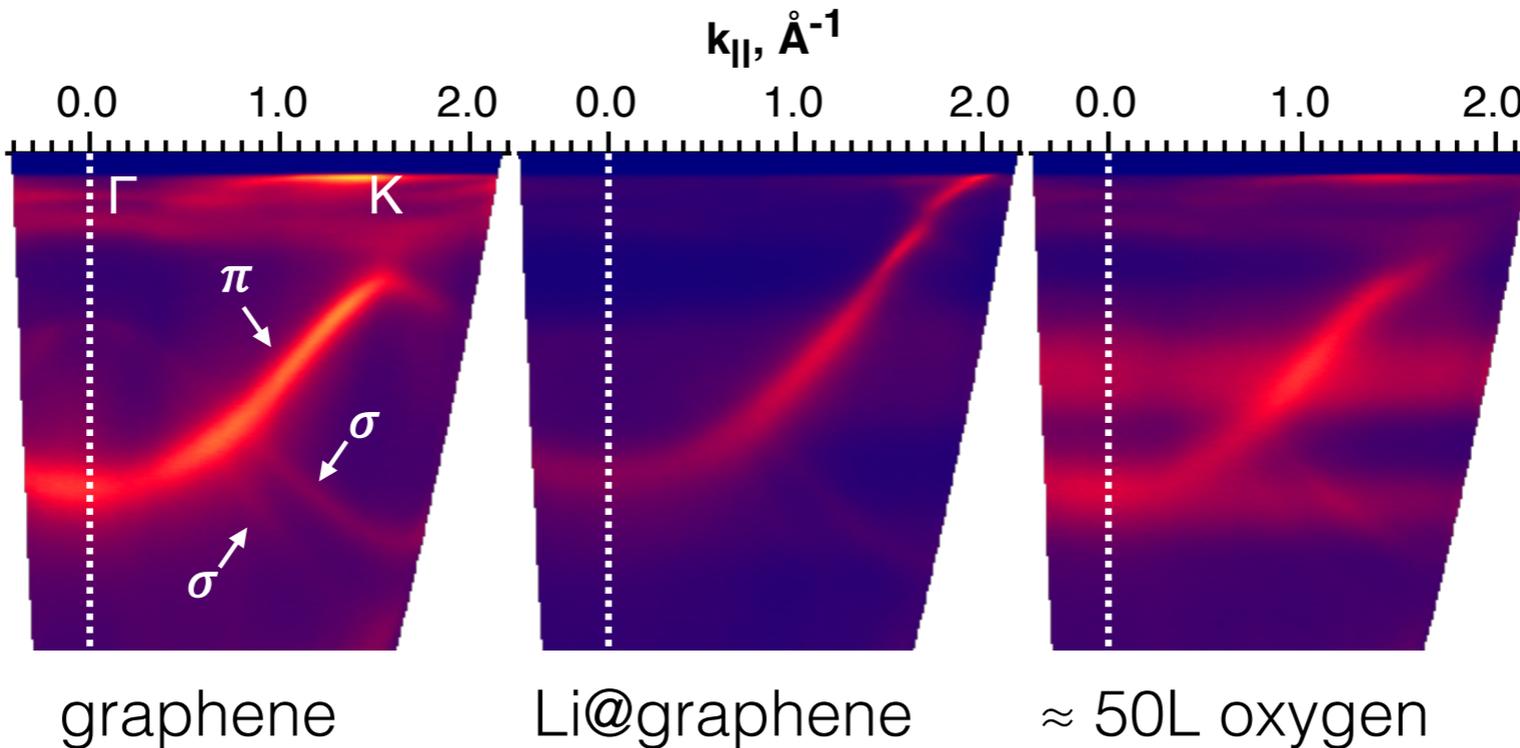
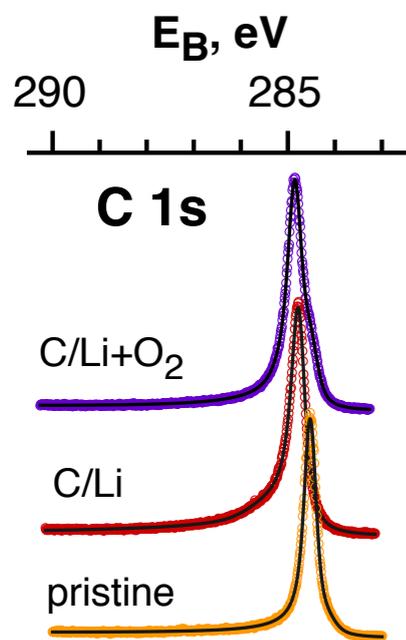
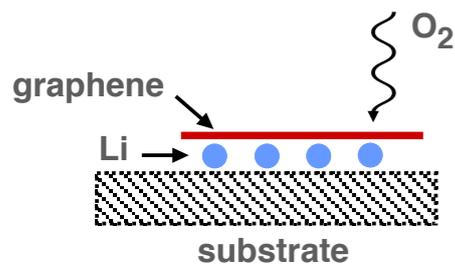


### Model chemical system

#### 1<sup>st</sup> chemical stage

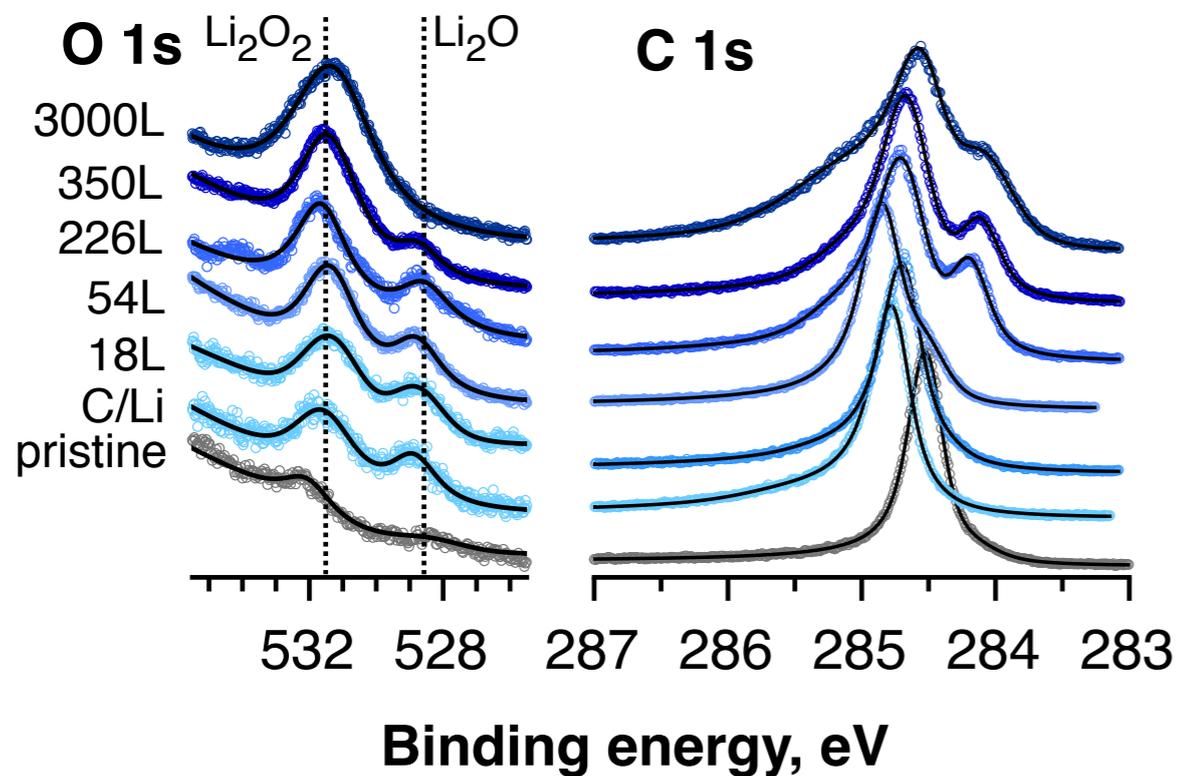


#### 2<sup>nd</sup> chemical stage

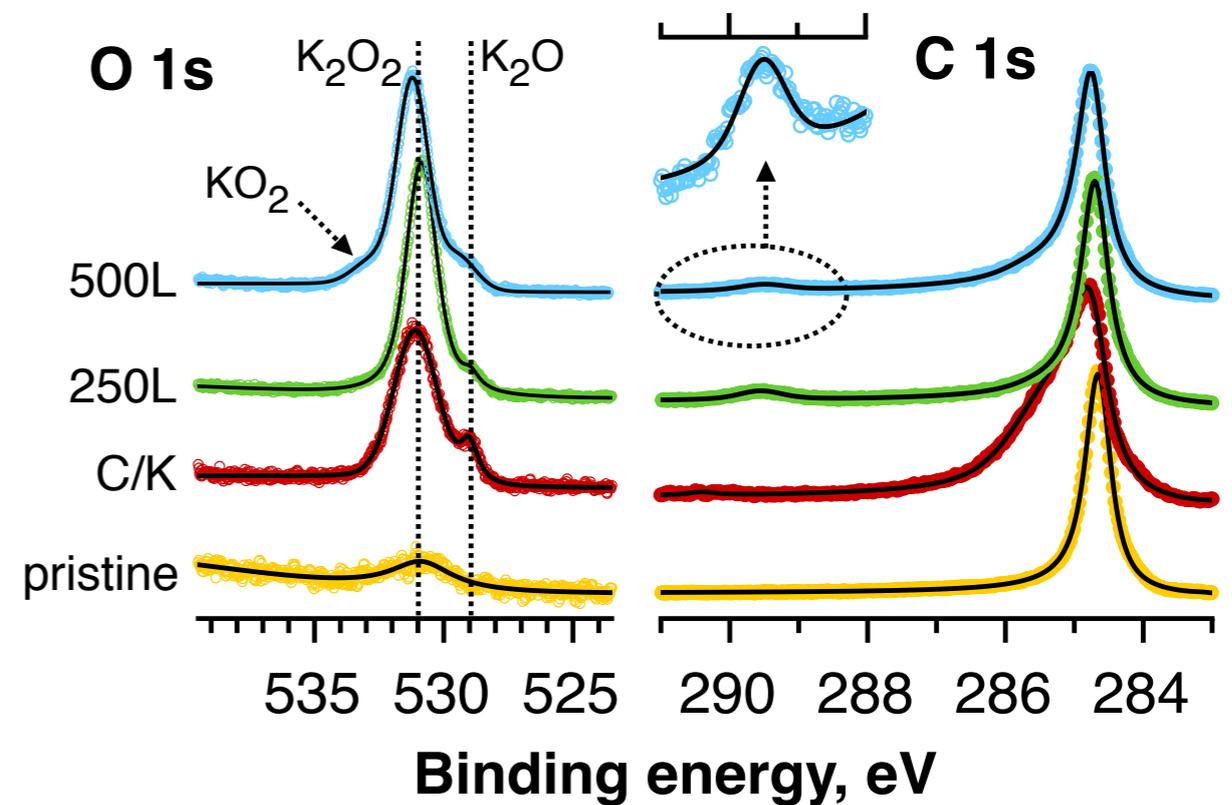


# Superoxide attacks carbon materials

Li@graphene



K@graphene



# Восстановление кислорода

в водных средах

**Анодный процесс:**  $\text{H}_2 - 2\text{e}^- \Rightarrow 2\text{H}^+$

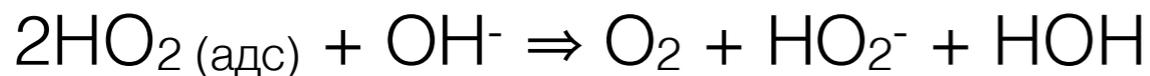
**Катодный процесс (восстановление  $\text{O}_2$ ):**

**Pt, Pd,...**  $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 4\text{OH}^-$

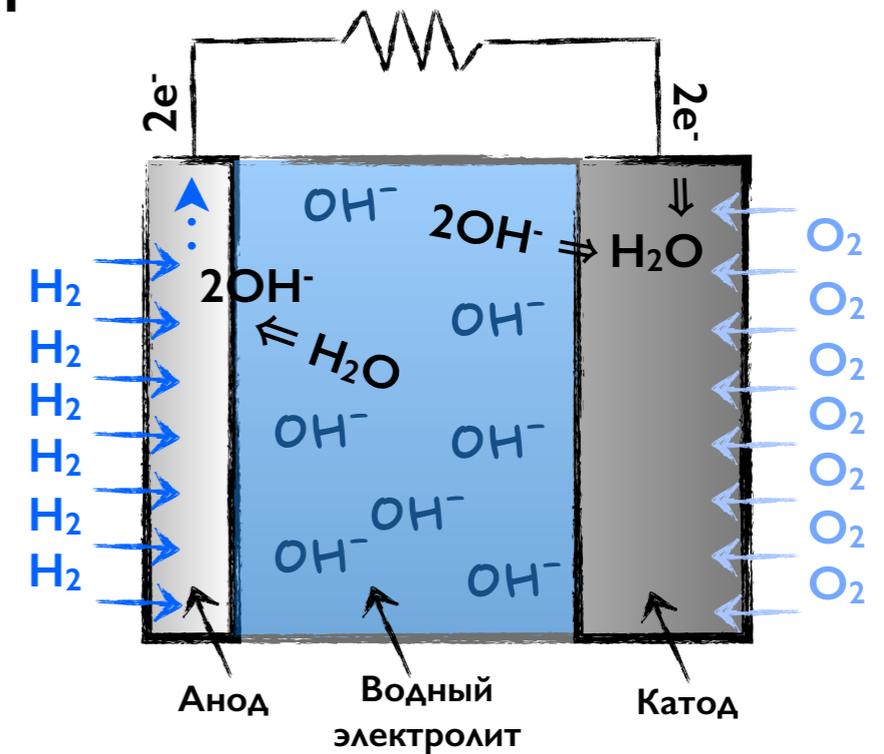
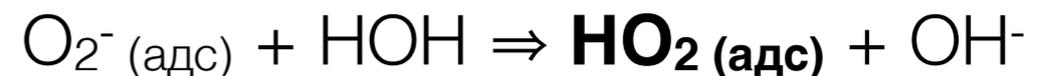
**углерод**  $\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{OH}^- \Rightarrow 2\text{HO}_2^-$



на графите:



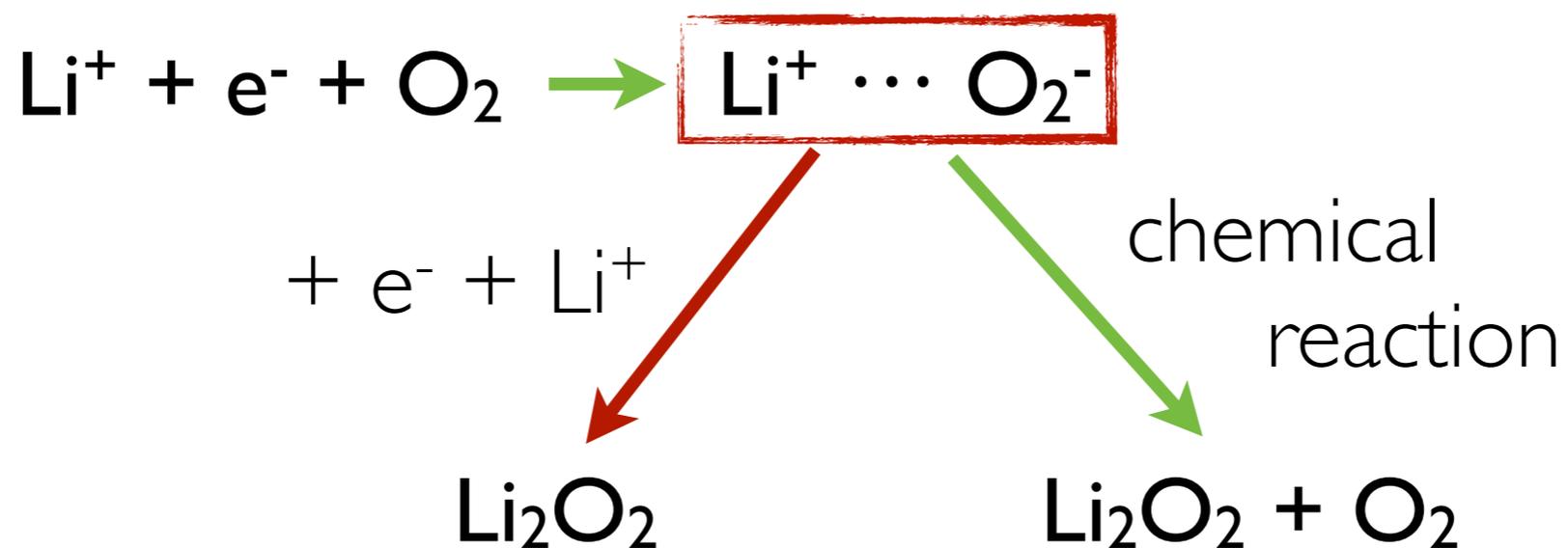
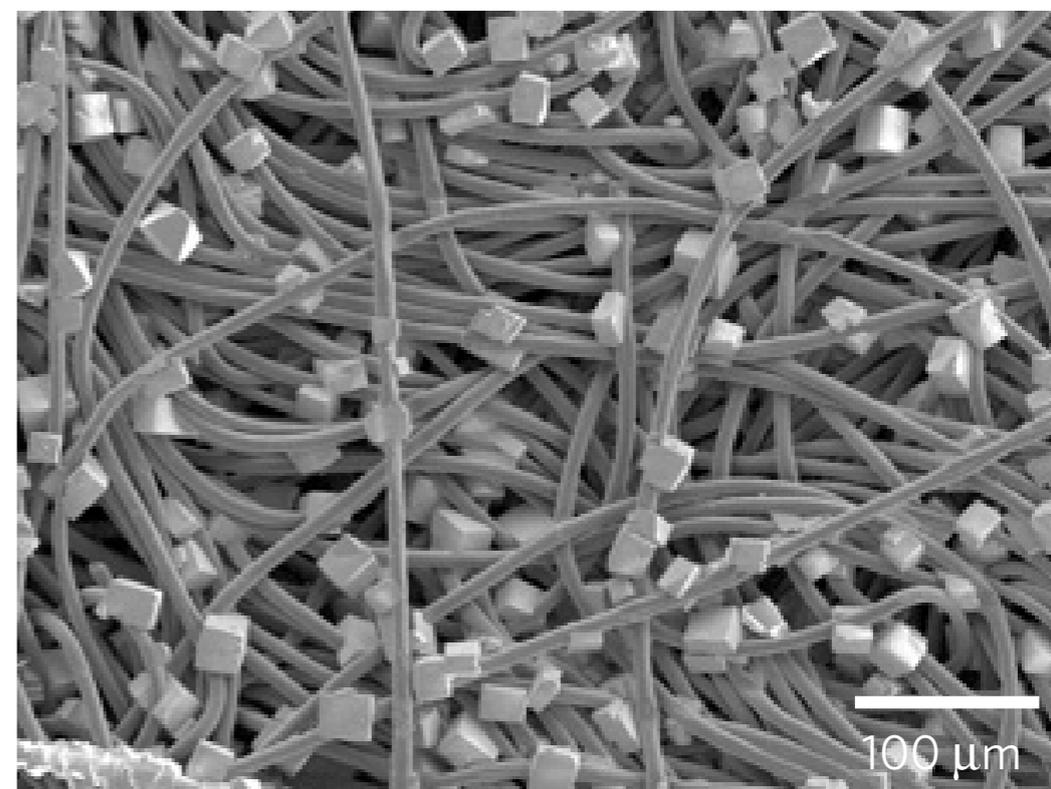
на стеклоуглероде:



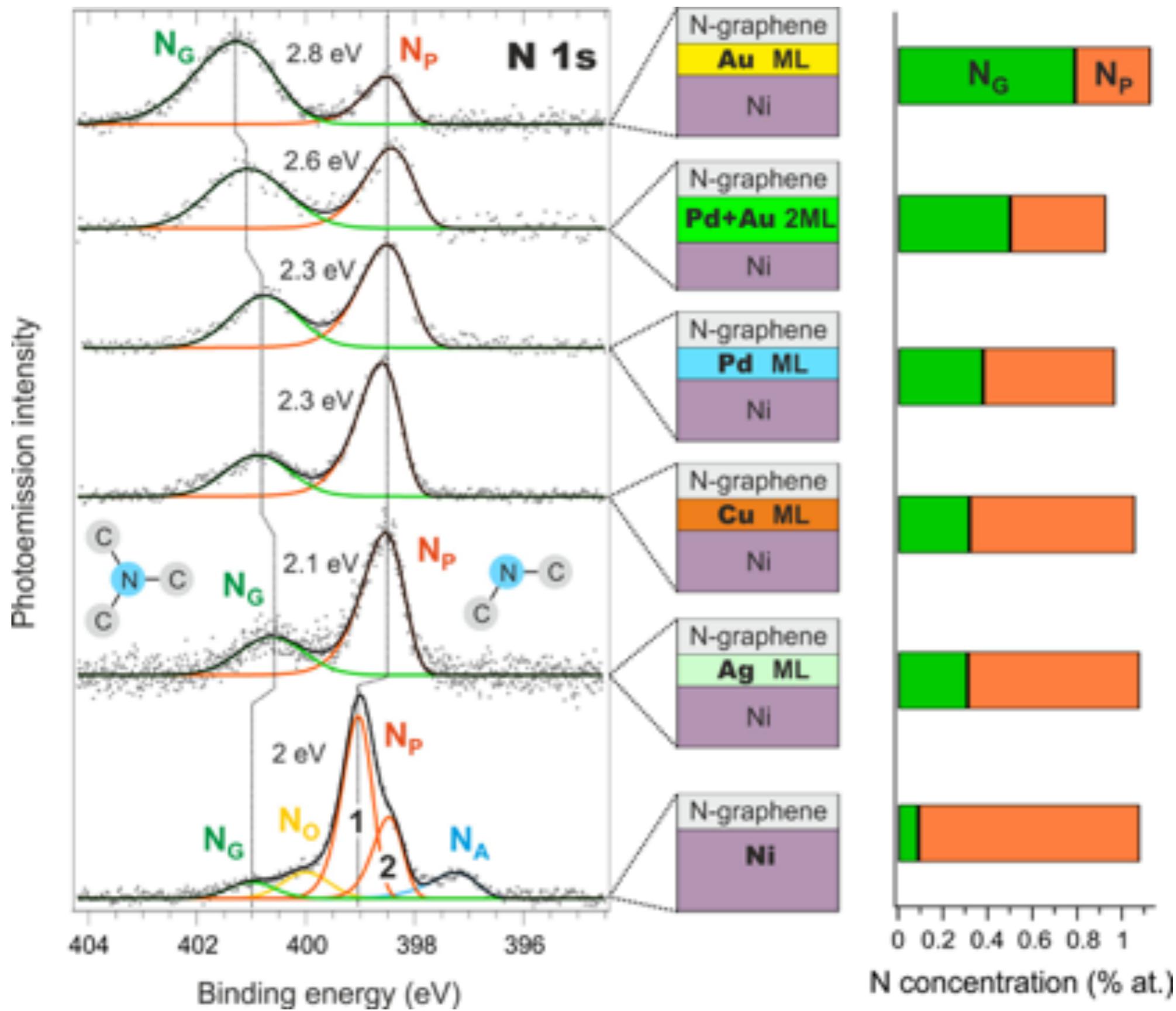
- Активные центры адсорбции?
- Влияние электрода на реакцию диспропорционирования?
- ....



Hartmann P. *et al.* A rechargeable room-temperature sodium superoxide (NaO<sub>2</sub>) battery. *Nature Materials* 12, 228–232 (2012)



Peng Z. *et al.* Oxygen Reactions in a Non-Aqueous Li<sup>+</sup> Electrolyte. *Angew Chem Int Edit* 50, 6351–6355 (2011)



# Термодинамические данные

*Selected Thermodynamic Data of Oxygen Species<sup>a</sup> at 25°C*

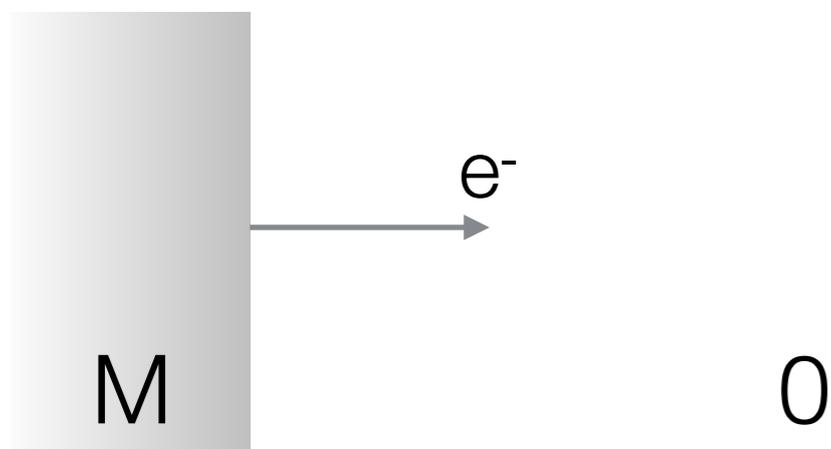
Formula	Standard state	$\Delta G^\circ$ , kJ/mol	$\Delta H^\circ$ , kJ/mol	$S^\circ$ , J/mol/K
O <sub>2</sub>	Gas, 1 atm	0	0	205.3
H <sub>2</sub> O	Pure liquid	-237.18	-285.83	69.91
OH <sup>-</sup>	1 M, aq.	-157.29	-230.00	-10.75
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 M, aq. undisc.	-134.1	-191.2	143.9
HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1 M, aq.	-67.36	-160.3	23.8
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1 M, aq.	27.4 <sup>b,c</sup>	n.a. <sup>d</sup>	n.a. <sup>d</sup>
HO <sub>2</sub>	1 M, aq.	5.09 <sup>b,c</sup>	n.a. <sup>d</sup>	n.a. <sup>d</sup>
OH	Gas, 1 atm	34.23	38.95	183.6

*Standard Electrode Potentials of Selected Oxygen Reactions*

Formula	Standard potential vs. SHE, V
O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> = 2H <sub>2</sub> O	1.229
O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 4e <sup>-</sup> = 4OH <sup>-</sup>	0.401
O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.695
O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2OH <sup>-</sup>	-0.133
O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> = HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup>	-0.065
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> = 2H <sub>2</sub> O	1.763
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2e <sup>-</sup> = 2OH <sup>-</sup>	0.935
HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup> = 3OH <sup>-</sup>	0.867
O <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> = O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-0.284
O <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = HO <sub>2</sub>	-0.053
HO <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> = HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.751
HO <sub>2</sub> + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.443
O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O + e <sup>-</sup> = HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup>	0.155
O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2H <sub>2</sub> O + 3e <sup>-</sup> = 4OH <sup>-</sup>	0.629
HO <sub>2</sub> + 3H <sup>+</sup> + 3e <sup>-</sup> = 2H <sub>2</sub> O	1.656

# Работа выхода

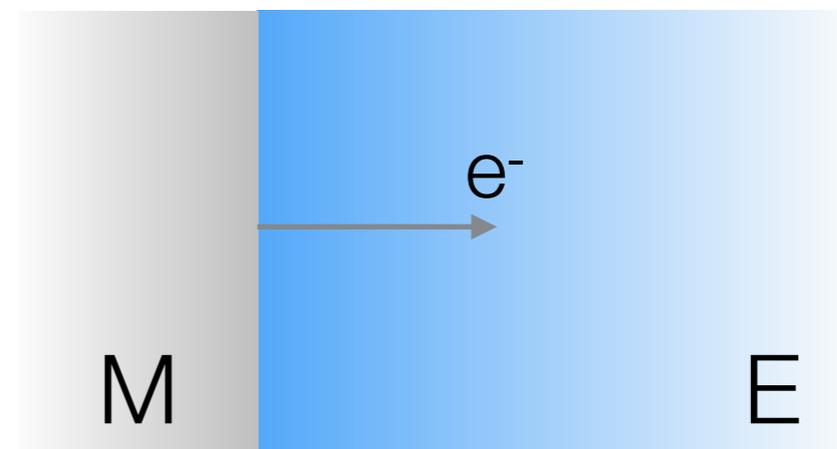
Металл/вакуум



$$\lambda = \bar{\mu}_e^{(0)} - \bar{\mu}_e^{(M)} = -Q^0 \psi_{\text{ex}} - (\mu_e^{(M)} - Q^0 \psi_{\text{in}}) = -\mu_e^{(M)} + Q^0 \chi^{(M)}$$

- объемные свойства
- состав и структура поверхности
- адсорбция

Металл/электролит



$$\lambda^E = \bar{\mu}_e^{(E)} - \bar{\mu}_e^{(M)} = [\mu_e^{(E)} - \mu_e^{(M)}] + Q^0 \phi_G^{(M,E)}$$

$$\lambda^E = A + Q^0 E$$

- не зависит от природы металла при постоянном потенциале электрода