

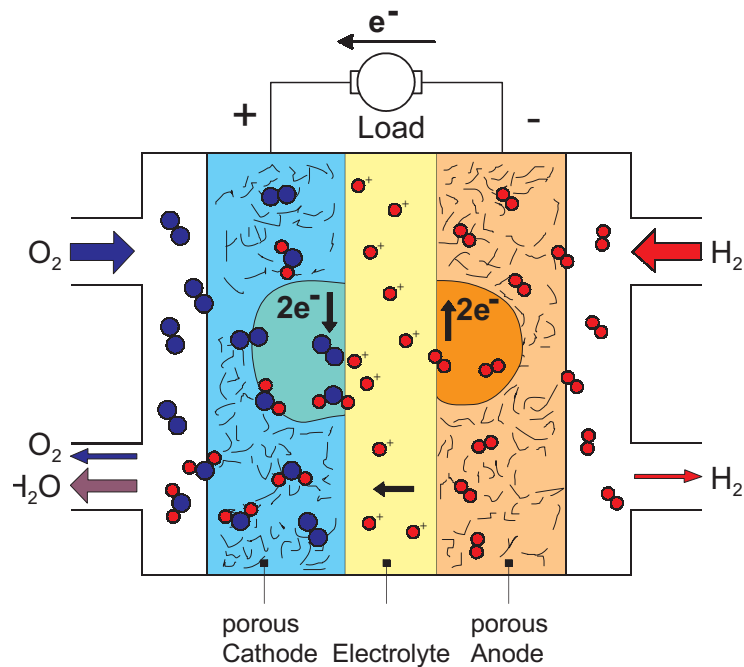
# **Влияние электронной структуры легированного графена на электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода**

Белова Алина Игоревна  
Аспирант 2 г/о

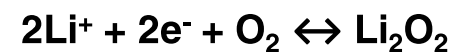
Научные руководители:  
к.х.н. Иткис Д. М.  
д.х.н. Яшина Л. В.

23 января 2017

# Восстановление кислорода на легированном графене

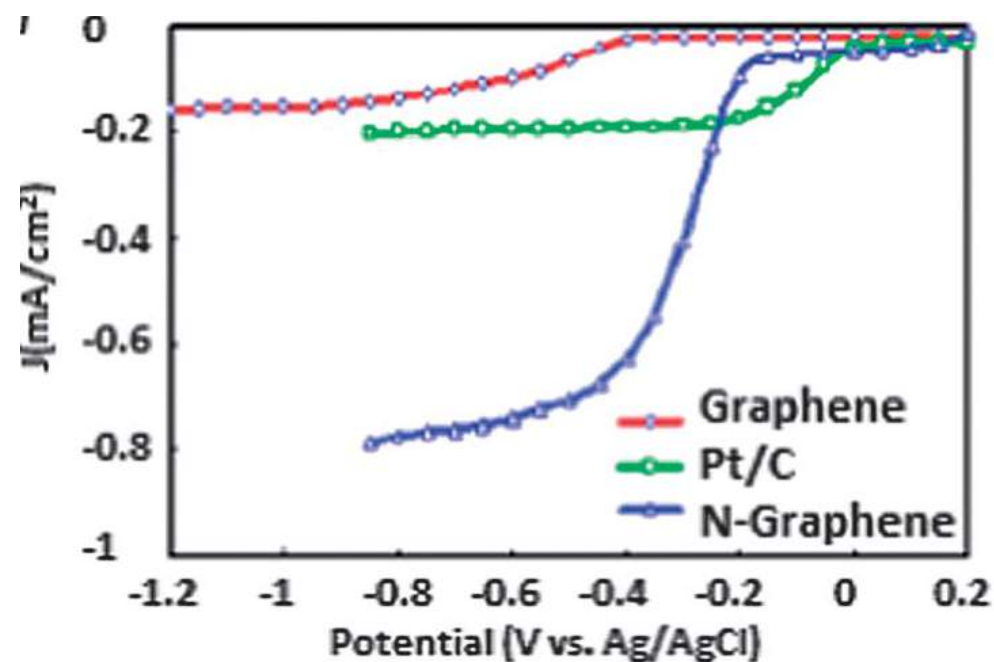
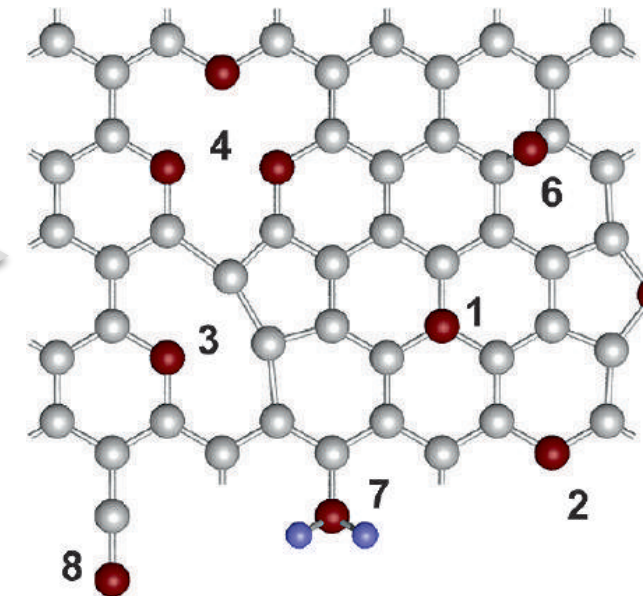


Carette et al. // Fuel cells 1 2001



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

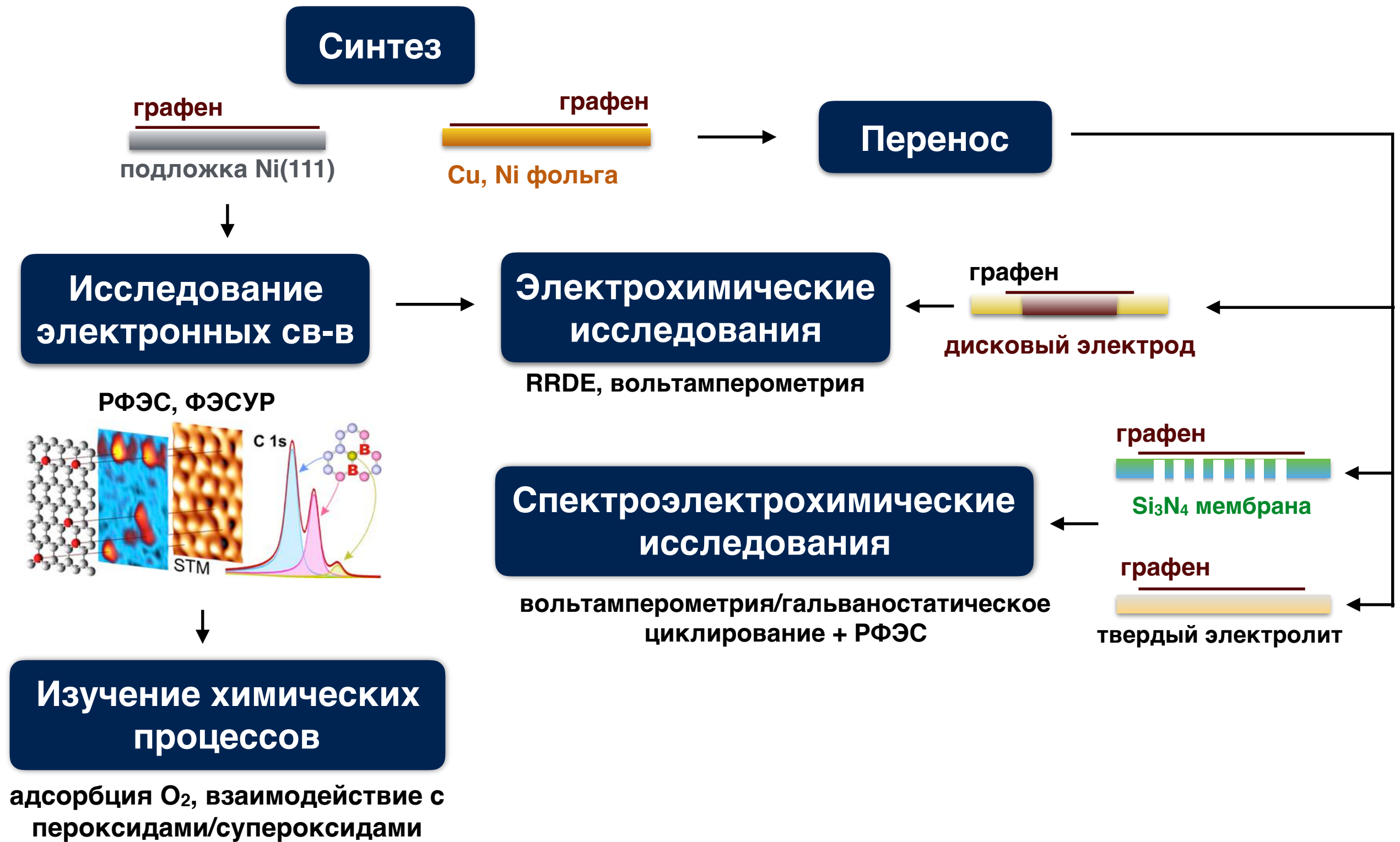
модельный электрод



**Цель:** сравнить скорости реакции восстановления кислорода на легированном и нелегированном графене электрохимическими методами, и изучить механизм катализа с помощью in situ/in operando РФЭ-спектроскопии

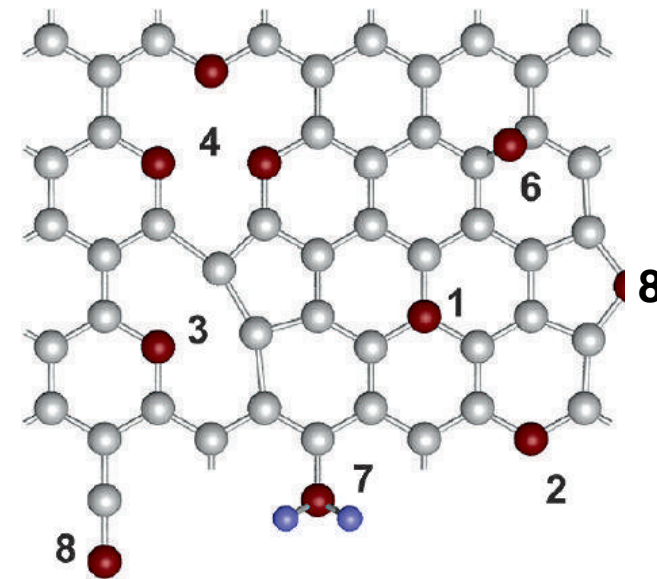
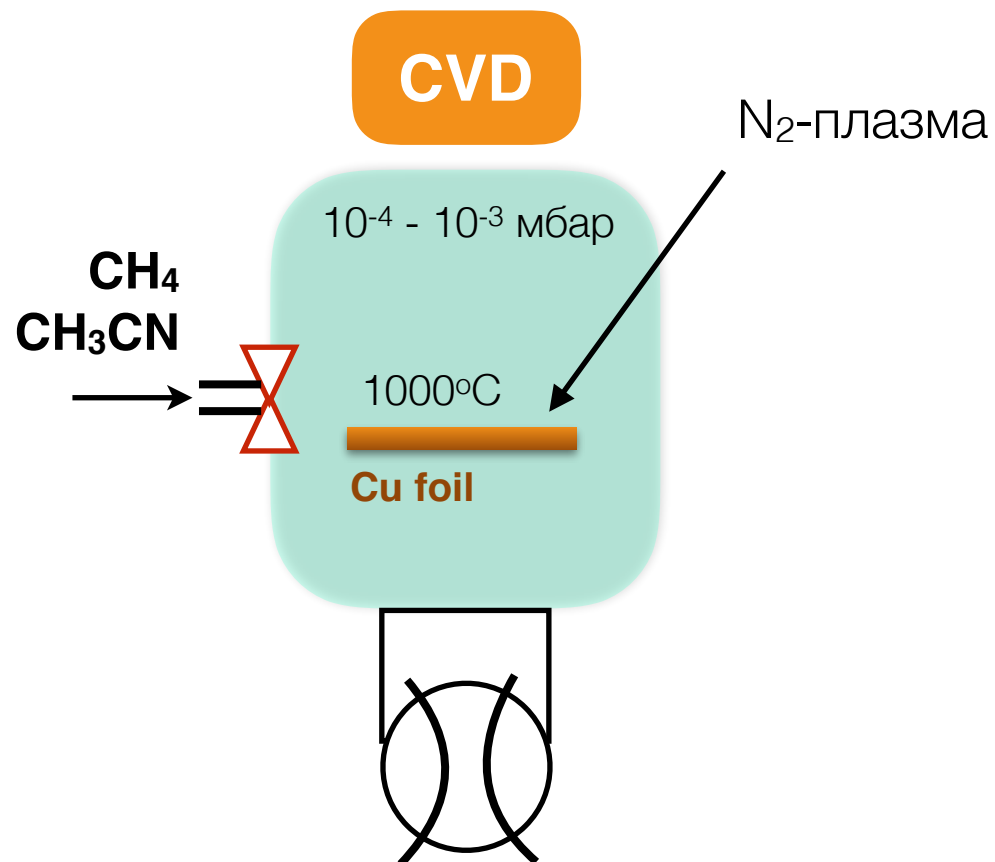
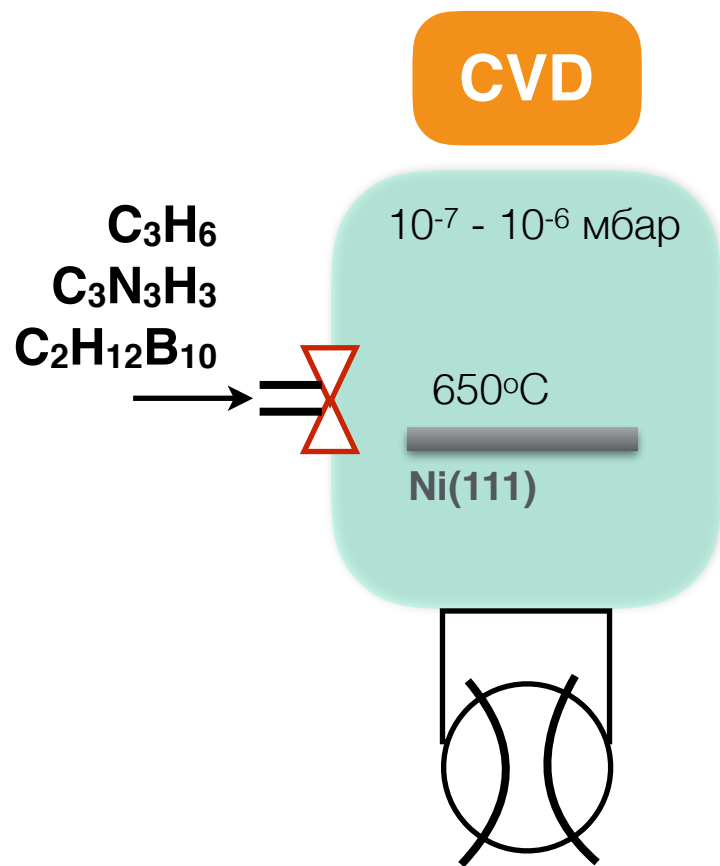
Daems et al. // J Mater Chem A 2 2014

# Структура диссертационной работы



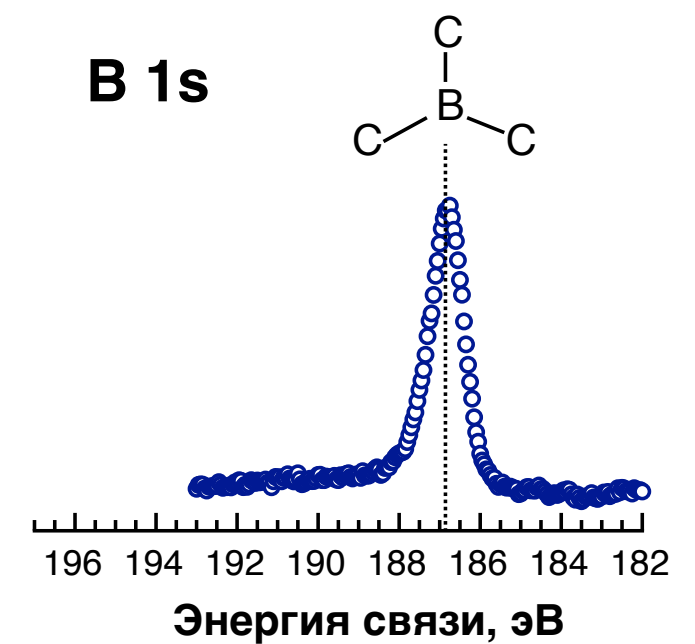
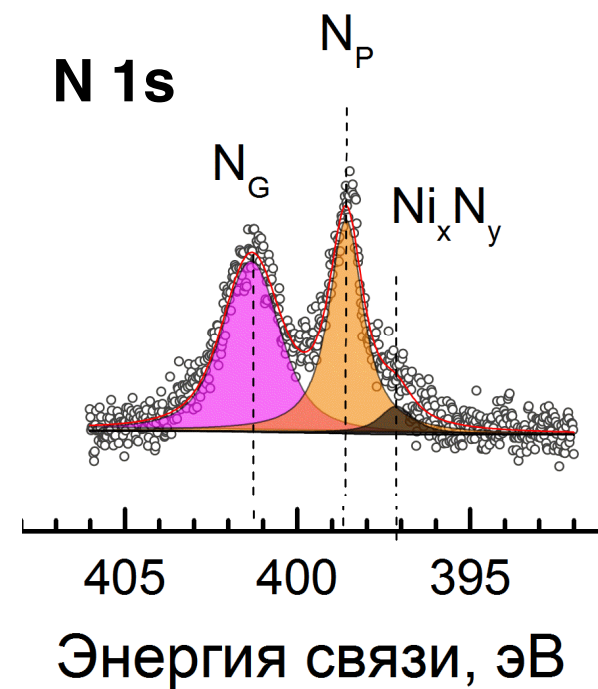


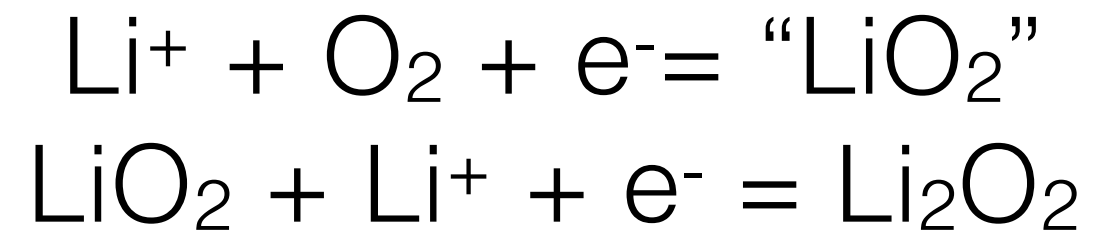
# Синтез легированного графена



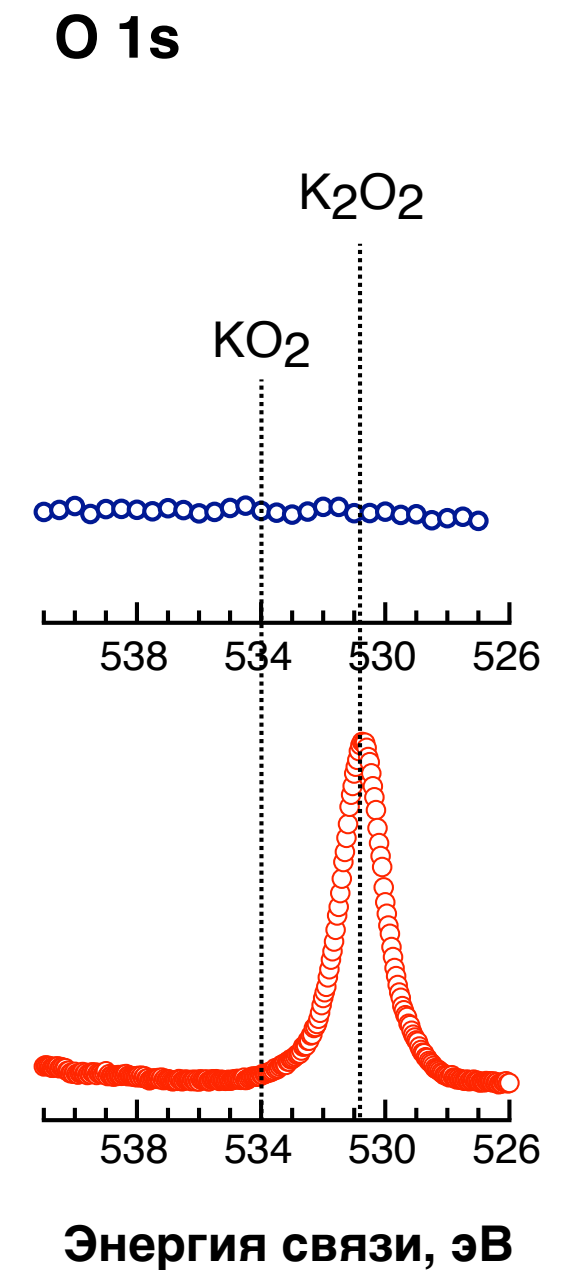
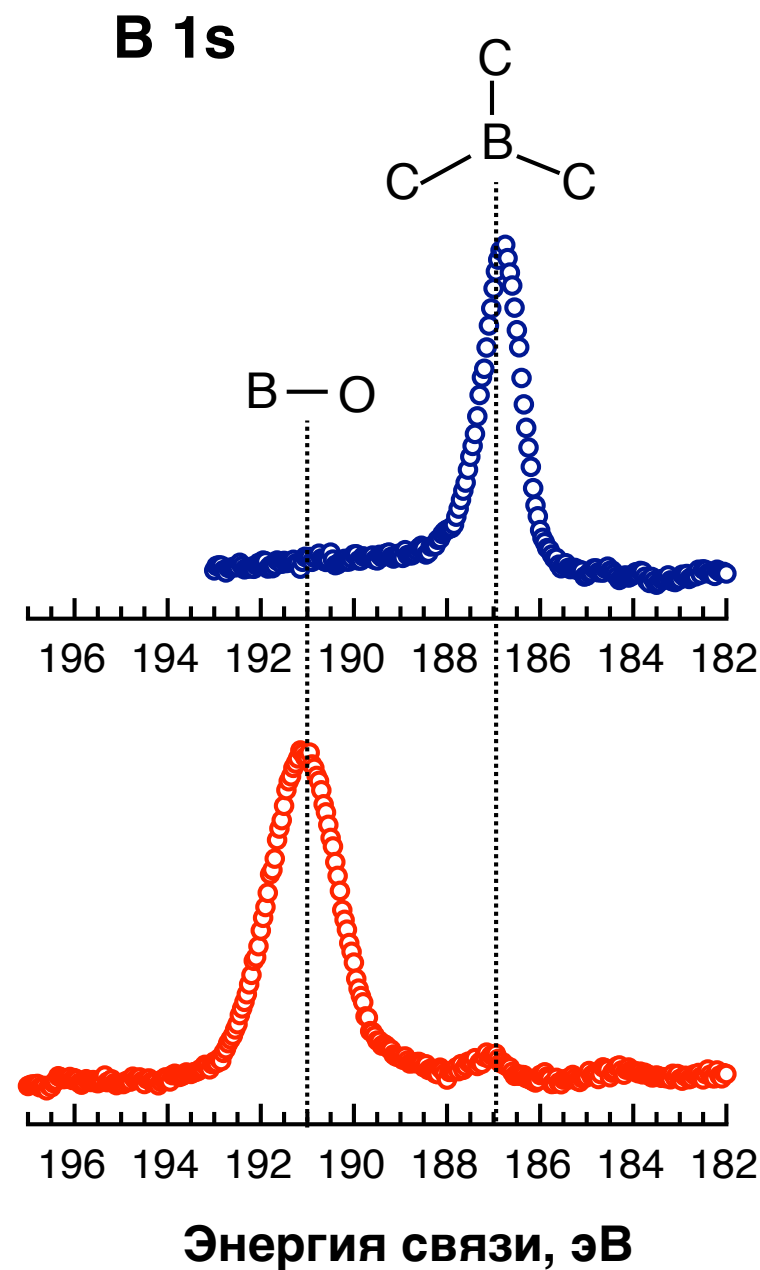
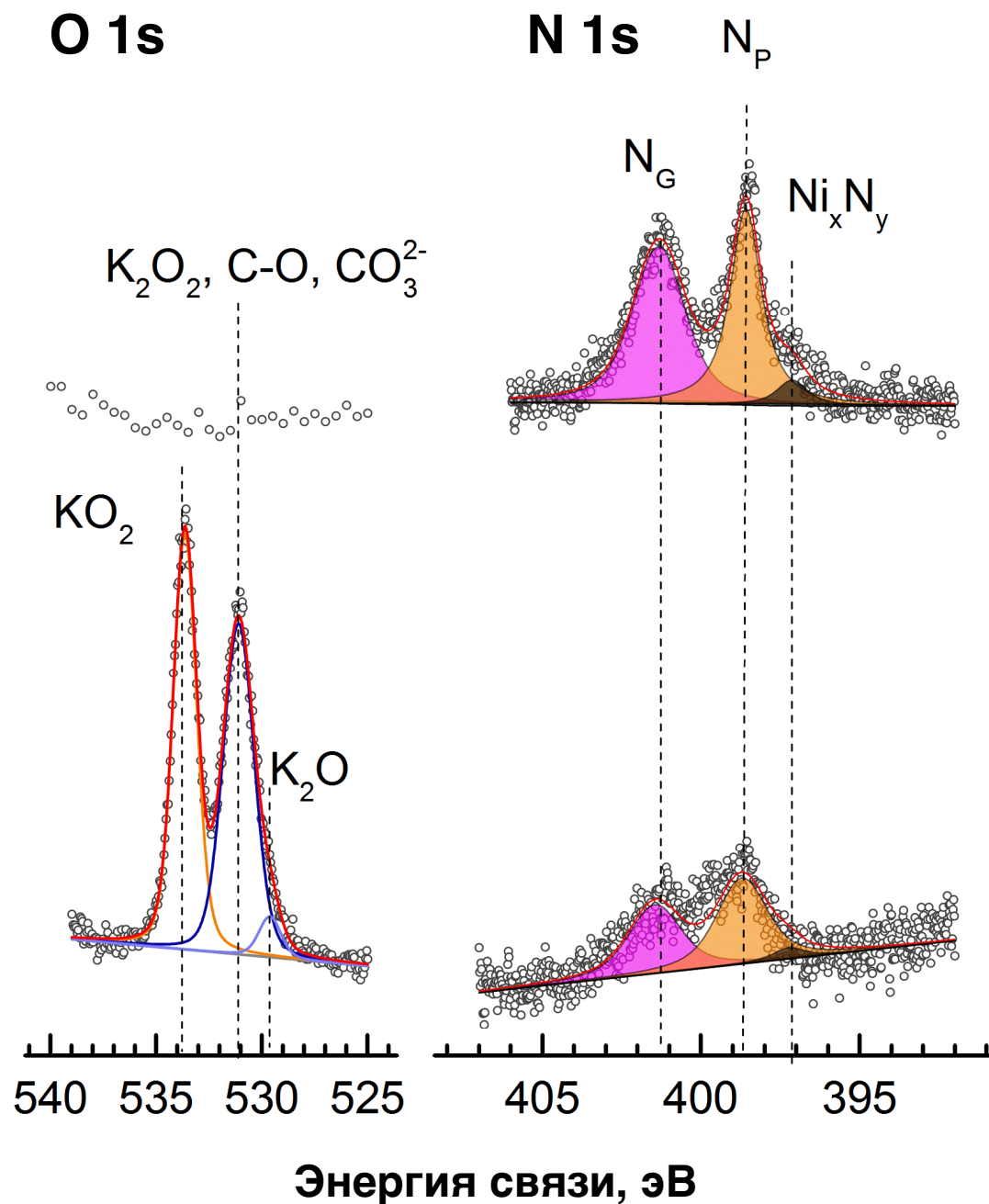
1-2 ат.%

1-20 ат.%

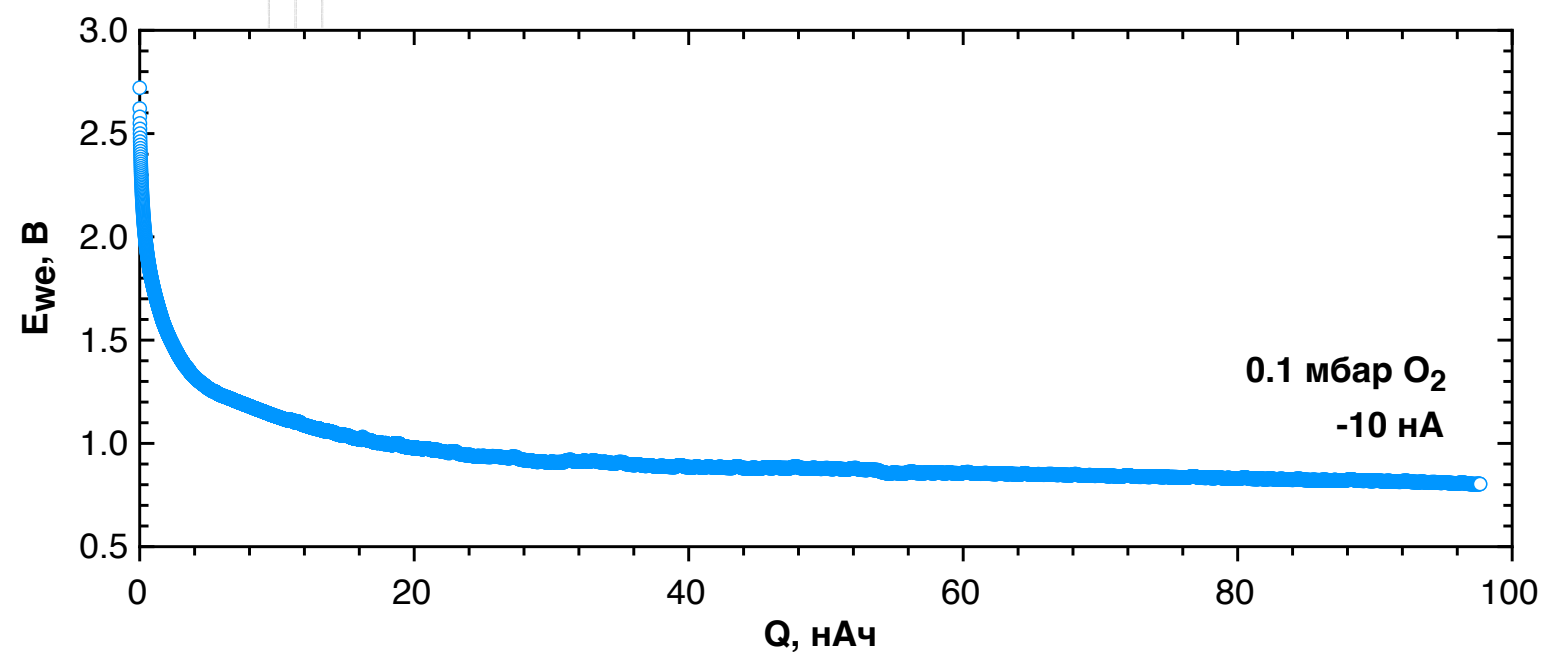
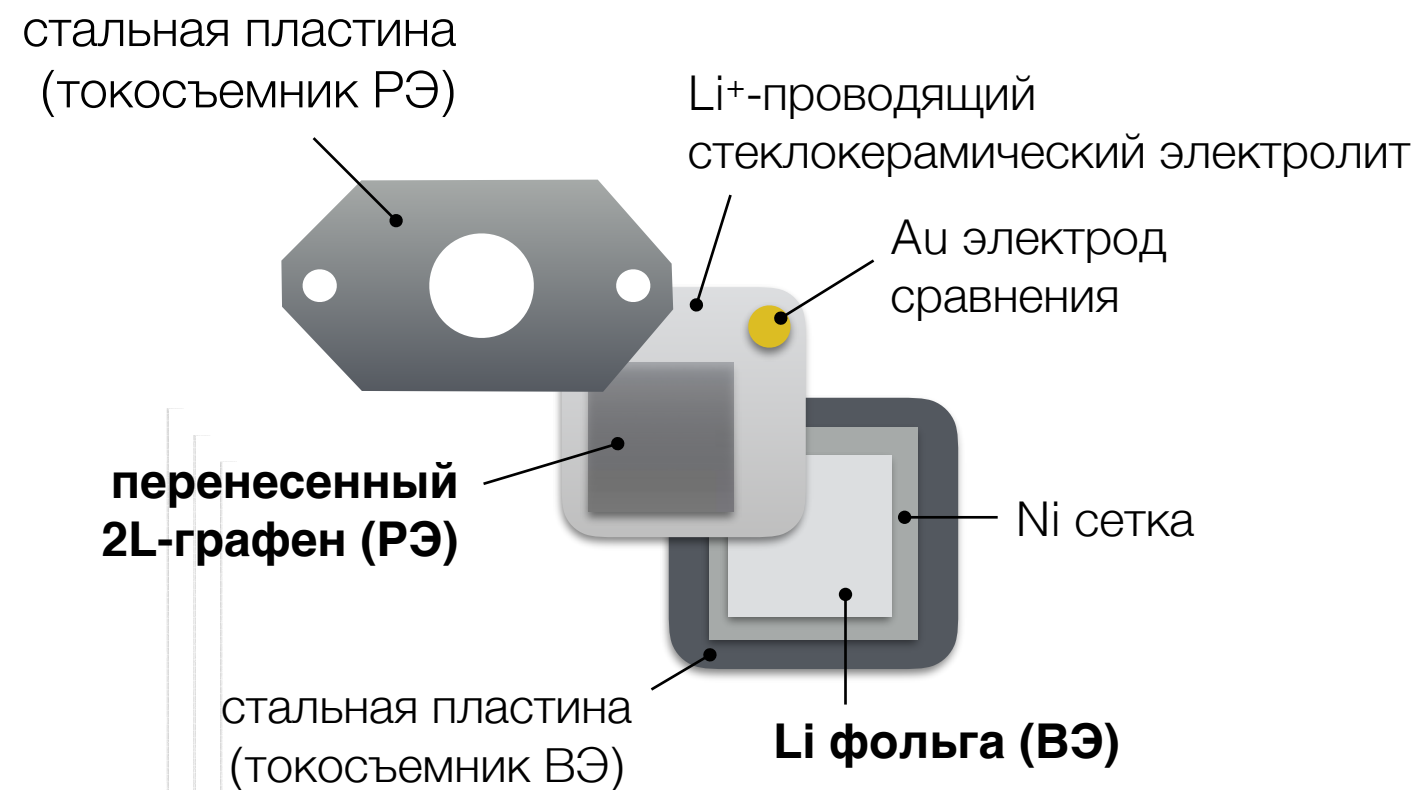
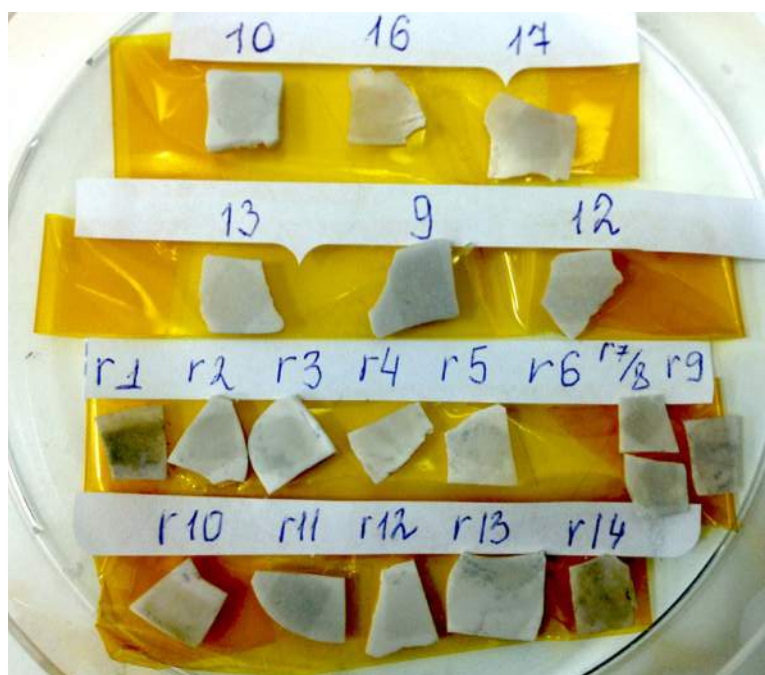
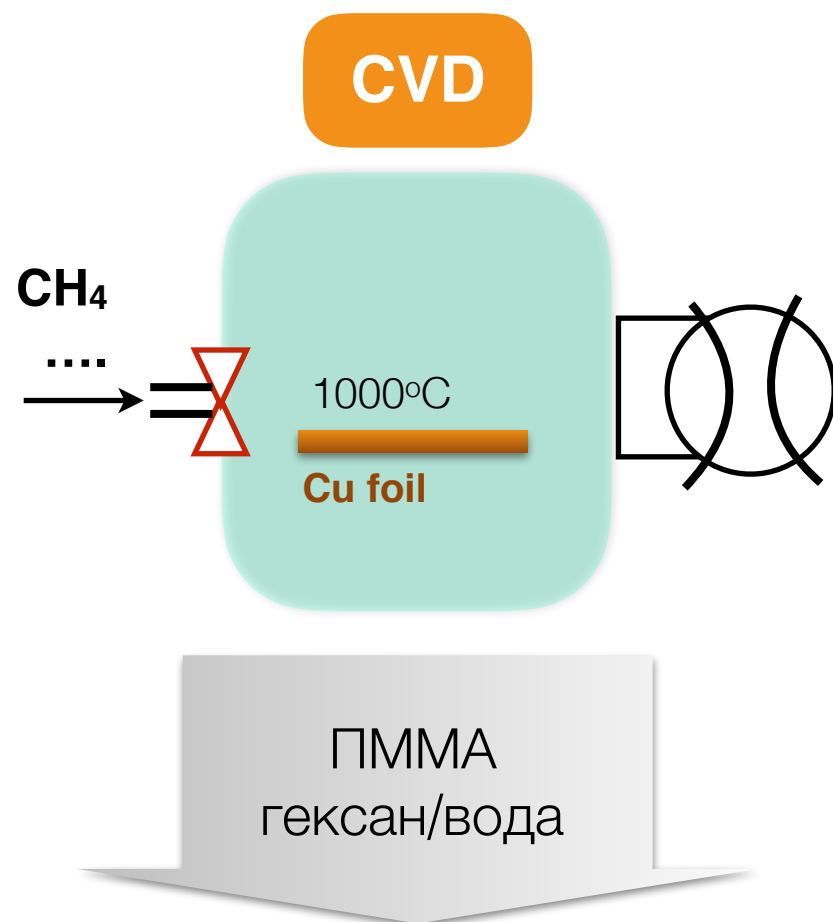


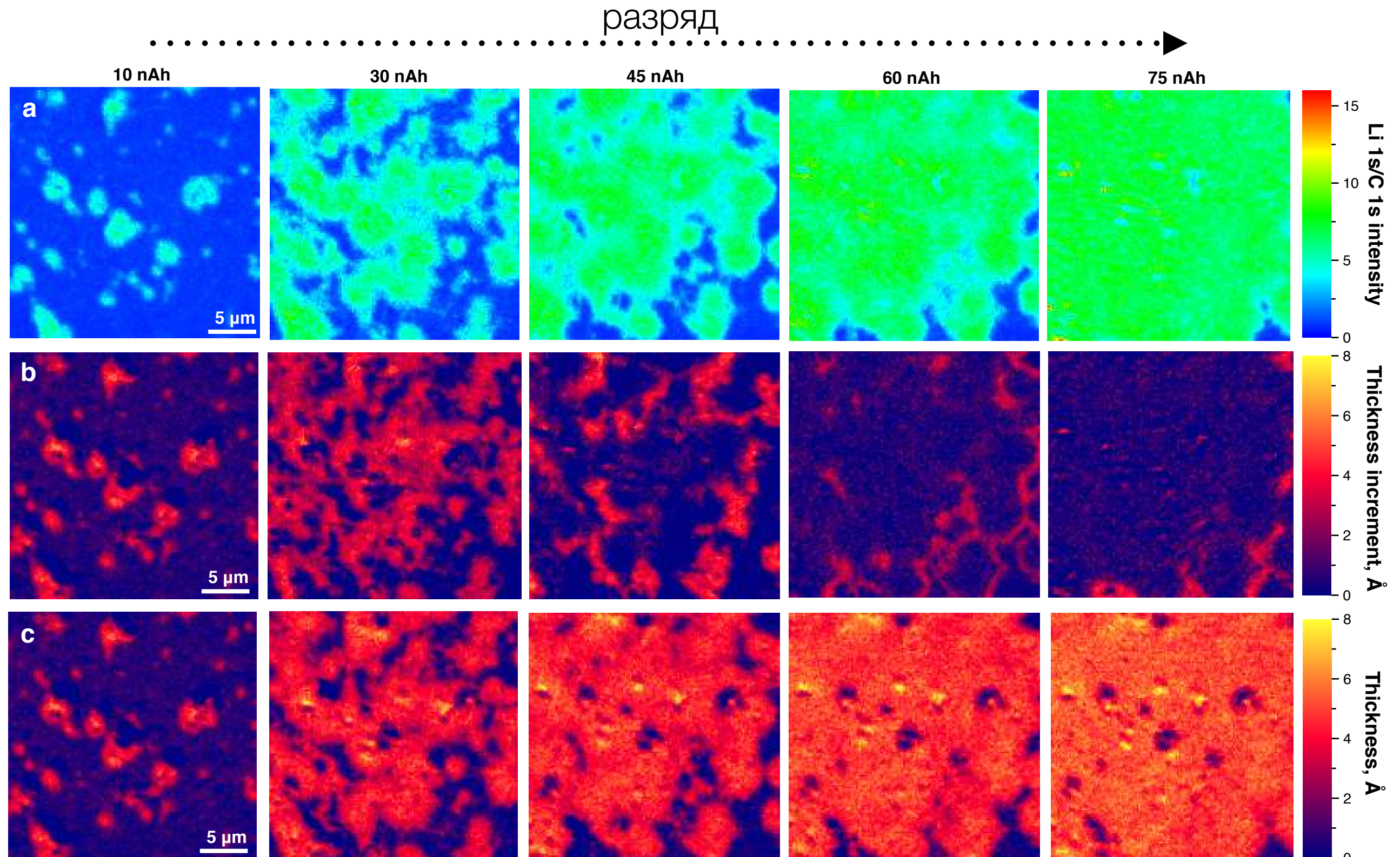
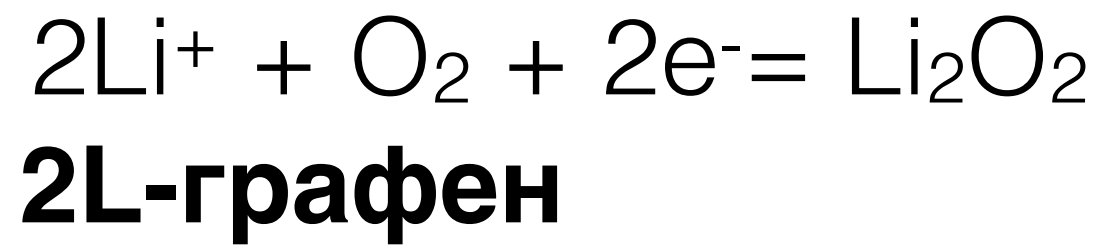


N(B)-графен + KO<sub>2</sub> = ...

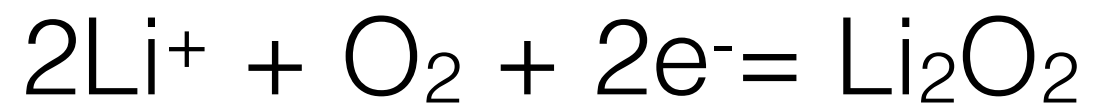


# Модельная Li-O<sub>2</sub> ячейка









# N-графен

ESCAmicroscopy



разряд

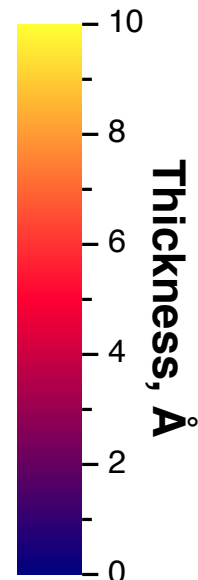
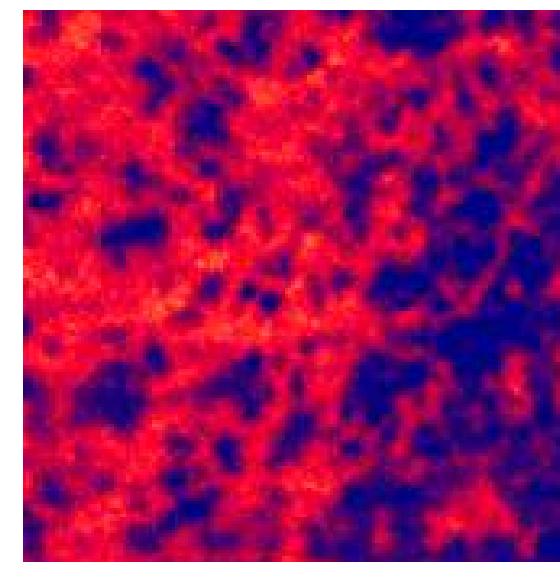
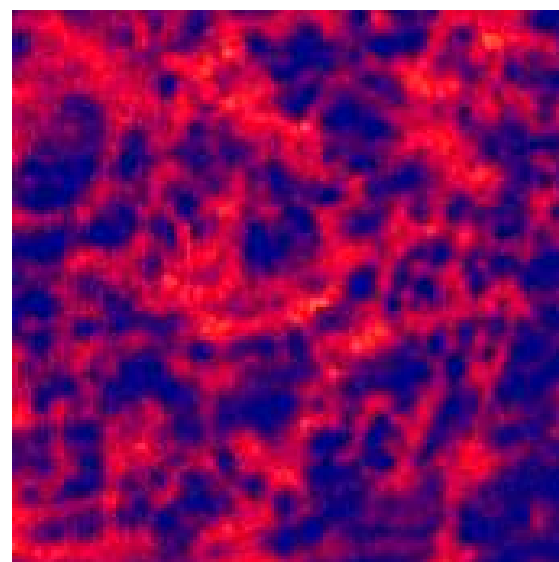
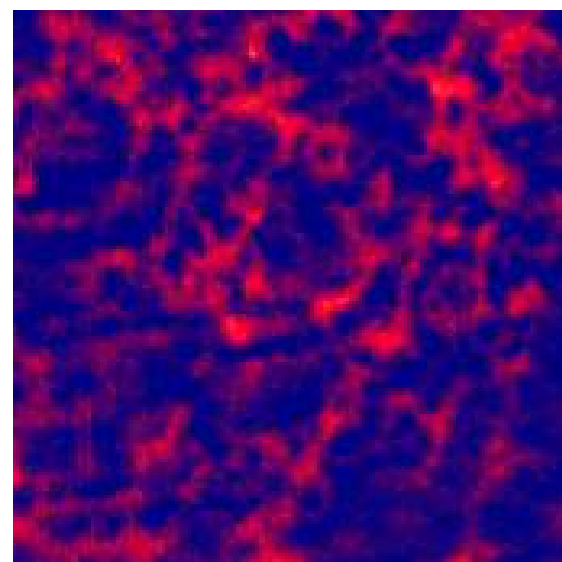
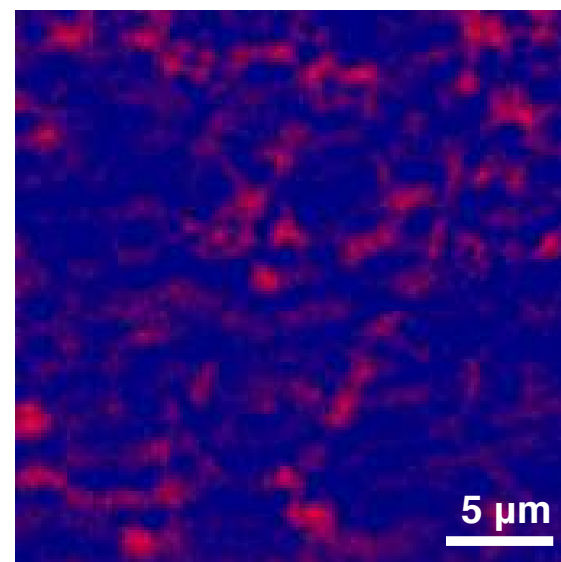
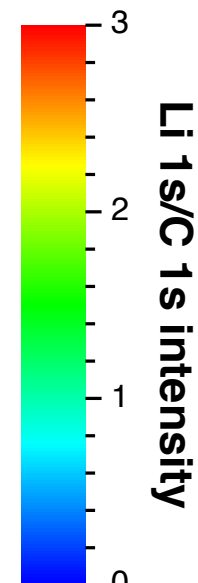
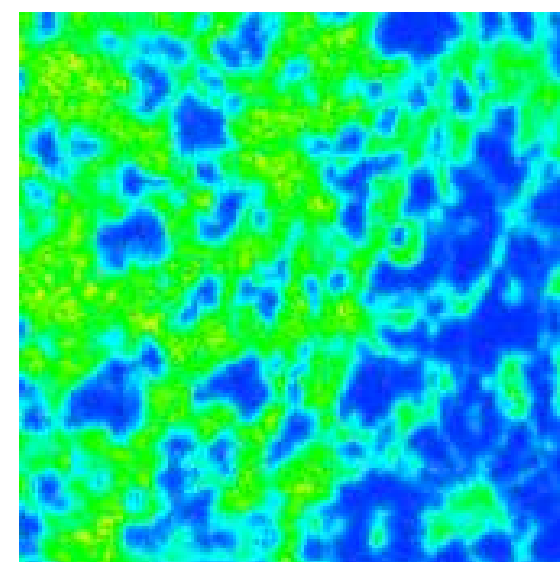
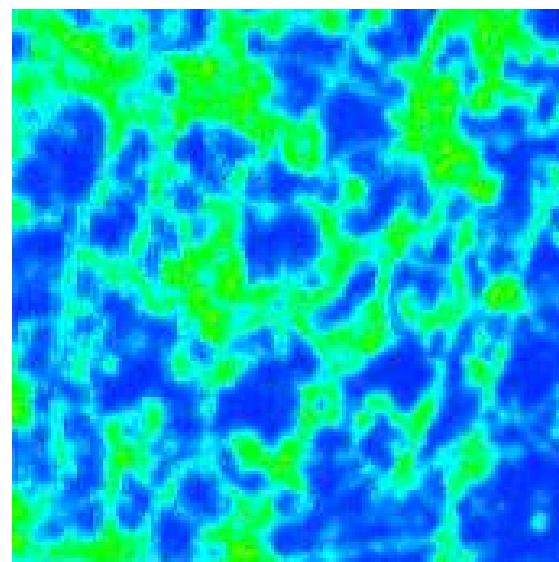
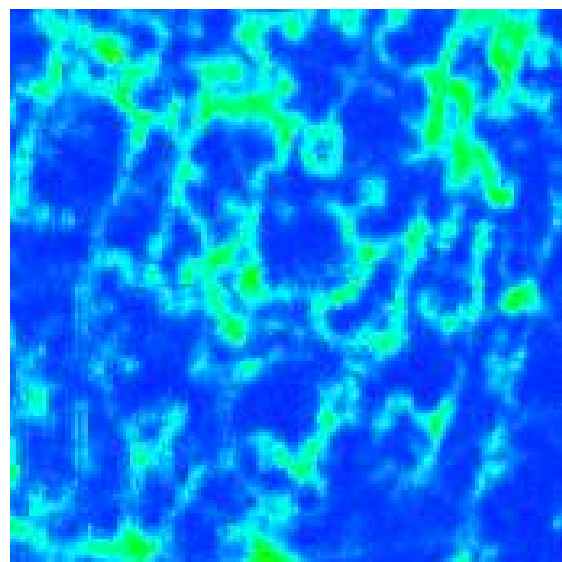
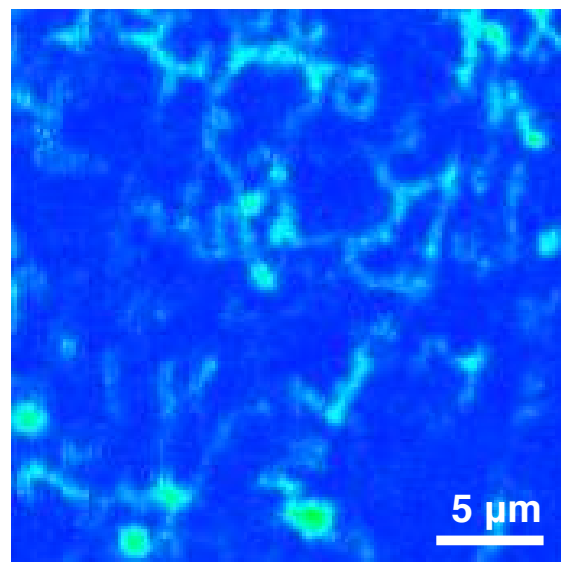


25 nAh

37.5 nAh

50 nAh

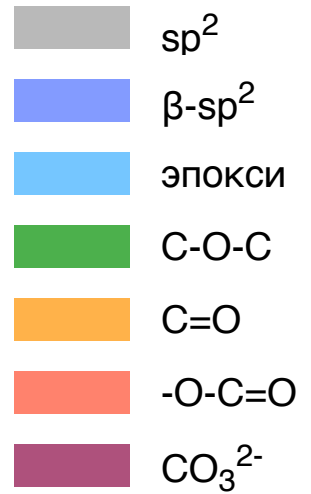
62.5 nAh



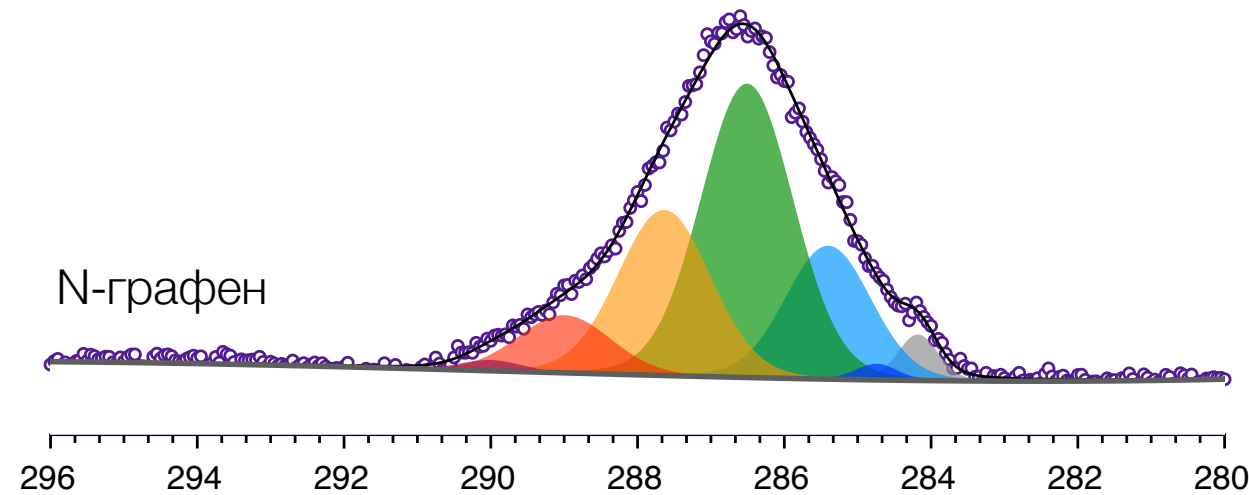
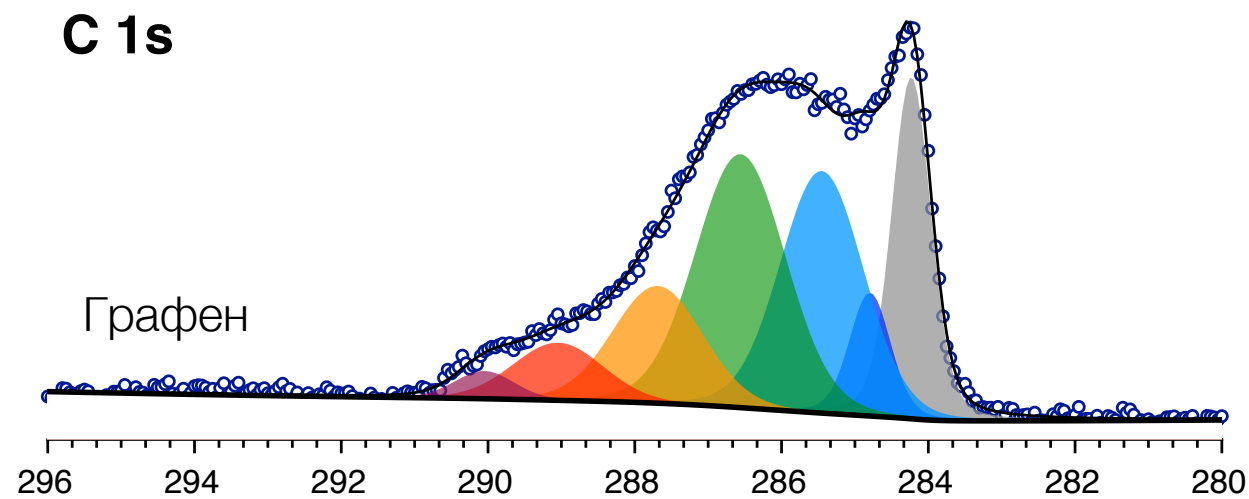


# Стабильность углерода

$$E = -2.2 \text{ V vs Au}$$

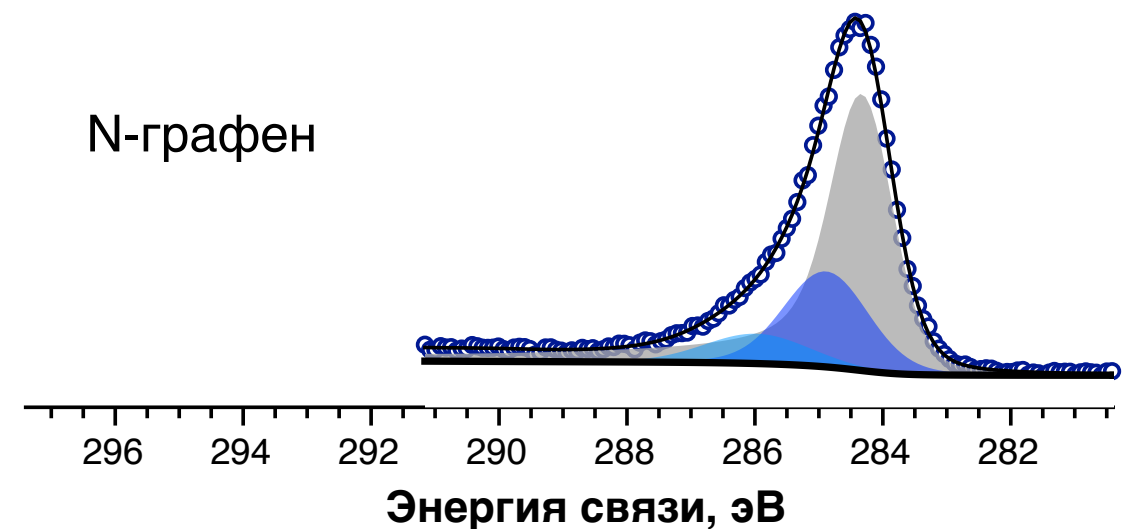
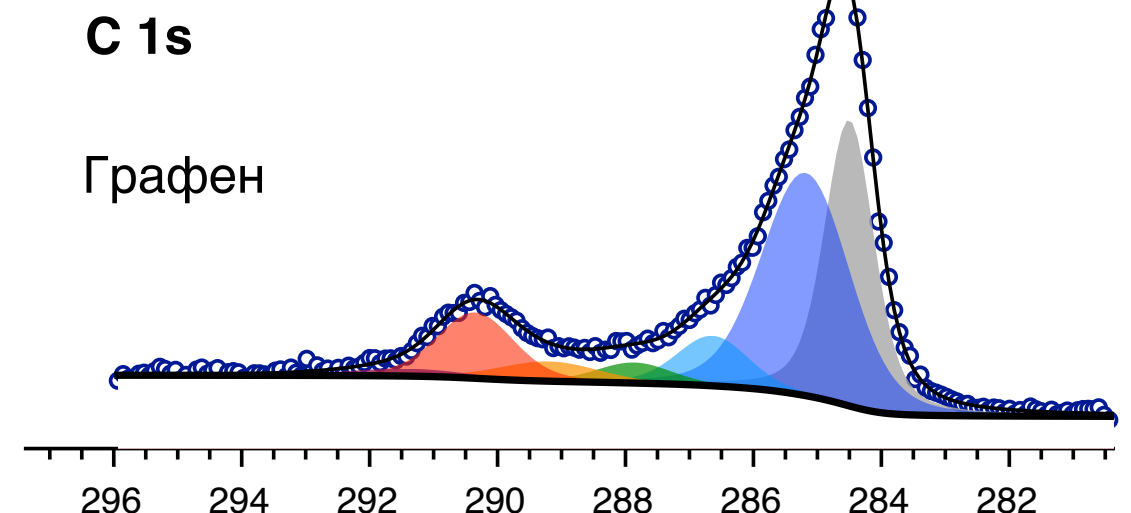


1 мбар  $\text{O}_2$



Энергия связи, эВ

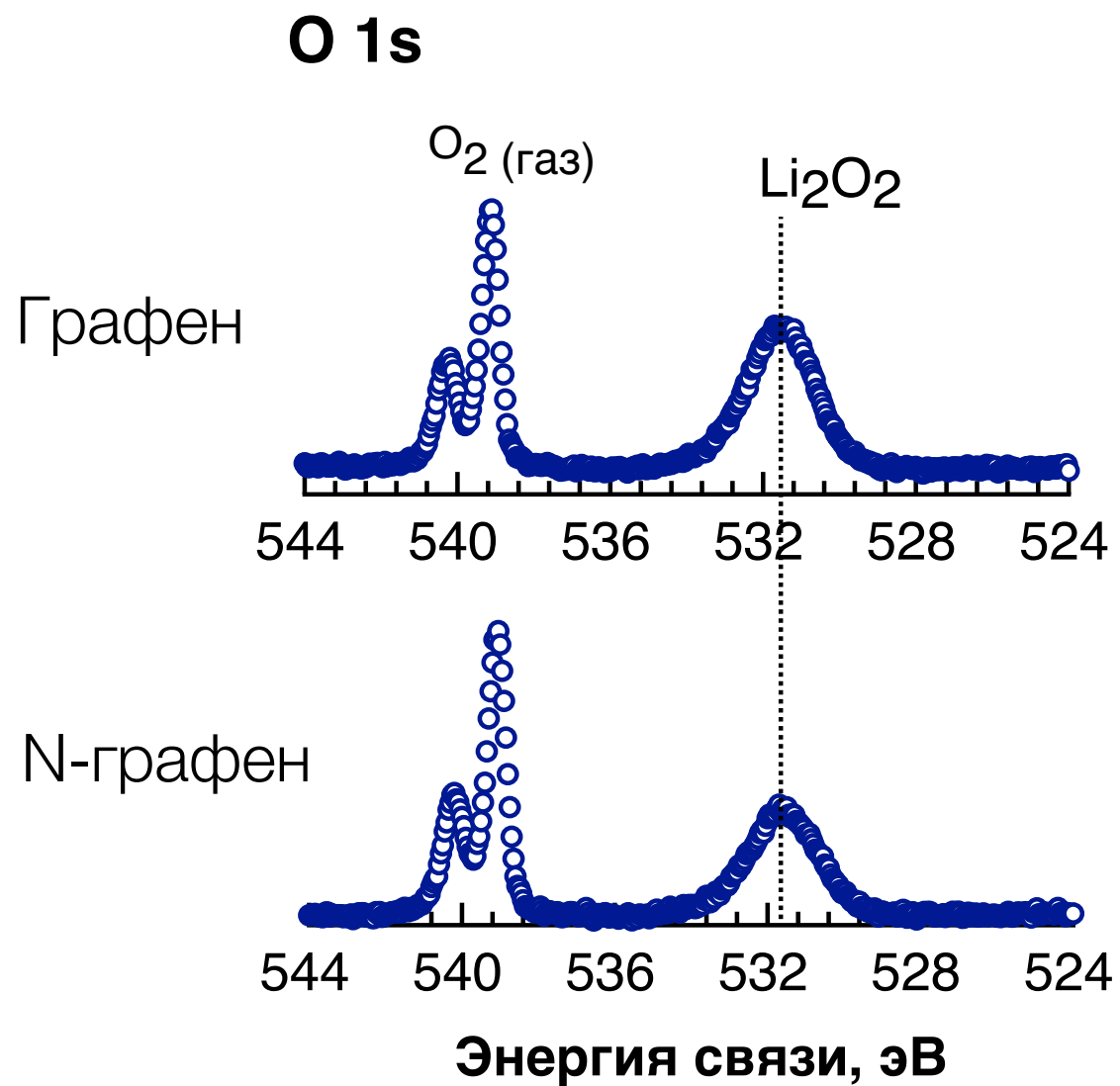
$10^{-4} - 10^{-2}$  мбар  $\text{O}_2$



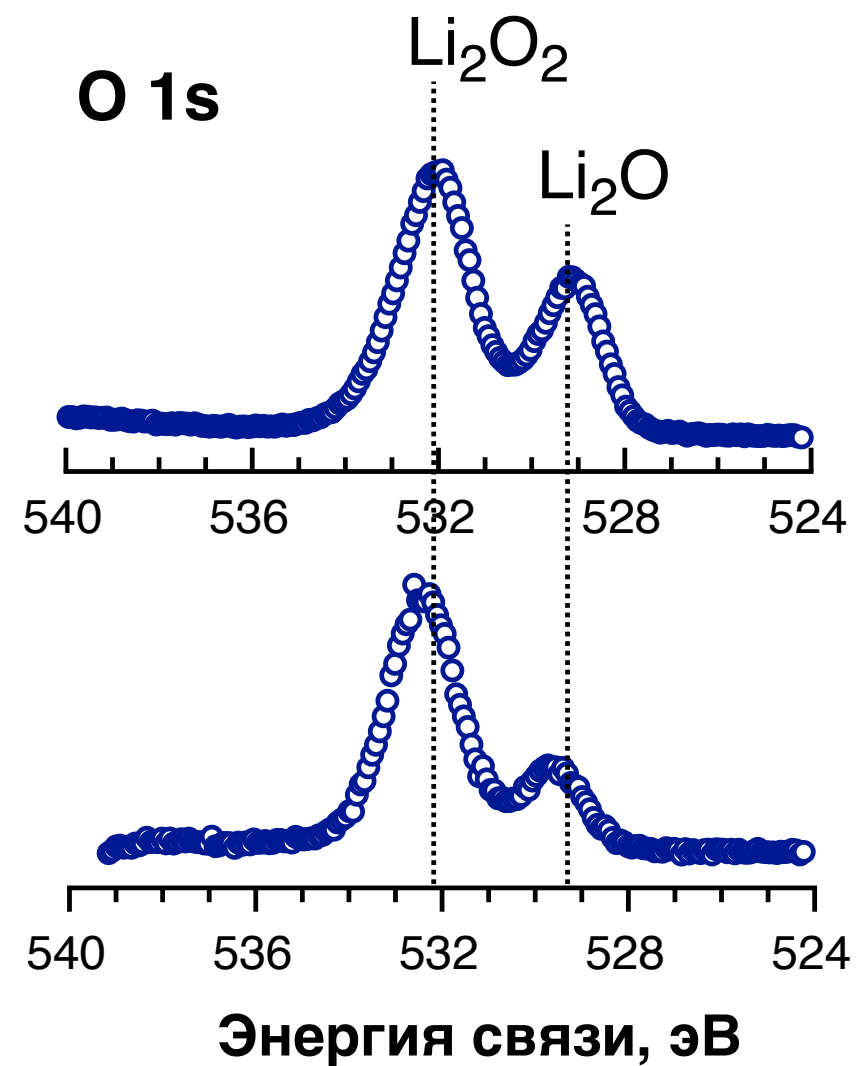
Энергия связи, эВ

# Состав продуктов разряда

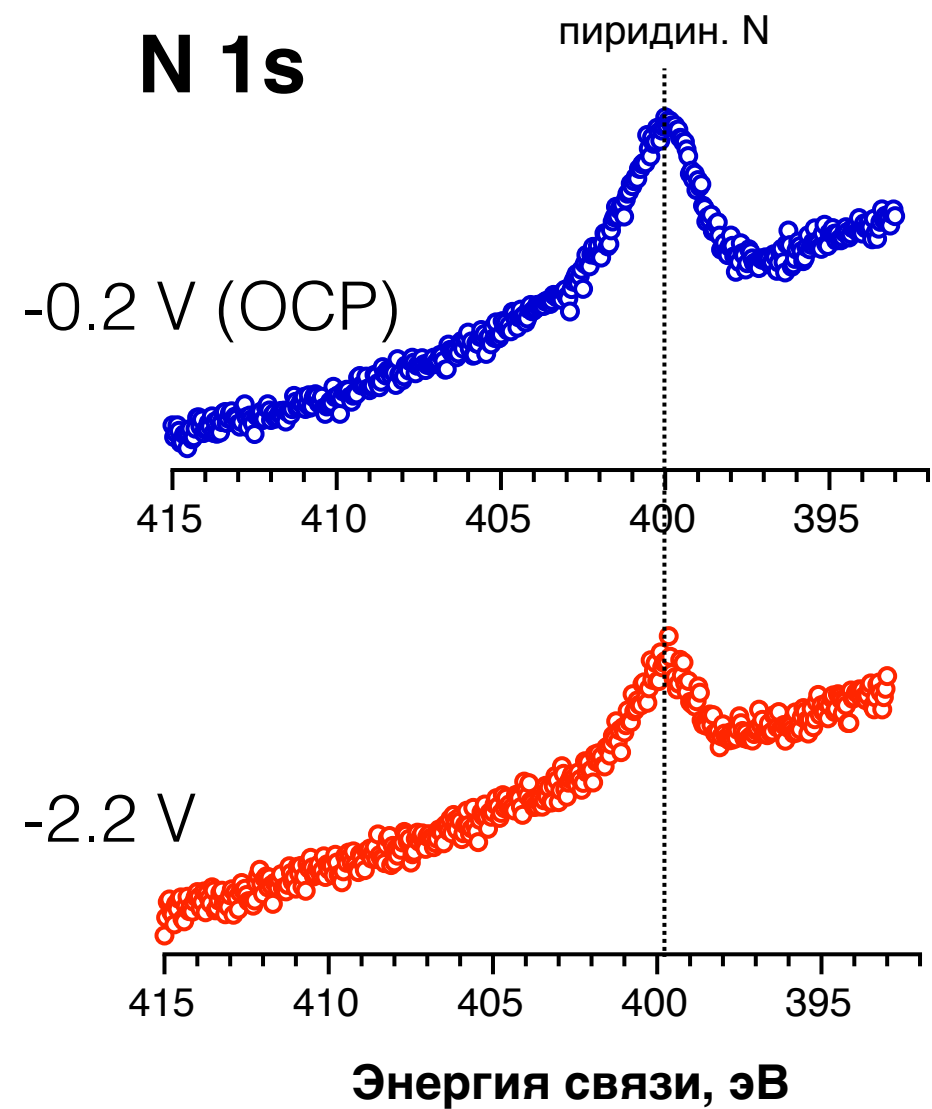
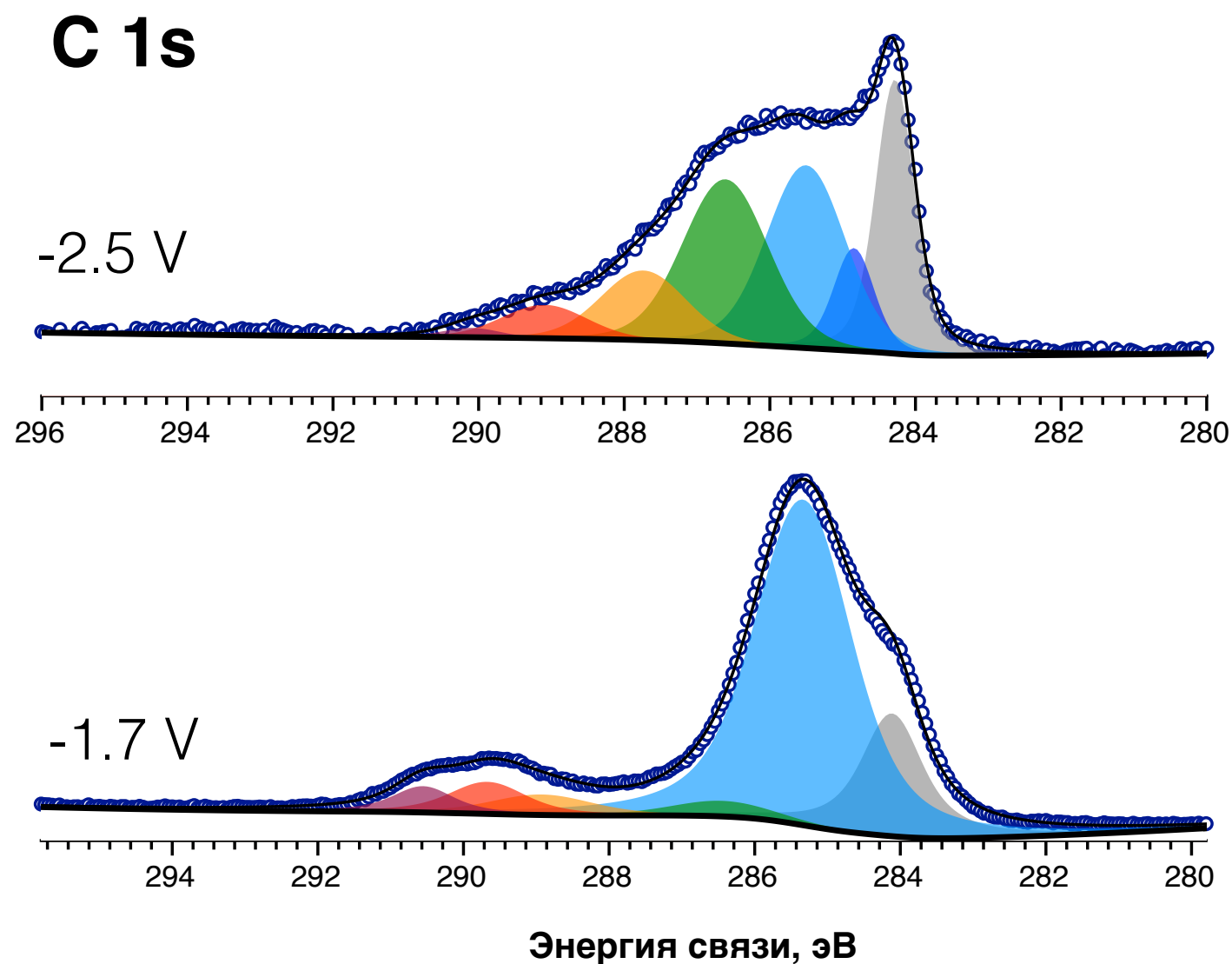
1 мбар  $O_2$



$10^{-4}$ - $10^{-2}$  мбар  $O_2$



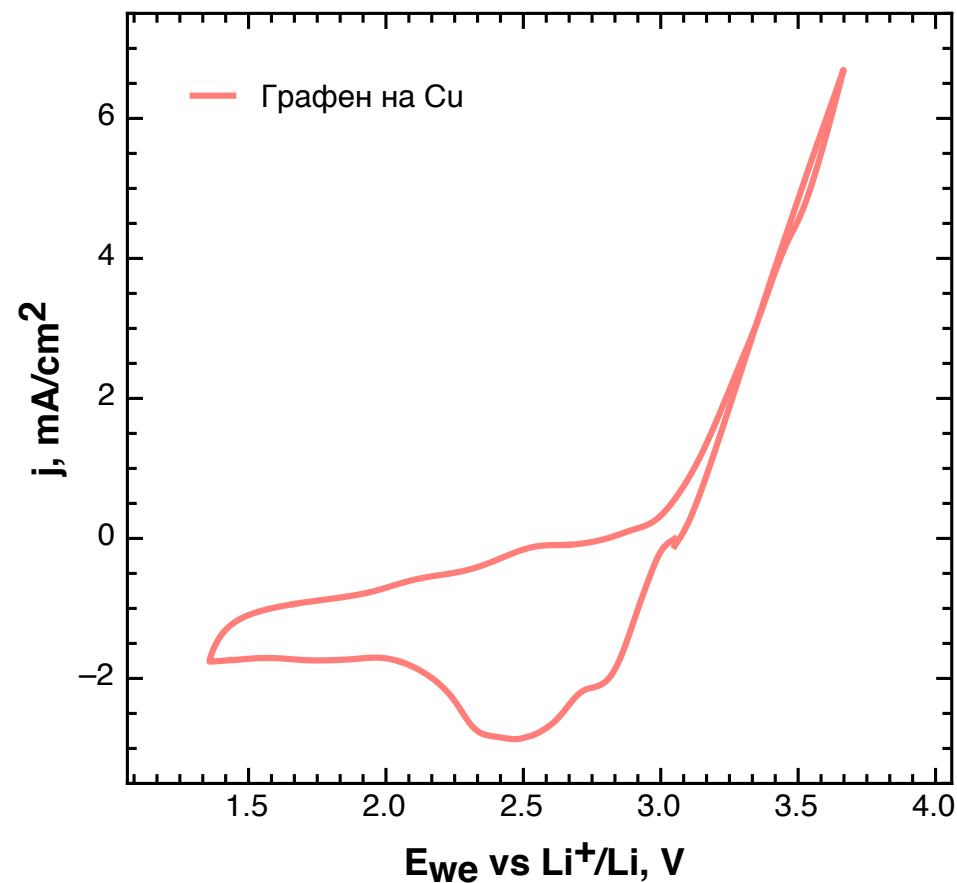
# Влияние потенциала восстановления



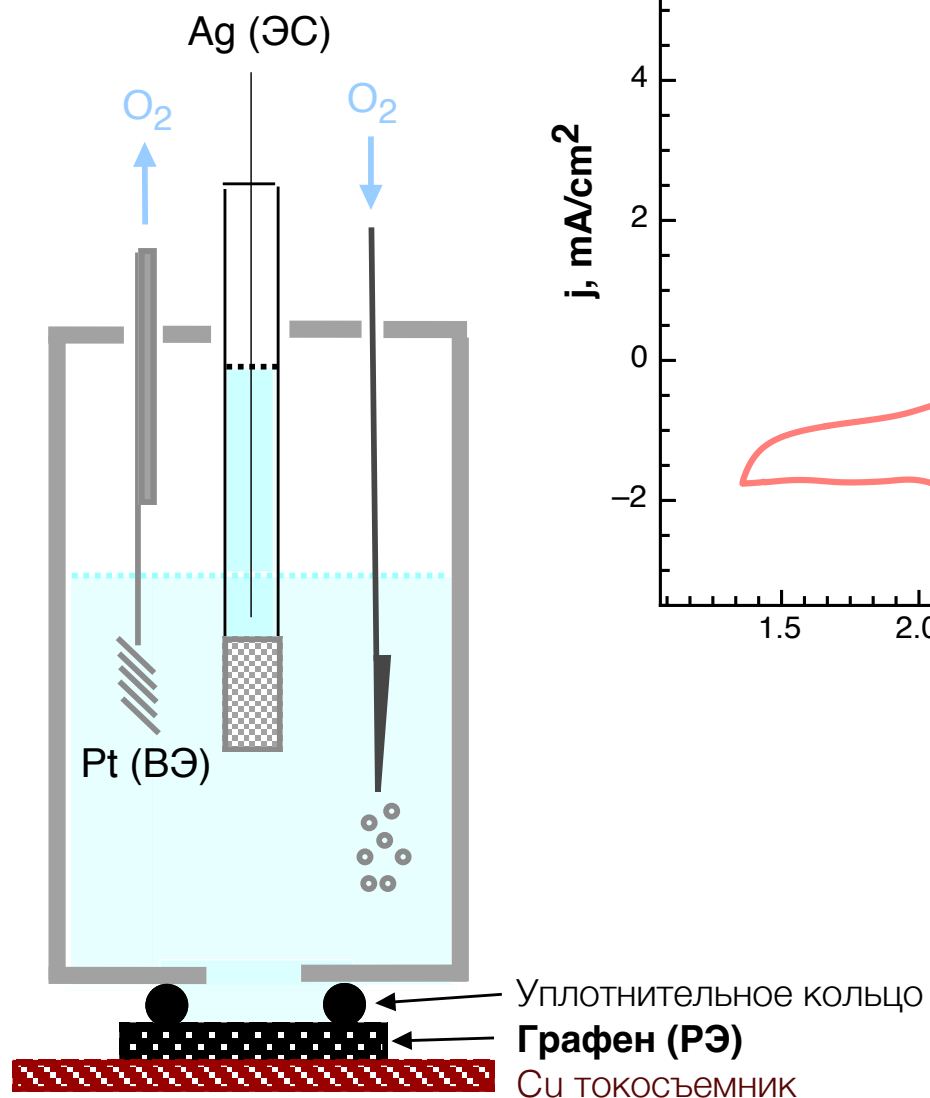
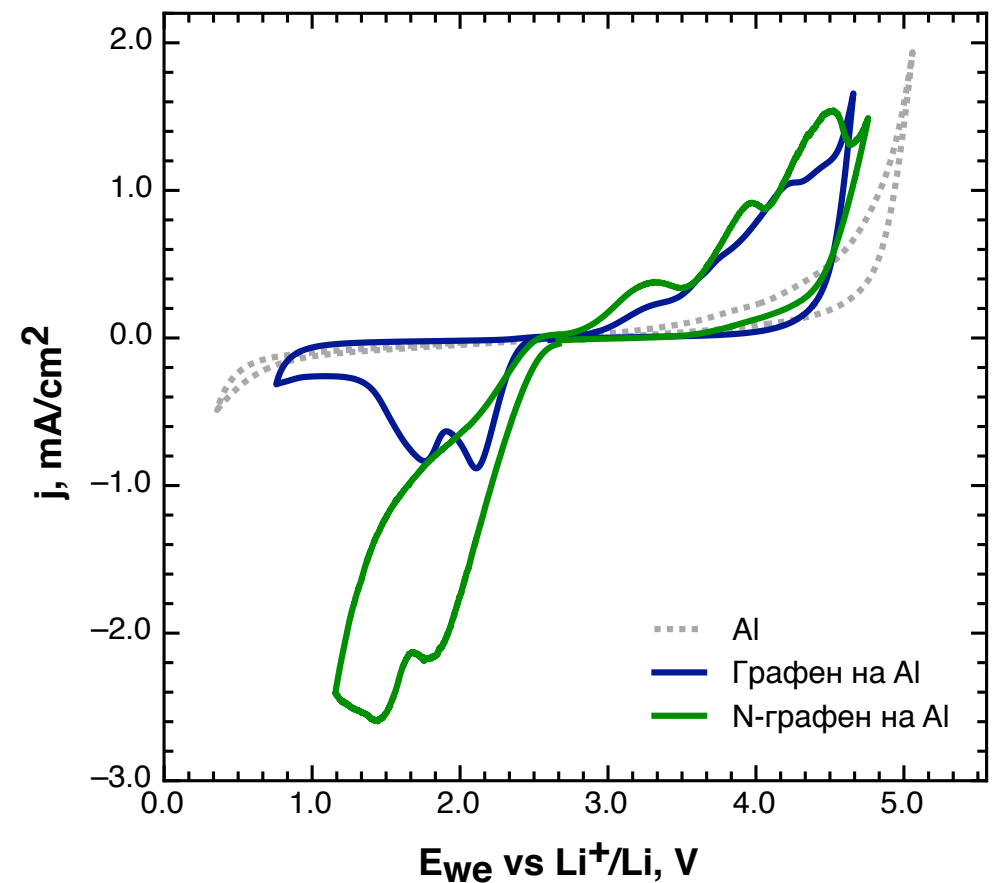


# Li-O<sub>2</sub> ячейка с жидким электролитом: выбор подложки

**Cu**

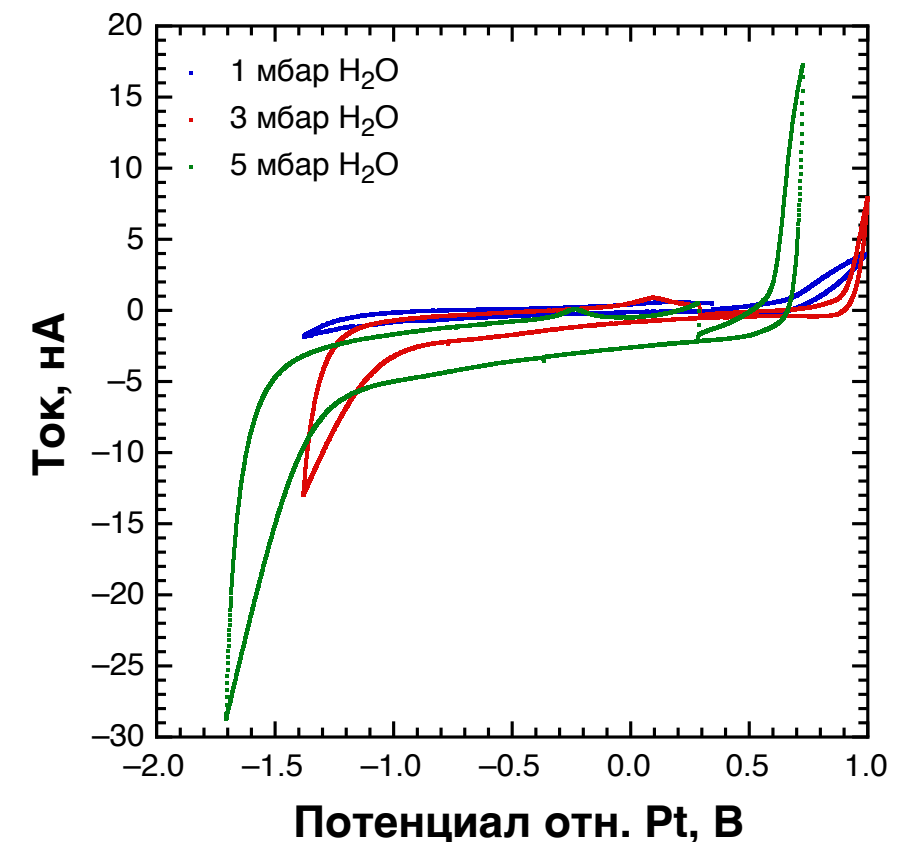
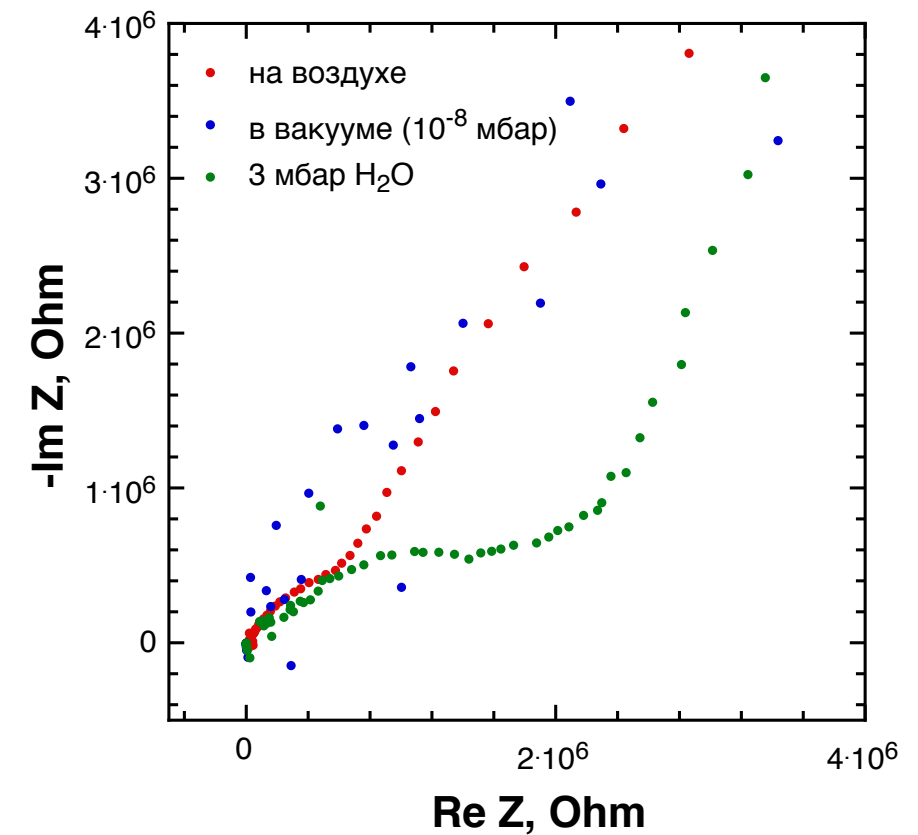
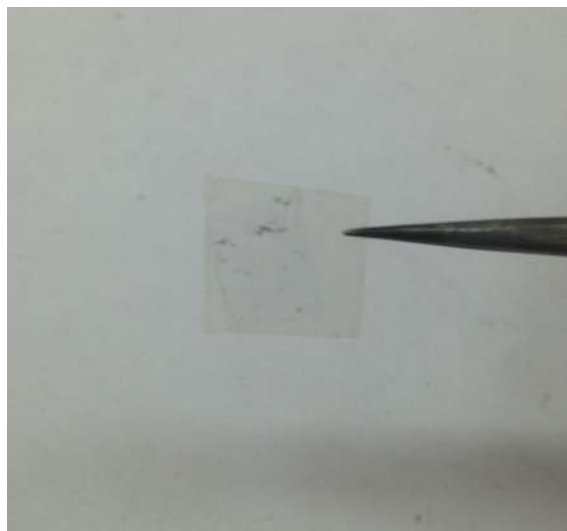
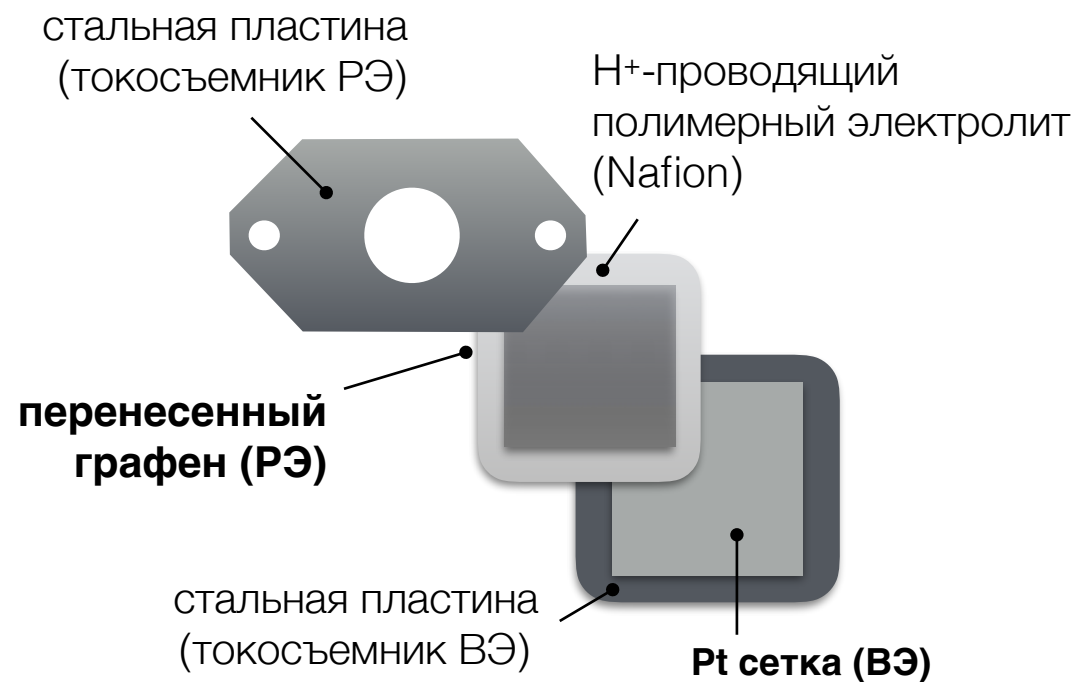
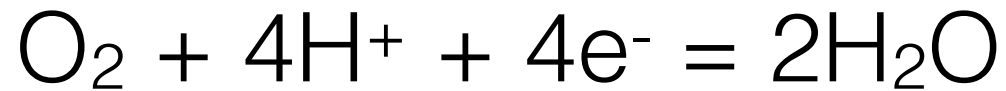
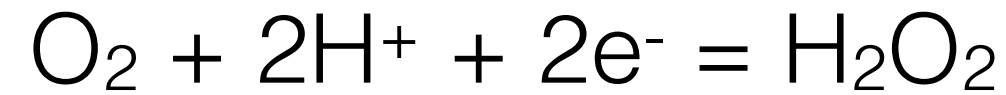


**Al**

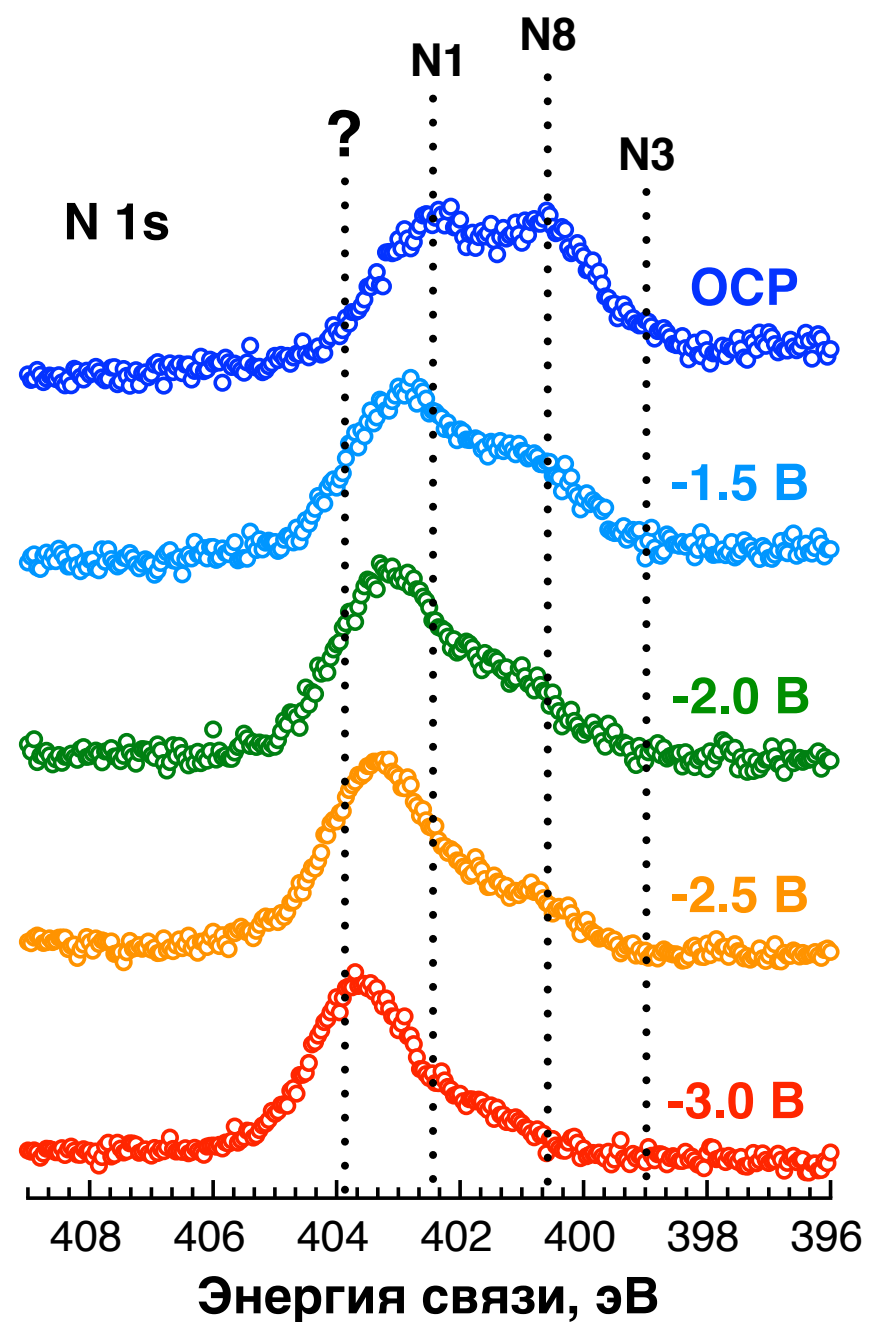


0.1 M LiClO<sub>4</sub> в ДМСО  
100 мВ/с

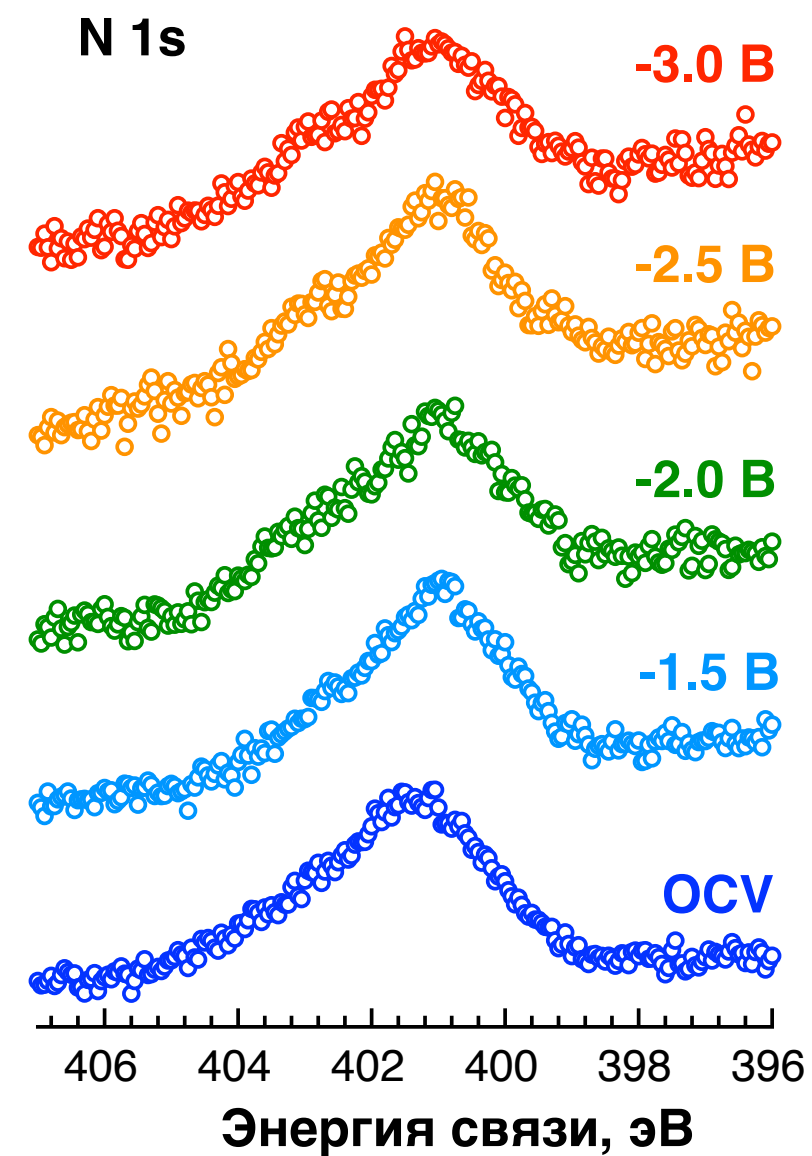
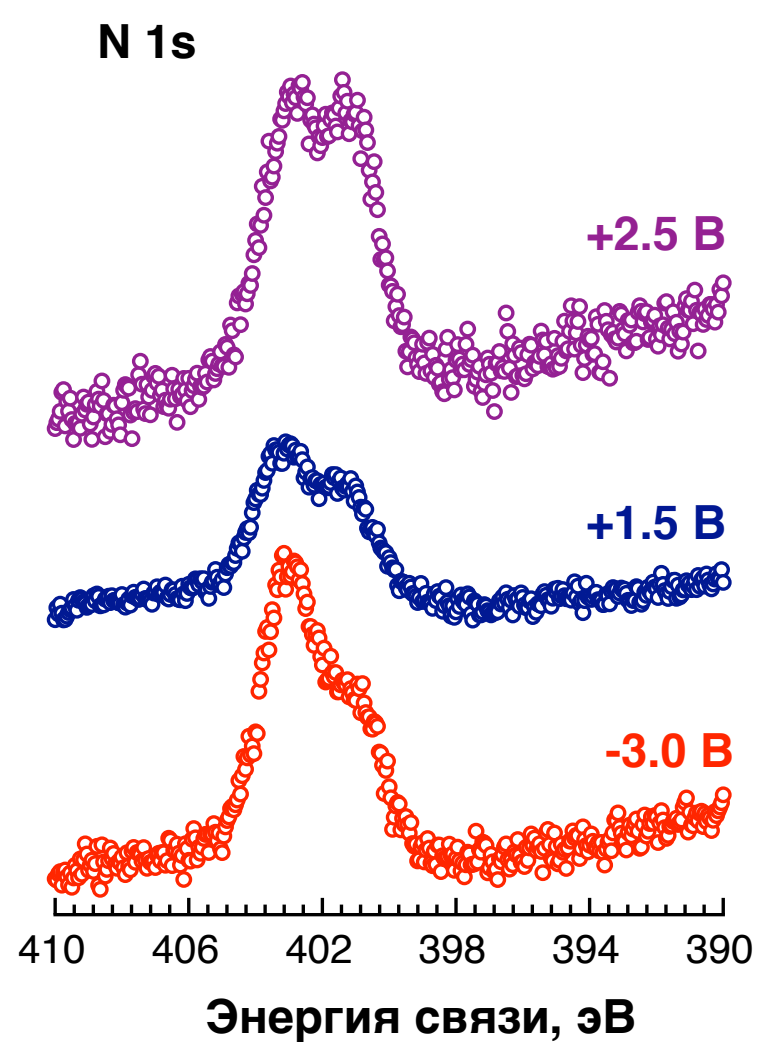
# Модельная топливная ячейка



H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> (3:1) 3 мбар

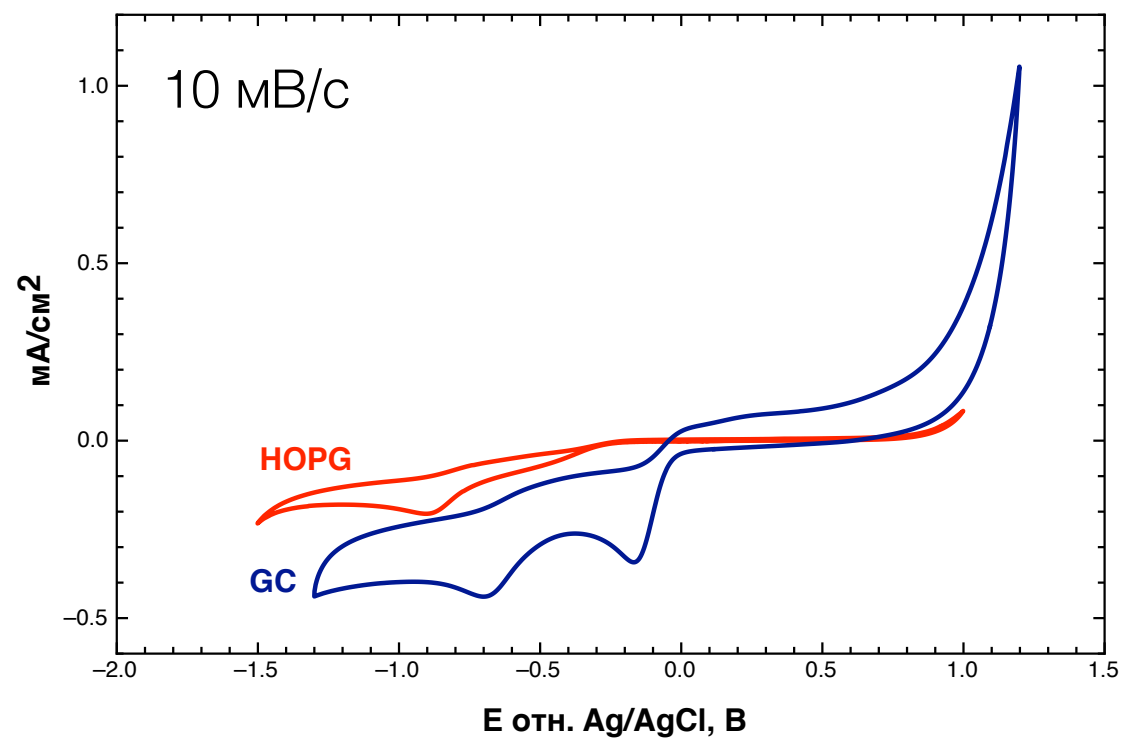


H<sub>2</sub>O 3 мбар



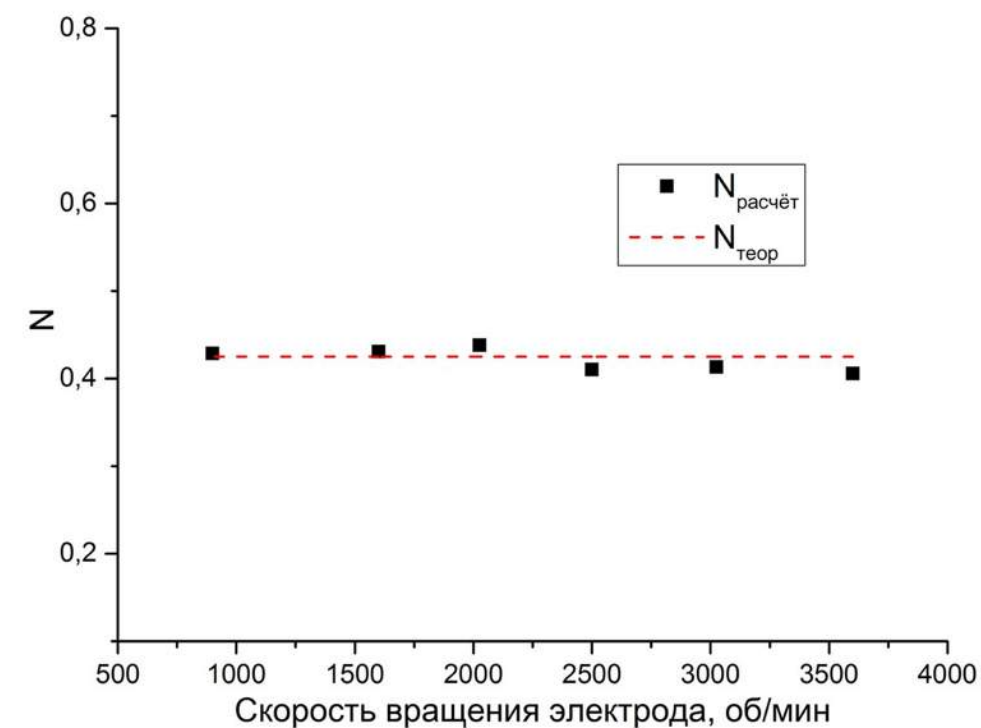
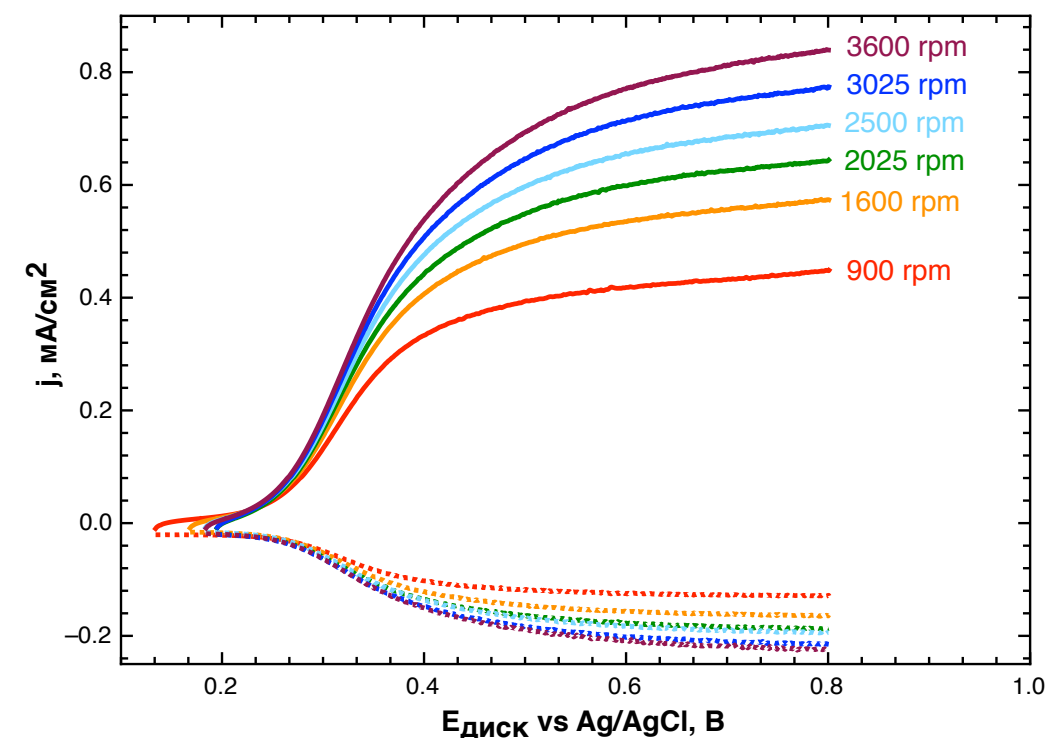


# Восстановление $O_2$ в 0.1 M NaOH



# RRDE

0.5 mM  $K_4[Fe(CN)_6]$  + 1 M KCl



# Результаты и выводы

- Атомы N не подвергаются химическому окислению супероксидом, в отличие от атомов B;
- В твердотельной Li-O<sub>2</sub> ячейке рост продукта разряда Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> происходит латерально и ограничивается 1-2 атомными слоями;
- Увеличение давления O<sub>2</sub> усиливает степень деградации углерода (простые эфиры и более окисленные группы);
- Восстановление кислорода при более низком перенапряжении приводит к формированию преимущественно эпокси-групп;
- При Li-ORR азот не изменяет своего химического состояния, но оказывает влияние на стабильность углерода;
- При ORR в кислой среде наблюдается обратимое окисление атомов азота.

## Нерешенные проблемы

- Синтез B-графена на фольге;
- Калибровка электрода сравнения в твердотельной ячейке;
- Выбор подложки для электрохимических исследований графенового электрода в водных средах.

# Публикации

- **Belova, A. I.**; Kwabi, D. G.; Yashina, L. V.; Shao-Horn, Y.; Itkis, D. M. On the Mechanism of Oxygen Reduction in Aprotic Li-Air Batteries: the Role of Carbon Electrode Surface Structure. *J. Phys. Chem. C* **2017**, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12221.
- Kozmenkova, A. Y.; Kataev, E. Y.; **Belova, A. I.**; Amati, M.; Gregoratti, L.; Velasco-Vélez, J.; Knop-Gericke, A.; Senkovsky, B.; Vyalikh, D. V.; Itkis, D. M.; et al. Tuning Surface Chemistry of TiC Electrodes for Lithium–Air Batteries. *Chem. Mater.* **2016**, 28 (22), 8248–8255.

# Конференции

- **Belova, A. I.**; Itkis D.M. The Role of Carbon Defects in Li-ORR Electrochemical pathways. *XIV International Conference "Topical Problems of Energy Conversion in Lithium Electrochemical Systems"*, Suzdal, Russia, 2016.
- **Belova A.**, Gregoratti L., Amati M., Sezen H., Kataev E., Kapitanova O., Itkis D., Yashina L. XPS imaging of Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation on graphene electrodes upon the discharge of solid state Li-O<sub>2</sub> battery. *67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, The Hague, Netherlands, 2016.

# Учебные курсы

- История электрохимии (2 семестр)
- Материалы для электрохимической энергетики (2 семестр)
- Процессы переноса электрона в химических системах (3 семестр)
- **Кинетика процессов на заряженных межфазных границах (4 семестр)**
- **Основы топливных элементов (4 семестр)**