Тема диссертации: "Электрокаталитическая активность легированного графена в реакциях восстановления кислорода"

Влияние легирования и кислородной функционализации графена на кинетику восстановления кислорода в апротонных средах

Белова Алина Игоревна Аспирант 4 г/о

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

23 января 2019

Цель работы

Установить, как влияет легирование углеродных материалов легкими элементами на их электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода в апротонной среде



Восстановление О₂ в 0.1 М ТВА СІО₄ N-графен



3

Восстановление О₂ в 0.1 М ТВА СІО₄ N-графен



k₀ для атомов C: 0.00148 см/с **k**₀ для атомов N_{гр} (0.61 at.%): 0.4465 см/с (в 300 раз выше!)



Joucken, F. et al. Phys. Rev. B 85, 161408 (2012).

Восстановление О₂ в 0.1 М LiClO₄ N-графен



κ1: O₂ + e⁻ = O₂⁻ **κ2**: LiO₂ + e⁻ + Li⁺ = Li₂O₂

a3: $2Li_2CO_3 = 2Li^+ + e^- + CO_2 + O_2$

Восстановление О₂ в 0.1 М ТВА СЮ4 В-графен





Нитрид бора h-BN



Lyalin et al. Phys Chem Chem Phys, 15(8), 2013



Lee et al. J Power Sources, 307(C), 2016.

Нитрид бора h-BN













h-BN@lr(111)





h-BN@lr(111) + KO₂



Кислородная функционализация



Yeager, E. Journal of Molecular Catalysis, 1986.

Восстановление O_2 в 0.1 М ТВА CIO₄



Восстановление O_2 в 0.1 M LiClO₄



Восстановление O_2 в 0.1 M LiClO₄



Основные результаты в 7 семестре

- Показано, что на легирующих атомах N графитового типа одноэлектронное восстановление кислорода протекает в 300 раз быстрее, чем на углеродных атомах.
- При одноэлектронном восстановлении В-графена наблюдается его окисление, вероятно, с образованием боратоподобных структур.
- Обнаружено, что интеркаляция кислорода в результате его взаимодействия с монослоем h-BN на металлической подложке приводит к потере его металлических свойств и существенному замедлению кинетики переноса электрона.
- Показано, что кислородная функционализация не оказывает влияния на кинетику переноса 1го и 2го электрона, но приводит к увеличению скорости деградации графенового электрода.

Учебный план

 Экзамен по педагогике (8 семестр): методическая разработка к курсу "Материалы для электрохимической энергетики"

Публикации

 Belova, A. I., Kwabi, D. G., Yashina, L. V., Shao-Horn, Y. & Itkis, D. M. Mechanism of Oxygen Reduction in Aprotic Li–Air Batteries: The Role of Carbon Electrode Surface Structure. JPCC 121, 1569– 1577 (2017).

2. Kapitanova, O. O., Kataev, E. Y., Usachov D.Yu., Sirotina A.P., Belova A.I. et al. Laterally Selective Oxidation of Large-Scale Graphene with Atomic Oxygen. JPCC 121 27915-27922, 2017.



3. Volykhov A., Doronin S., Belova A. et al. Comparative catalytic activity of (doped) graphene imperfections // in preparation