

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 58, номер 1, 2022

---

---

Гальваностатический разряд литий-кислородного аккумулятора: влияние толщины активного слоя на характеристики положительного электрода	
<i>Ю. Г. Чирков, В. И. Ростокин, О. В. Корчагин, В. Н. Андреев, В. А. Богдановская</i>	3
Катодное восстановление оксида цинка в щелочном электролите	
<i>Ю. Л. Гунько, В. А. Козырин, О. Л. Козина, Е. Ю. Ананьева, М. Г. Михаленко</i>	13
Наночастицы соединений гексацианоферратов никеля, как составляющие материалов электродов электрохимических конденсаторов	
<i>В. В. Чернявина, А. Г. Бережная, А. В. Панченко</i>	28
Quinoline Carbonitriles as Novel Inhibitors for N80 Steel Corrosion in Oil-Well Acidizing: Experimental and Computational Insights	
<i>Mohammad Salman, Vandana Srivastava, M.A. Quraishi, Dheeraj Singh Chauhan, K.R. Ansari, and Jiyaul Haque</i>	38

---

## Краткие сообщения

Электрохимический синтез метаниловой кислоты	
<i>А. А. Конарев</i>	40
Биполярное электрохимическое расщепление графита для получения электрокатализаторов восстановления кислорода	
<i>В. К. Кочергин, Н. С. Комарова, А. С. Коткин, Р. А. Манжос, А. Г. Кривенко</i>	46

---

---



## ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИЙ РАЗРЯД ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНОГО АККУМУЛЯТОРА: ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ АКТИВНОГО СЛОЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

© 2022 г. Ю. Г. Чирков<sup>a, \*</sup>, В. И. Ростокин<sup>b, \*\*</sup>, О. В. Корчагин<sup>a, \*\*\*</sup>,  
В. Н. Андреев<sup>a, \*\*\*\*</sup>, В. А. Богдановская<sup>a, \*\*\*\*\*</sup>

<sup>a</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>b</sup>Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ),  
Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Россия

\*e-mail: olga.nedelina@gmail.com

\*\*e-mail: viktor.rostockin@yandex.ru

\*\*\*e-mail: oleg-kor83@mail.ru

\*\*\*\*e-mail: vandr@phyche.ac.ru

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

Поступила в редакцию 28.05.2021 г.

После доработки 28.05.2021 г.

Принята к публикации 08.06.2021 г.

Представлены результаты компьютерного моделирования процесса образования пероксида лития, сопровождающего разряд литий-кислородного аккумулятора (ЛКА). Активный слой (АС) положительного электрода описан простейшей монопористой моделью пористой среды (набор извилистых однотипных непересекающихся пор постоянного радиуса). Исследовано влияние толщины АС положительного электрода на габаритные характеристики положительного электрода в процессе разряда ЛКА в гальваностатическом режиме. Показано, что зависимость емкости разряда от толщины АС положительного электрода имеет экстремальный характер. Начальный участок увеличения расчетной емкости с ростом толщины АС положительного электрода сменяется участком снижения емкости. Установлено, что процесс генерации молекул пероксида лития идет в основном в узкой области, там, где устья пор соприкасаются с газовой фазой. Расчеты показывают, что оптимальная толщина АС положительного электрода очень мала, порядка десятков мкм.

**Ключевые слова:** положительный электрод литий-кислородного аккумулятора, процесс разряда, компьютерное моделирование, плотность тока, удельная проводимость электролита, ток обмена

**DOI:** 10.31857/S0424857022010042

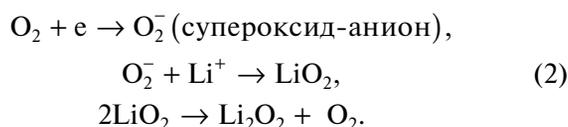
### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на активное развитие литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), которые остаются основным источником тока для электронных устройств и электромобилей [1–3], плотность энергии реализованных ЛИА приближается к пределу, определяемому емкостью интеркаляции ионов лития в известные активные материалы. Одним из наиболее исследуемых литиевых источников тока, в котором генерация тока не связана с процессами электрохимической интеркаляции/деинтеркаляции, является литий-кислородный аккумулятор (ЛКА) с неводным электролитом. Теоретическая плотность энергии ЛКА

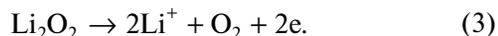
определяется термодинамическими параметрами суммарной реакции



и составляет ~3500 Вт ч/кг из расчета на массу твердого продукта (пероксида лития), что значительно превосходит теоретические характеристики ЛИА [3]. Критическим процессом, определяющим разрядные характеристики ЛКА, является реакция восстановления кислорода, протекающая в активном слое (АС) положительного электрода [4, 5]:



Заряд ЛКА сопровождается твердофазным окислением  $\text{Li}_2\text{O}_2$ :



Крайне низкая электропроводность  $\text{Li}_2\text{O}_2$  обуславливает высокие перенапряжения разряда и заряда ЛКА. При этом блокировка пор АС пероксидом лития дополнительно увеличивает сопротивление транспорта кислорода и ионов  $\text{Li}^+$ . Высокие перенапряжения снижают энергетическую эффективность устройства, приводят к деградации электролита и материалов положительного электрода и ограничивают количество циклов разряда–заряда ЛКА [6, 7]. Снижение перенапряжений при разряде ЛКА может быть обеспечено применением ряда катализаторов [3], а также специальных добавок в электролит (редокс-медиаторов [7, 8]). Однако для достижения высокой плотности энергии ЛКА необходимо, в первую очередь, разработать активные материалы, сочетающие развитую поверхность с наличием крупных пор. В настоящее время лучшие результаты получены при использовании материалов с иерархической структурой, в которой крупные поры формируют незапирающиеся каналы транспорта кислорода и ионов лития, а мелкие поры предоставляют поверхность для накопления  $\text{Li}_2\text{O}_2$  [9–11].

Одной из ключевых задач дальнейшего развития ЛКА, в том числе создания масштабированных макетов, является повышение емкости из расчета на площадь геометрической поверхности положительного электрода. При этом в литературе основным характеристическим параметром ЛКА остается величина емкости, отнесенная к массе активного материала. Достижение высоких значений гравиметрической емкости (до 40000 мА ч/г [8]) обычно соответствует низким нагрузкам активного материала (в статье [8] – 0.02–0.3 мг/см<sup>2</sup>) при удельной емкости<sup>1</sup> не более 8 мА ч/см<sup>2</sup>, что близко к этому параметру для кобальтатных ЛИА (5.5 мА ч/см<sup>2</sup> [12]).

Оценка разрядной емкости ЛКА из расчета на единицу массы активного материала проводится по аналогии с ЛИА, для которых характерна линейная зависимость удельной емкости ( $C$ ) от массы АС ( $m$ ) [13]. Аналогичная по характеру зависимость  $C(m)$  в широком интервале нагрузок активных материалов (от 1 до 50 мг/см<sup>2</sup>) типична и для суперконденсаторов, для которых определяющее значение имеет величина поверхности материала, доступная для образования двойного электрического слоя [14]. При разряде ЛКА в случае заполнения пероксидом лития всего объема пор АС

также можно было бы ожидать получение линейной зависимости  $C(m)$ . Однако на практике, как правило, кривая  $C(m)$  для ЛКА проходит через максимум или выходит на предельное значение емкости. При этом в литературе наблюдается значительный разброс значений оптимальной загрузки материала (от 0.5 до 5 мг/см<sup>2</sup> [13, 15–18]). Этот разброс обусловлен различием природы исследуемых активных материалов и электролитов, а также использованием различных методов формирования АС и режимов испытания ЛКА. Зависимость емкости от толщины электрода имеет характер, аналогичный зависимости  $C(m)$  [19]. По мнению авторов [19], АС малой толщины не обеспечивают достаточного количества центров протекания реакции, а при переходе к толстым АС (>80 мкм) увеличивается путь переноса реагентов и, соответственно, транспортное сопротивление. Кроме того, экспериментально установлено, что накопление пероксида лития происходит преимущественно на границе активного слоя с газовой фазой [13]. Этот вывод основан на результатах *post-mortem* исследований положительного электрода методом сканирующей электронной микроскопии, а также линейном характере зависимости емкости от площади отверстий для поступления кислорода в ячейку ЛКА. Блокировка поверхности электрода со стороны газовой фазы пероксидом лития дополнительно затрудняет транспорт кислорода, ограничивая емкость толстых АС.

Большинство исследователей в качестве основной причины перегиба зависимости  $C(m)$  для ЛКА рассматривают увеличение сопротивления диффузии кислорода. С другой стороны, показано, что торможение переноса ионов лития также вносит вклад в снижение характеристик вследствие уменьшения концентрации  $\text{Li}^+$  на границе электрод/газовая фаза с ростом толщины АС, хотя данный эффект пока еще недостаточно исследован [20–23]. Перспективным подходом к созданию толстых АС с высокой удельной емкостью является формирование сети постоянных непересекающихся каналов транспорта кислорода и ионов лития к реакционным зонам. В работе [12] предложена архитектура АС на основе геля, содержащего углеродные нанотрубки (УНТ), LiTFSI, тетраглим и полимерные добавки. Для формирования АС гель разрезали на гранулы размером 50–200 мкм, которые спрессовывали. За счет прессования обеспечивался ионный и электронный контакт в объеме АС при сохранении каналов для транспорта кислорода между гранулами. При толщине электрода 1 мм и нагрузке УНТ 1.2 мг/см<sup>2</sup> авторами получено рекордное значение удельной емкости 55 мА ч/см<sup>2</sup>.

В предшествующих работах [21, 23] с помощью компьютерного моделирования исследовано влия-

<sup>1</sup> Здесь и далее под термином “удельная емкость” понимается величина емкости, отнесенная к площади геометрической поверхности положительного электрода (мА ч/см<sup>2</sup>).

ние массы (толщины) АС на удельную емкость и плотность тока в режиме потенциостатического разряда ЛКА. Показано, что экстремальный характер зависимости  $C(m)$  связан как с торможением диффузии кислорода, так и с сопротивлением переноса  $\text{Li}^+$  в объеме толстых АС вследствие низкого содержания макропор в АС. В настоящей работе рассматривается аналогичная задача для случая гальваностатического разряда. Поскольку при испытаниях литиевых источников тока наиболее часто используется именно разряд постоянным током, решение этой задачи представляет как научный, так и практический интерес.

### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗРЯДА

Особенность функционирования АС положительного электрода (далее будем называть его катодом) ЛКА в том, что образующийся в его объеме нерастворимый и неэлектропроводный конечный продукт – пероксид лития  $\text{Li}_2\text{O}_2$  – препятствует поступлению в поры АС кислорода, что затрудняет наработку новых порций пероксида лития. Таким образом, процесс образования  $\text{Li}_2\text{O}_2$  удается осуществить лишь в тонком поверхностном слое пор АС катода, поэтому величина емкости, рассчитанная на квадратный сантиметр поверхности катода, оказывается малой.

В данной статье рассматривается монопористая модель АС катода. В этом слое имеется набор идентичных извилистых и непересекающихся капилляров с постоянным радиусом. Фактически мы имеем возможность рассматривать процессы, идущие в отдельной поре. Кислород (или воздух) поступает в АС с его фронтальной поверхности, граничащей с газовой фазой. С тыльной поверхности в АС поступают из межэлектродного пространства ЛКА ионы лития. Вследствие малой толщины слоя, в котором образуется пероксид лития, концентрацию ионов лития здесь принято считать практически постоянной [24].

Модель монопористой структуры АС катода рассматривалась в работах [11, 21, 25–27]. В них при теоретическом описании разрядных процессов в явном виде не фигурировали плотность тока и удельная проводимость электролита. Хотя, как это видно из выражений (2), моделирование процесса образования пероксида лития требует теоретического описания не только диффузии кислорода в порах АС и переноса электронов на молекулы кислорода, но и описания процесса подачи в АС ионов лития. Скорость последнего в основном определяется выбранной величиной плотности тока и удельной проводимостью ионов лития в электролите. В ряде других теоретических работ [20, 28] по моделированию процесса разряда ЛКА, в которых структура АС катода была не

монопористой, а бипористой, предполагается, что транспорт кислорода осуществляется по макропорам, а процесс образования пероксида лития происходит в мезопорах. Однако и в этих условиях плотность тока и удельная проводимость ионов лития в электролите также отсутствовали в формулах. Отличительная и важная особенность настоящего исследования – создание нового подхода к теоретическому описанию процесса разряда ЛКА с исследованием влияния плотности тока и удельной проводимости ионов лития в электролите при различной толщине АС.

Рассматривается монопористая структура АС катода, в которой  $g_0$  – начальная пористость,  $r_0$  – начальные радиусы пор,  $L$  – толщина АС. Основные расчетные величины (и их зависимости от координаты  $x$  и времени  $t_p$ ): концентрация кислорода в электролите  $c_{\text{O}_2}$ , радиус пор  $r$  и пористость  $g$ . Последние две величины также меняются со временем, так как поры постепенно наполняются пероксидом лития.

#### Уравнения с размерными величинами

Проникновение кислорода в устье поры ( $x = 0$ ) и его постепенный расход при образовании пероксида лития описываются уравнением диффузионного типа:

$$d(gc_{\text{O}_2})/dt_p = d(Ddc_{\text{O}_2}/dx)/dx - \pi j/nF. \quad (4)$$

Первый член в правой части уравнения (4) – приход кислорода за счет диффузии, второй – расход кислорода, идущего на образование пероксида лития. Граничные условия для уравнения (4): при  $x = 0$  (вход кислорода в АС катода со стороны, граничащей с газовой фазой) приведенная концентрация кислорода  $c = c_{\text{O}_2}/a = 1$  ( $a$  – растворимость кислорода в электролите), при  $x = L$  (тыльная сторона АС катода)  $dc/dx = 0$ . Также предполагается, что все поры АС катода изначально заполнены электролитом, и при  $t_p = 0$  концентрация кислорода в электролите тождественно равна нулю.

В уравнении (4)  $D$  – коэффициент диффузии молекул кислорода в электролите,  $\pi = 2g/r$  – удельная поверхность поры,  $n$  – расход электронов на образование молекулы пероксида лития ( $n = 2$ ),  $F$  – постоянная Фарадея,  $j$  – плотность потока молекул кислорода, идущего на образование пероксида лития.

Первая стадия сложного процесса (2) – соединение молекулы кислорода с электроном. Это электрохимический процесс, который можно описать с помощью выражения

$$j = ni_0c \exp(-\eta nF/2RT), \quad (5)$$

где  $c = c_{O_2}/a$ ,  $i_0$  – ток обмена,  $\eta$  – перенапряжение (разность конечного  $V$  и начального  $V_0$  значений потенциала).

$$\eta = V - V_0. \quad (6)$$

Вторая стадия, приводящая в итоге к образованию молекул пероксида лития, – это миграция ионов лития в зону реакции. Будем условно характеризовать эту стадию процесса плотностью тока миграции  $j_m$ . Эта стадия определяется плотностью тока  $i$  и величиной удельной проводимости ионов лития в электролите  $\chi$ .

Возможны два предельных случая. Случай № 1. Значения четырех параметров: тока обмена  $i_0$ , перенапряжения  $\eta$ , плотности тока  $i$  и проводимости  $\chi$  – таковы, что величина  $j$  (в формуле (5))  $\leq$  плотности тока миграции  $j_m$ . Тогда, очевидно, для расчета всех габаритных характеристик разряда ЛКА достаточно формул (4)–(6). В этом случае можно полагать, что никаких проблем с обеспечением ионами лития процесса образования молекул пероксида не существует.

Однако возможна и реализация случая № 2. Комбинация значений четырех параметров –  $i_0$ ,  $\eta$ ,  $i$  и  $\chi$  – такова, что плотность тока  $j$  в формулах (4), (5) значительно превосходит плотность тока миграции ионов лития  $j_m$ . В этом случае, очевидно, будет наблюдаться торможение образования пероксида лития.

Предположим сначала, что имеет место случай № 1, когда  $j \leq j_m$ . По условиям проведения процесса разряда ЛКА плотность тока  $i$  полагается постоянной, поэтому рассчитать величину перенапряжения можно по следующей формуле (закон Ома):

$$\eta = -(i/\chi)[(\Delta - L)/\Delta + (L - \alpha)/\Delta\mu + \alpha/\Delta\mu\beta], \quad (7)$$

где  $i$ , А/см<sup>2</sup> – плотность тока,  $\chi$ , Ом<sup>-1</sup> см<sup>-2</sup> – удельная проводимость электролита,  $\Delta$  – толщина межэлектродного пространства ЛКА,  $L$  – толщина АС катода,  $\alpha$  – толщина той части АС катода, где в основном протекает процесс образования пероксида лития. Имеет место последовательное соединение сопротивлений трех областей. Первая часть межэлектродного пространства ЛКА, заполненная электролитом, ее толщина  $\Delta - L$ , часть АС катода, где пероксид лития не образуется, ее толщина  $(L - \alpha)$ , и тонкая область в АС катода, где образуется пероксид лития, ее толщина  $\alpha$ . В первой области проводимость электролита равна  $\chi$ , во второй и третьей областях АС катода ионы лития движутся по порам, поэтому здесь величина удельной проводимости электролита снижается. Она становится равной произведению  $\chi\mu$ , где безразмерный параметр  $\mu < 1$ .

В формуле (7) присутствует также и другой безразмерный множитель  $\beta$ . Его появление связано с тем, что в третьей области межэлектродного пространства происходит постепенное заполнение пор АС катода пероксидом лития. Это обу-

словливает дополнительное снижение проводимости в АС катода в той области, где реально совершается процесс разряда, поэтому  $\beta < 1$ . В свою очередь, это приводит, согласно формуле (7), к увеличению абсолютного значения перенапряжения  $\eta$ , т.е. к дальнейшему падению потенциала  $V$  (формула (6)).

Будем считать, что извилистость пор

$$\tau = g^{-1/2}, \quad (8)$$

поэтому эффективный коэффициент диффузии кислорода в порах

$$D = D^* g/\tau = D^* g^{3/2}, \quad (9)$$

где  $D^*$  – коэффициент диффузии в электролите (растворитель плюс соль лития).

Уравнение для процесса изменения пористости во времени имеет вид:

$$dg/dt_p = -(j/nF) M_{Li_2O_2}/\rho_{Li_2O_2}, \quad (10)$$

где  $M_{Li_2O_2}$ , г/моль – молярная масса и  $\rho_{Li_2O_2}$ , г/см<sup>3</sup> – плотность  $Li_2O_2$ , а их отношение  $M_{Li_2O_2}/\rho_{Li_2O_2}$ , см<sup>3</sup>/моль – молярный объем. Начальное условие для уравнения (10): при  $t_p = 0$   $g = g_0$ .

Можно показать, что имеется следующая связь пористости  $g$  с текущим радиусом пор  $r_p$ :

$$(g/g_0)^{3/2} = (r_p/r_0)^2. \quad (11)$$

Это приводит к очевидным соотношениям:

$$g = g_0 (r_p/r_0)^{4/3}, \quad r_p = r_0 (g/g_0)^{3/4}. \quad (12)$$

#### Уравнения с приведенными величинами

Далее будем оперировать удобными для компьютерных расчетов приведенными величинами. В их число входят приведенная концентрация кислорода  $c = c_{O_2}/a$ , приведенное время  $t = t_p D^* (g_0)^{3/2} / L^2$ , приведенный радиус пор  $r = r_p / r_0$  и приведенная координата  $z = x/L$ . Тогда, по аналогии с формулой (9), удельная поверхность пор

$$\pi = 2g/r = 2g_0 r^{1/3}. \quad (13)$$

Можно показать, что совокупность двух уравнений относительно искомым величин – приведенной концентрации  $c(x, t)$  и приведенного радиуса пор  $r(x, t)$  – имеет следующий вид:

$$g_0 d(r^{4/3} c) / dt = d(r^2 dc/dz) / dz - \alpha r^{1/3} c \exp(-\eta n F / 2RT), \quad (14)$$

где параметр  $\alpha = 2L^2 i_0 / a D^* (g_0)^{1/2} F r_0$ . Граничные условия для концентрации  $c$  ( $z = 0$ ) = 1,  $dc/dz$  ( $z = 1$ ) = 0. При  $t = 0$  концентрация кислорода  $c$  тождественно равна нулю.

$$dr/dt = -\Omega c \exp(-\eta n F / 2RT), \quad (15)$$

где параметр  $\Omega = (M_{Li_2O_2} / \rho_{Li_2O_2}) (3L^2 i_0 / 2D^* r_0 F)$ . При  $t = 0$  приведенный радиус пор  $r$  тождественно

равен 1. Перенапряжение  $\eta$ , фигурирующее в формулах (14) и (15), следует рассчитывать согласно формуле (7).

В ходе решения системы уравнений (14) и (15) необходимо также провести расчет зависимости плотности габаритного тока разряда  $J$  (количества электронов, затраченных в данный момент времени на образование пероксида лития) по формуле:

$$J(t) = (4g_0Li_0/r_0) \exp(-\eta nF/2RT) \int_0^1 r^{1/3} cdz. \quad (16)$$

Затем проводится оценка зависимости удельной емкости катода  $C$ , Кл/см<sup>2</sup> от времени:

$$C(t) = \int_{t=0}^{t=t^*} J(t) dt, \quad (17)$$

где приведенное время момента окончания разряда

$$t^* = T / \left( L^2 / D^* (g_0)^{3/2} \right), \quad (18)$$

$T$  – абсолютное время окончания разряда. К этому моменту времени потенциал  $V$  по условиям расчета снижается до максимально допустимого по условиям расчетов значения  $V = 2$  В, которое соответствует напряжению окончания разряда, устанавливаемому в экспериментальных работах [3, 7].

## ПАРАМЕТРЫ РАСЧЕТОВ

### *Растворитель*

При расчетах в качестве растворителя соли лития был выбран сульфолан. Растворимость кислорода в растворителе  $a = 1.47 \times 10^{-6}$  моль см<sup>-3</sup>, а коэффициент диффузии кислорода  $D^* = 1.2 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup> [29]. Предполагалось также, что удельная проводимость электролита (сульфолан + соль лития)  $\chi = 10^{-2}$  Ом<sup>-1</sup> см<sup>-2</sup>.

### *Геометрические параметры ЛКА и активного слоя*

Толщина межэлектродного пространства ЛКА  $\Delta = 0.03$  см (300 мкм). Толщина АС катода  $L$  варьировалась и выбиралась следующим образом. Сначала в ходе предварительных расчетов было установлено, что примерная ширина слоя  $\alpha$ , в котором в основном осуществлялось образование пероксида лития, для выбранных нами параметров составляет примерно  $\alpha = 6$  мкм. Поэтому для величины АС катода  $L$  были выбраны три значения:  $L$ , мкм = 6, 12 и 18.

### *Монопористая структура активного слоя катода*

Начальная пористость АС монопористого катода  $g_0 = 0.7$ , начальный радиус пор  $r_0 = 4 \times 10^{-6}$  см,

проводимость АС катода  $\chi\mu = 10^{-3}$  Ом<sup>-1</sup> см<sup>-2</sup> ( $\mu = 0.1$ ).

### *Прочие параметры*

Газовая постоянная  $R = 8.314$  Дж/(моль К), число Фарадея  $F = 96485$  Кл/моль,  $M_{Li_2O_2}/\rho_{Li_2O_2}$ , см<sup>3</sup>/моль – молярный объем,  $M_{Li_2O_2}$ , г/моль = 45.8768 – молярная масса и  $\rho_{Li_2O_2}$ , г/см<sup>3</sup> = 2.3 – плотность Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. При температуре 298 К порядок величины  $RT/F = 3 \times 10^{-2}$  В.

### *Электрохимические параметры*

Рабочая плотность тока  $i$ , А/см<sup>2</sup> =  $1 \times 10^{-5}$ . При  $i = 0$  разность потенциалов  $V_0 = 2.96$  В. Ток обмена  $i_0 = 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>, число электронов, необходимое чтобы сформировать молекулу пероксида лития,  $n = 2$ .

### *Параметр $\beta$*

Параметр  $\beta$  следует рассмотреть отдельно. Аналогично тому, как было получено выражение для эффективного коэффициента диффузии кислорода в порах (формула (9)), для эффективной удельной проводимости, характеризующей проводимость в области катода  $\alpha$ , можно написать выражение  $\chi\mu\beta$ . Будем полагать, что в согласии с формулой (9), безразмерный множитель  $\beta$  имеет вид:

$$\beta = [g_0]^{3/2} r^{*2}. \quad (19)$$

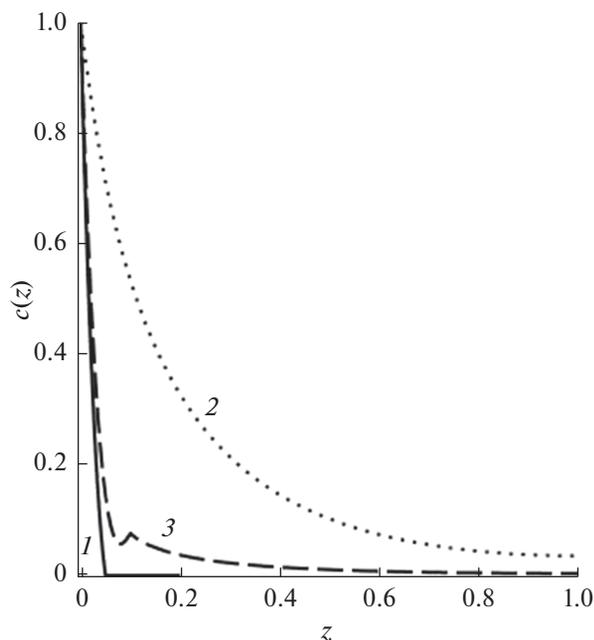
Мы полагаем, что проводимость пропорциональна площади сечения части поры, которая остается незаполненной пероксидом лития. В начале процесса разряда все поры свободны от пероксида лития, поэтому  $r = r_p/r_0 = 1$ , но в полностью заполненном пероксидом лития сечении поры, очевидно,  $r = r_p/r_0 = 0$ . Трудность определения величины  $r^*$  состоит в том, что в различных сечениях пор заполнение пероксидом лития неравномерно: наибольшее заполнение у устьев пор, наименьшее – у тыльной стороны АС катода.

Предварительные модельные расчеты показывают, что образование пероксида лития сосредоточено в основном у устьев пор. Тогда разумно в качестве характерного радиуса  $r^*$  положить следующую величину:

$$r^*(t) = r(t, x = 0). \quad (20)$$

Последнего критерия (формула (20)) мы и будем придерживаться при проведении дальнейших конкретных расчетов.

Перечисленные в данном разделе статьи параметров можно условно разбить на две категории: безусловно допустимые, как, например,  $\Delta = 0.03$  см – расстояние между электродами ЛКА, и те параметры, вид и смысл которых следовало бы обсуждать и, возможно, уточнять.



**Рис. 1.** Зависимость приведенной концентрации кислорода  $c(z)$  от приведенной координаты  $z = x/L$  в различные моменты приведенного времени  $t = t_p/(L^2/D^*)$ : кривая 1 – 1.0 (начало разряда), кривая 2 – 2381 (середина процесса), кривая 3 – 4786 (окончание разряда). Плотность тока  $i = 1 \times 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>.  $L = \alpha = 6$  мкм.

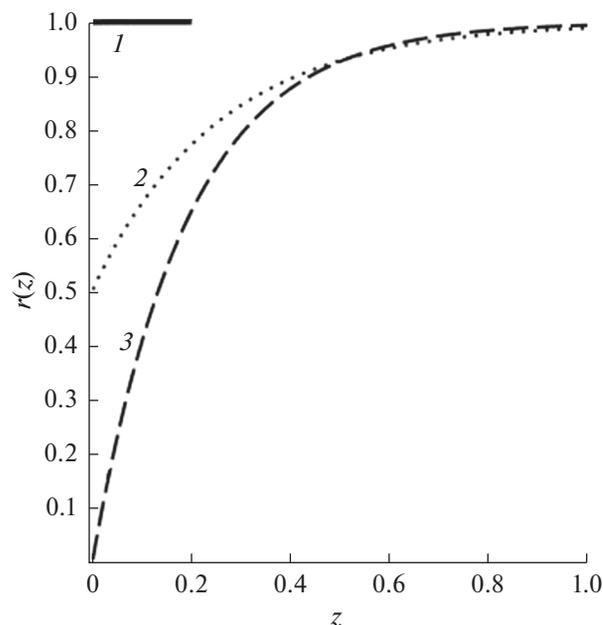
Во-первых, нам точно неизвестна величина удельной проводимости для электролита с растворителем сульфоланом, которая была нами выбрана достаточно произвольно. Во-вторых, в ходе предварительных модельных расчетов должна уточняться правильность выбора активного участка АС катода толщиной  $L = 6$  мкм. Отметим также, что формула (7) написана в предположении, что толщина АС катода больше или равна толщине зоны, где в основном происходит генерация пероксида лития.

В-третьих, мы условно считаем, что удельная проводимость в АС катода на порядок меньше удельной проводимости в электролите ( $\mu = 0.1$ ). Последнее предположение надо подтверждать или же опровергать в ходе экспериментов.

В-четвертых, величина тока обмена в формуле (6)  $i_0 = 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> выбрана нами также достаточно произвольно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Переходим к обсуждению результатов проведенных расчетов. Вначале рассмотрим случай, когда толщина АС катода  $L = \alpha = 6$  мкм. Это примерная ширина области, где в основном происходит образование пероксида лития. На рис. 1 представлено распределение приведенной концентра-



**Рис. 2.** Зависимость приведенного радиуса пор  $r(z)$  от приведенной координаты  $z = x/L$  в различные моменты приведенного времени  $t = t_p/(L^2/D^*)$ : кривая 1 – 1.0 (начало разряда), кривая 2 – 2381, кривая 3 – 4786 (окончание разряда). Плотность тока  $i = 1 \times 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>,  $L = \alpha = 6$  мкм.

ции кислорода  $c$  по приведенной длине пор  $z = x/L$ . Были выбраны три приведенных момента времени: начало разряда –  $t = 1$ , его середина –  $t = 2381$  и окончание разряда –  $t = 4786$ .

Следует отметить, что процесс генерации пероксида лития, как это и предполагалось, охватывает узкую область вблизи устьев пор, контактирующих с плоскостью, отделяющей АС катода от газовой фазы. Видно, что процесс образования пероксида лития охватывает примерно 40% от общей длины поры.

Кривые 1 и 2 показывают, что с увеличением продолжительности разряда возрастает глубина проникновения кислорода в пору. Однако, образующийся пероксид лития создает преграду для проникновения кислорода. Поэтому на рис. 1 кривая 3 лежит значительно левее кривой 2.

На рис. 2 показано распределение содержания пероксида лития по длине пор. Напомним, что приведенный радиус пор  $r = r_p/r_0$  представляет собой отношение реального радиуса поры, частично заполненной пероксидом лития в данный момент времени процесса разряда, к исходному радиусу поры. При  $z > 0.4$ , приведенный радиус  $r$  начинает приближаться к 1. Это означает, что в этой части поры пероксид лития практически отсутствует.

Расчеты характеристик катода при разряде ЛКА проводились при трех значениях толщины АС катода  $L$ , мкм: 6, 12 и 18. На рис. 3 представле-

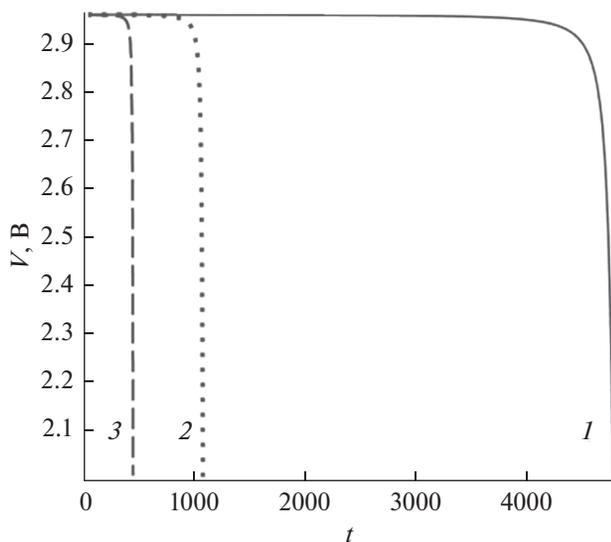


Рис. 3. Зависимости потенциала  $V$  от приведенного времени  $t$  при трех толщинах активного слоя литий-кислородного аккумулятора  $L$ , мкм: кривая 1 – 6, кривая 2 – 12, кривая 3 – 18. Плотность тока  $i = 1 \times 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>.

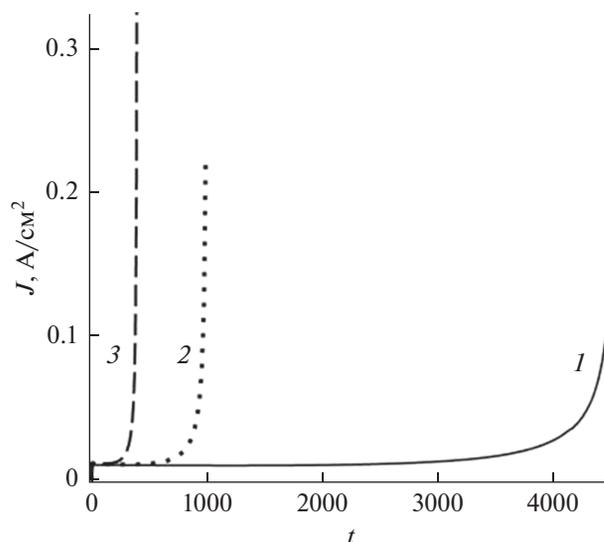


Рис. 4. Зависимости плотности габаритного тока разряда ЛКА  $J$  от приведенного времени  $t$  при трех толщинах активного слоя литий-кислородного аккумулятора  $L$ , мкм: кривая 1 – 6, кривая 2 – 12, кривая 3 – 18. Плотность тока  $J = 1 \times 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>.

ны зависимости потенциала  $V$  от приведенного времени  $t$  для выбранных значений  $L$ . С ростом  $L$  вертикальный участок спада  $V$ ,  $t$ -кривой смещается влево. Это обстоятельство указывает на то, что с ростом толщины АС катода происходит заметное снижение получаемой при разряде ЛКА емкости.

К рис. 3 необходимо дать еще два комментария. Во-первых, следует отметить, что при  $t = 0$  (начало разряда) величины потенциалов  $V$  только приблизительно соответствуют 2.96 В. Реально, с увеличением толщины АС катода начальное значение напряжения  $V$  начинает снижаться. Для набора выбранных нами толщин  $L$ , мкм: 6, 12 и 18, величины начальных потенциалов составляют 2.95868, 2.95850, 2.95832 В соответственно.

Кроме того, выбранные нами и указанные на рисунках приведенные времена окончания разряда  $t$  фиксировались при достижении условного потенциала  $V = 2.9$  В. Для трех кривых на рис. 3 набор этих времен – 4507, 990 и 392. Следует отметить малый порядок значений времени проведения разряда. Согласно формуле (18), характерное время разряда  $L^2/D^*(g_0)^{3/2}$ . Поэтому при  $L = 6$  мкм оно оказывается равным примерно 0.5 с. Таким образом, время окончания разряда в секундах для  $L = 6$  мкм (кривая 1 на рис. 3)  $T = 2500$  с  $\approx 0.7$  ч.

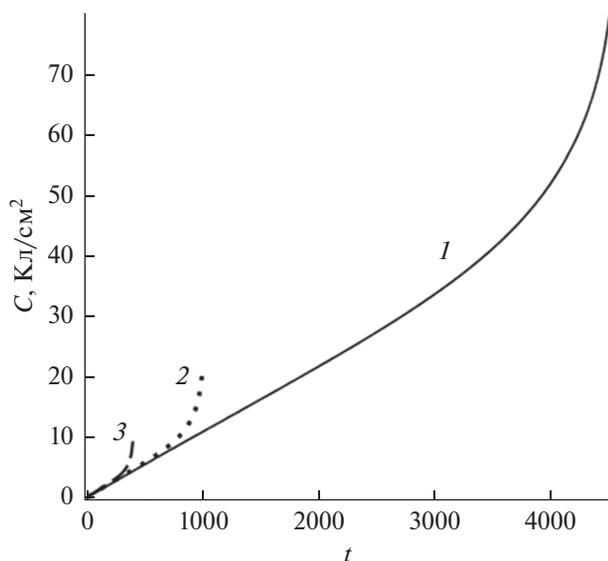
Необходимо отметить, что экспериментальные значения времени  $T$  обычно составляют порядка десятков часов [11]. Причину наблюдаемого расхождения между расчетными и экспериментальными данными можно объяснить. Это может быть связано с тем, что в проведенных рас-

четах было выбрано очень большое значение тока обмена  $i_0 = 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>, что сократило продолжительность времени проведения разряда ЛКА. Кроме того, экспериментальная разрядная кривая обычно выходит на плато при напряжении 2.6–2.7 В, в то время как расчетная кривая характеризуется площадкой напряжения, близкой к величине ЭДС (рис. 3). Таким образом, необходима коррекция условного потенциала, при котором фиксируется приведенное время разряда. Наряду с торможением стадии разряда (первое уравнение процесса (2)) следует также учитывать замедленность доставки ионов лития в зону реакции (вторая стадия общего процесса образования пероксида лития), что начинает влиять на перенапряжение процесса по мере роста осадка  $\text{Li}_2\text{O}_2$ .

Все эти замечания указывают на необходимость дальнейшей модификации теоретических формул, описывающих процесс (2). Для получения разумных значений для емкости с помощью предложенных формул пока приходится достаточно произвольно обрывать процесс разряда ЛКА при потенциалах, близких к равновесному значению 2.96 В.

На рис. 4 представлены зависимости плотности габаритного тока разряда ЛКА  $J$  от приведенного времени  $t$  при трех толщинах активного слоя ЛКА  $L$ , мкм: кривая 1 – 6, кривая 2 – 12, кривая 3 – 18. Каждая из кривых имеет два четко выраженных участка. Наблюдается довольно резкий переход от горизонтального участка к вертикальному.

Совокупность формул (7), (16), (19) и (20) позволяет объяснить резкий излом  $J$ ,  $t$ -кривых на рис. 3. Согласно формуле (20), устья пор (при  $x = 0$ ,



**Рис. 5.** Зависимость разрядной емкости ЛКА  $C$  от приведенного времени  $t$  при трех толщинах активного слоя литий-кислородного аккумулятора  $L$ , мкм: кривая 1 — 6, кривая 2 — 12, кривая 3 — 18. Плотность тока  $i = 1 \times 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>.

с газовой стороны) достаточно быстро “зарастают” пероксидом лития. По формуле (19) “зарастание” идет по квадратичному закону. При условно больших (близких к 1) значениях параметра  $\beta$  перенапряжение  $\eta$ , определяемое формулой (7), остается незначительным. Поэтому в формуле (16) экспоненциальный множитель остается практически неизменным, при этом наблюдается медленный рост плотности габаритного тока разряда ЛКА  $J$  (горизонтальные участки на кривых 1–3). Однако при достижении условно малых значений параметра  $\beta$  (много меньше 1), точнее при некотором критическом значении параметра  $\beta = \beta^*$ , перенапряжение  $\eta$  становится больше 1. При этом начинается быстрый экспоненциальный рост (вертикальные участки на кривых рис. 3 и 4) плотности габаритного тока разряда ЛКА  $J$ .

Отметим теперь очень важный момент. На рис. 3 горизонтальный участок сменяется быстрым падением до потенциала  $V = 2$  В. По мере падения потенциала растет и перенапряжение  $\eta$  (по абсолютной величине, формула (6)). Вследствие этого начинает экспоненциально расти и поток супероксид-анионов (формула (5)). Кажется бы, это должно вести к бурному росту количества молекул супероксида лития. Однако, в образовании супероксида и пероксида лития (вторая и третья стадии процесса (2)) также участвуют ионы  $\text{Li}^+$ . Величина потока этих ионов ( $j_m$ ) ограничена заданными значениями величин плотности тока  $i$  и удельной проводимости  $\chi$ . Таким образом, как показано выше, величина плотности потока ( $j$ ) с увеличением времени разряда будет приближаться к величине потока ионов лития ( $j_m$ ). При этом,

должны быть достигнуты максимальные значения плотности тока разряда  $J$ , а также конечное значение достигнутой емкости  $C$ .

Эти выводы означают, что процесс образования пероксида лития имеет предел, определяемый достижением критической степени заполнения поры молекулами  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (критическая величина параметра  $\beta = \beta^*$ ). Согласно формуле (7), при  $\beta = \beta^*$  реализуется и критическая величина перенапряжения  $\eta = \eta^*$  и, соответственно, критическая величина потенциала  $V = V^*$ . Эти параметры соответствуют перегибу кривых на рис. 3. Разработанная модель процесса разряда ЛКА пока не позволяет рассчитать точное значение потенциала  $V^*$ , при котором выполняется равенство  $j = j_m$ . При расчетах кривых на рис. 4 и рис. 5 условно выбрали для потенциала  $V^*$  величину 2.9 В, которая, однако, превышает экспериментальные величины  $V$ , соответствующие перегибу разрядных кривых (2.5–2.6 В [11]).

Характер поведения кривых на рис. 5 обусловлен видом хода кривых на рис. 4. Наличие двух областей: вначале почти горизонтального участка плотности габаритного тока разряда ЛКА, здесь емкость растет со временем практически линейно, и второго участка вертикального подъема габаритного тока. Причина общей нелинейности — наличие в расчетах замедленного разряда (формула (5)). Его экспоненциальный характер, резкая зависимость расчетных величин от малейших изменений потенциала  $V$  и, соответственно, перенапряжения и приводит отклонение изменения емкости со временем от линейного характера.

Рисунок 5 демонстрирует значительное уменьшение удельной емкости при увеличении толщины АС катода  $L$ . По трем рассчитанным выше значениям емкости (конечные точки на трех кривых рис. 5), можно построить оценочную кривую зависимости удельной емкости  $C$  от толщины АС катода. Соответствующая кривая представлена на рис. 6. Таким образом, показано, что зависимость емкости от толщины активного слоя имеет экстремум. При этом ширина области, где в основном происходит образование пероксида лития, составляет порядка 10 мкм.

Характер кривой, представленной на рис. 6, допускает достаточно простое физическое объяснение. В правой части формулы (7) множитель  $[(\Delta - L)/\Delta + (L - \alpha)/\Delta\mu + \alpha/\Delta\mu\beta]/\chi$  имеет размерность удельного сопротивления Ом<sup>-1</sup> см<sup>-2</sup>. При толщинах АС катода  $L$ , превышающих толщину зоны  $\alpha$ , где в основном идет генерация пероксида лития, это удельное сопротивление начинает расти. При постоянной плотности тока  $i$  начинает увеличиваться и перенапряжение  $\eta$ . Хотя увеличение удельного сопротивления невелико, однако даже небольшое его увеличение, согласно формуле (5), приводит к быстрому (экспоненциальному) возрастанию плотности тока  $j$ . Это, в

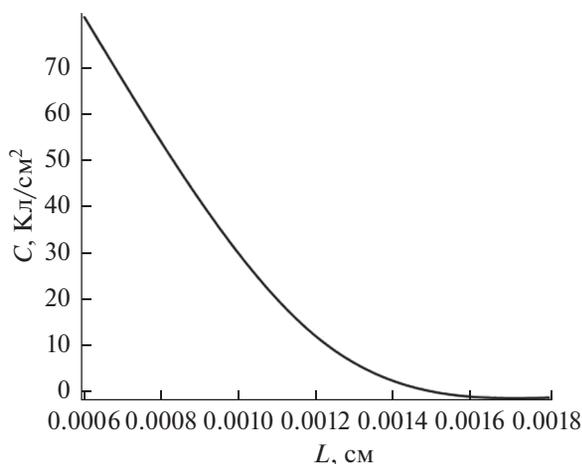


Рис. 6. Зависимость разрядной емкости ЛКА  $C$  от толщины активного слоя катода  $L$ . Плотность тока  $i - 1 \times 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>.

свою очередь, сокращает время заполнения поры пероксидом лития и достижения критических значений параметров  $\beta^*$  и  $V^*$ . Сокращение времени проведения разряда при увеличении  $L$  (рис. 3) обуславливает снижение параметров  $J$  и  $C$  (данные рис. 4–6).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный в данной статье новый подход к теоретическому описанию процесса гальваностатического разряда ЛКА с жидким апротонным электролитом отличается от представленных в литературе аналогичных модельных представлений тем, что в нем впервые явно фигурируют плотность тока и удельная проводимость ионов лития в электролите. Это предоставляет дополнительные возможности для более полного понимания особенностей разряда ЛКА и дальнейшей оптимизации этого процесса.

Основной целью настоящей работы являлось исследование зависимости габаритных характеристик АС катода от его толщины. В качестве модели катода выбрана модель монопористой среды, позволяющая проводить анализ процесса разряда ЛКА в отдельной извилистой поре постоянного радиуса.

При проведении расчетов предполагалось, что образование молекул пероксида лития совершается в условиях, когда скорость электрохимической стадии ионизации кислорода не превышает скорость миграции ионов лития в зону реакции. При этом торможение процесса разряда ЛКА обусловлено снижением ионной проводимости в узкой части поры. Установлено, что характерный режим падения напряжения до 2 В объясняется достижением критической степени заполнения пероксидом лития части поры, активной по отно-

шению к процессу его образования. Это соответствует предельному снижению величины удельной проводимости данного участка поры. Процесс генерации  $\text{Li}_2\text{O}_2$  протекает преимущественно в области АС вблизи устьев пор, контактирующих с газовой фазой. При увеличении толщины АС катода выше толщины его части, приходящейся на зону реакции, возникают дополнительные факторы, вызывающие падение напряжения при разряде ЛКА и, как следствие, снижение емкости.

Следует отметить определенное качественное согласие результатов расчета с экспериментальными данными, показывающими снижение емкости с ростом толщины АС катода или загрузки активного материала, экстремальный характер рассматриваемой зависимости [15–18]. С другой стороны, оптимальные толщины АС, достигаемые на практике, обычно превосходят величину, полученную в настоящей работе (менее 10 мкм). Причина этого разногласия в том, что для тока обмена при расчетах было выбрано завышенное значение  $i_0 = 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang, X.-Q., Zhao, C.-Z., Huang, J.-Q., and Zhang, Q., Recent Advances in Energy Chemical Engineering of Next-Generation Lithium Batteries, *Engineering*, 2018, vol. 4, p. 831.
- Shu, C., Wang, J., Long, J., Liu, H.-K., and Dou, S.-X., Understanding the Reaction Chemistry during Charging in Aprotic Lithium–Oxygen Batteries: Existing Problems and Solutions, *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, p. 1804587.
- Тарасевич, М.Р., Андреев, В.Н., Корчагин, О.В., Трипачев, О.В. Литий-кислородные (воздушные) источники тока (современное состояние и перспективы). *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53. С. 3. [Tarasevich, M.R., Andreev, V.N., Korchagin, O.V., and Tripachev, O.V., Lithium–Oxygen (air) batteries (state-of-the-art and perspectives), *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2017, vol. 53, p. 1.]
- Laoire, C.O., Mukerjee, S., Abraham, K.M., Plichta, E.J., and Hendrickson, M.A., Elucidating the mechanism of oxygen reduction for lithium–air battery applications, *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, p. 20127.
- Liu, C., Sato, K., Han, X.-B., and Ye, S., Reaction mechanisms of the oxygen reduction and evolution reactions in aprotic solvents for Li–O<sub>2</sub> batteries, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2019, vol. 14, p. 151.

6. Ottakam Thotiyil, M.M., Freunberger, S.A., Peng, Z., and Bruce, P.G., The Carbon Electrode in Nonaqueous Li–O<sub>2</sub> Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, p. 494.
7. Тарасевич, М.Р., Корчагин, О.В., Трипачев, О.В. Сравнительный анализ особенностей кислородной реакции (ионизация и выделение молекулярного кислорода) в водных и неводных растворах электролитов. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 3. [Tarasevich, M.R., Korchagin, O.V., and Tripachev, O.V., Comparative Study of Special Features of the Oxygen Reaction (Molecular Oxygen Ionization and Evolution) in Aqueous and Nonaqueous Electrolyte Solutions (a Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 1.]
8. Liu, T., Leskes, M., Yu, W., Moore, A.J., Zhou, L., Bayley, P.M., Kim, G., and Grey, C.P., Cycling Li–O<sub>2</sub> batteries via LiOH formation and decomposition, *Science*, 2015, vol. 350, p. 530.
9. Gao, J., Cai, X., Wang, J., Hou, M., Lai, L., and Zhang, L., Recent progress in hierarchically structured O<sub>2</sub>-cathodes for Li–O<sub>2</sub> batteries, *Chem. Eng. J.*, 2018, vol. 352, p. 972.
10. Wang, H., Wang, H., Huang, J., Zhou, X., Wu, Q., Luo, Z., and Wang, F., Hierarchical Mesoporous/Macroporous Co-doped NiO Nanosheet Arrays as Free-standing Electrode Materials for Rechargeable Li–O<sub>2</sub> Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, p. 44556.
11. Богдановская, В.А., Чирков, Ю.Г., Ростокин, В.И., Емец, В.В., Корчагин, О.В., Андреев, В.Н., Трипачев, О.В. Влияние структуры положительного электрода на процесс разряда литий-кислородного (воздушного) источника тока. Теория монопористого катода. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018. Т. 54. С. 549. [Bogdanovskaya, V.A., Chirkov, Y.G., Rostokin, V.I., Yemetz, V.V., Korchagin, O.V., Andreev, V.N., and Tripachev, O.V., The Effect of the Structure of a Positive Electrode on the Process of Discharge of a Lithium–Oxygen Power Source. The Monoporous Cathode Theory, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2018, vol. 54, p. 1015.]
12. Chen, W., Yin, W., Shen, Y., Huang, Z., Li, X., Wang, F., Zhang, W., Deng, Z., Zhang, Z., and Huang, Y., High areal capacity, long cycle life Li–O<sub>2</sub> cathode based on highly elastic gel granules, *Nano Energy*, 2018, vol. 47, p. 353.
13. Jiang, J., Deng, H., Li, X., Tong, S., He, P., and Zhou, H., Research on Effective Oxygen Window Influencing the Capacity of Li–O<sub>2</sub> Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 10375.
14. Spencer, M.A. and Augustyn, V., Free-standing transition metal oxide electrode architectures for electrochemical energy storage, *J. Mater. Sci.*, 2019, vol. 54, p. 13045.
15. Nomura, A., Ito, K., and Kubo, Y., CNT Sheet Air Electrode for the Development of Ultra-High Cell Capacity in Lithium–Air Batteries, *Sci. Rep.*, 2017, vol. 7, p. 45596.
16. Xiao, J., Wang, D., Xu, W., Wang, D., Williford, R.E., Liu, J., and Zhang, J.-G., Optimization of Air Electrode for Li/Air Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. A487.
17. Landa-Medrano, I., Pinedo, R., Ruiz de Larramendi, I., Ortiz-Vitoriano, N., and Rojo, T., Monitoring the Location of Cathode-Reactions in Li–O<sub>2</sub> Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A3126.
18. Lin, Y., Moitoso, B., Martinez-Martinez, C., Walsh, E.D., Lacey, S.D., Kim, J.-W., Dai, L., Hu, L., and Connell, J.W., Ultrahigh-Capacity Lithium–Oxygen Batteries Enabled by Dry-Pressed Holey Graphene Air Cathodes, *Nano Lett.*, 2017, vol. 17, p. 3252.
19. Li, J., Su, Z., Zhang, T., Li, Q., Yu, M., Zhang, X., and Sun, H., Highly Efficient Li–Air Battery Using Ultra-Thin Air Electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, p. A3606.
20. Bao, J., Hu, W., Bhattacharya, P., Stewart, M., Zhang, J.-G., and Pan, W., Discharge performance of Li–O<sub>2</sub> batteries using a multiscale modeling approach, *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, p. 14851.
21. Chirkov, Y.G., Korchagin, O.V., Andreev, V.N., Bogdanovskaya, V.A., and Rostokin, V.I., *Discharge of Lithium–Oxygen Power Source: Effect of Active Layer Thickness and Current Density on Overall Characteristics of Positive Electrode*, in *Advances in Intelligent Systems and Computing*, Silhavy, R., Silhavy, P., and Prokopova, Z., Eds, Springer, 2019, vol. 1047, p. 52.
22. Chirkov, Y.G., Rostokin, V.I., Andreev, V.N., and Bogdanovskaya, V.A., Digital Simulation of the Structure and Operation Mechanisms for the Active layer of Lithium–Oxygen Battery Cathode, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 230.
23. Чирков, Ю.Г., Ростокин, В.И., Андреев, В.Н., Богдановская, В.А., Корчагин, О.В. Разряд литий-кислородного источника тока: влияние толщины активного слоя на характеристики положительного электрода. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 649.
24. Sandhu, S., Fellner, J., and Brutchten, G., Diffusion-limited model for a lithium/air battery with an organic electrolyte, *J. Power Sources*, 2007, vol. 164, p. 365.
25. Dabrowski, T., Struck, A., Fenske, D., Maaß, P., and Colombi, L.C., Optimization of Catalytically Active Sites Positioning in Porous Cathodes of Lithium/Air Batteries Filled with Different Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A2796.
26. Read, J., Mutolo, K., Ervin, M., Behl, W., Wolfenshtine, J., Driedger, A., and Foster, D., Oxygen Transport Properties of Organic Electrolytes and Performance of Lithium/Oxygen Battery, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, p. A1351.
27. Чирков, Ю.Г., Андреев, В.Н., Ростокин, В.И., Богдановская, В.А. Разряд литий-кислородного источника тока: теория монопористого катода и роль константы процесса расхода кислорода. *Альтернативная энергетика и экология*. 2018. № 4–6. С. 95. [Chirkov, Y.G., Andreev, V.N., Rostokin, V.I., and Bogdanovskaya, V.A., Discharge of Lithium–Oxygen Power Source: The Monoporous Cathode Theory and Role of Constant of Oxygen Consumption Process, *Альтернативная Энергетика и Экология* (in Russian), 2018, № 4–6, p. 95.]
28. Pan, W., Yang, X., Bao, J., and Wang, M., Optimizing discharge capacity of Li–O<sub>2</sub> Batteries by design of air-electrode porous structure: Multifidelity modeling and optimization, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. E3499.
29. Louis, C. and Benoit, R.L., The electrochemical reduction of oxygen in sulpholane, *Electrochim. Acta*, 1973, vol. 18, p. 7.

УДК 541.138.2

## КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА ЦИНКА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

© 2022 г. Ю. Л. Гунько<sup>а, \*</sup>, В. А. Козырин<sup>а</sup>, О. Л. Козина<sup>а</sup>, Е. Ю. Ананьева<sup>а, \*\*</sup>, М. Г. Михаленко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,  
Институт физико-химических технологий и материаловедения,  
ул. Минина, 24, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*e-mail: [cn-gunko2008@yandex.ru](mailto:cn-gunko2008@yandex.ru)

\*\*e-mail: [ananieva.elena@yandex.ru](mailto:ananieva.elena@yandex.ru)

Поступила в редакцию 03.02.2021 г.

После доработки 22.04.2021 г.

Принята к публикации 08.06.2021 г.

Проведены исследования восстановления оксида цинка в условиях ограниченного объема щелочного электролита. Методами хронопотенциометрии, хроноамперометрии и хроновольтамперометрии показано, что восстановление оксида цинка в условиях минимального объема электролита представляет довольно сложный процесс, не подчиняющийся известным в литературе математическим зависимостям для различных лимитирующих стадий электрохимических процессов. Предложена математическая модель восстановления оксидно-цинкового слоя в условиях минимального объема щелочного электролита, учитывающая процессы переноса цинкатных и гидроксильных ионов в щелочном электролите, растворение оксида цинка, изменение структурных характеристик поверхностного оксидного слоя. Показано, что процесс восстановления оксида цинка в ограниченном объеме щелочного электролита в значительной степени определяется скоростью химической реакции растворения оксида цинка. Показана применимость выявленных закономерностей восстановления оксида цинка в цинкатных растворах для описания процесса заряда цинковых электродов щелочных источников тока.

**Ключевые слова:** восстановление, цинковый электрод, оксид цинка, ток, диффузия, миграция, поляризация, концентрация, цинкатные ионы, цинкатный электролит, щелочной аккумулятор, цинковый анод

DOI: 10.31857/S0424857022010054

### ВВЕДЕНИЕ

Среди источников тока с водным электролитом высокой удельной емкостью и разрядным напряжением обладают серебряно-цинковые и никель-цинковые аккумуляторы, воздушно-цинковые источники тока [1]. Такие источники тока имеют давнюю историю. Батарею системы серебро–цинк впервые собрал, около 1800 г., Алессандро Вольта. В 1898 г. Вальдмар Юнгнер высказал идею превратить данную систему в перезаряжаемую, однако только в 1952 г. Анри Андре предложил способ изготовления серебряно-цинкового аккумулятора с полурасстворимыми цинковыми электродами.

Значительное количество исследований посвящены никель-цинковым источникам тока. Последние, хотя и имеют несколько меньшие удельные энергетические характеристики по сравнению с серебряно-цинковыми, более дешевы, так как изготавливаются без применения серебра, что обусловило значительный интерес к

данной электрохимической системе. Патент на перезаряжаемую батарею системы никель–цинк впервые получил в 1901 г. Томас Эдисон [2]. Позже она была усовершенствована ирландским химиком Джеймсом Драммом [3] и использовалась в автотоматриках на линии Дублин–Брей с 1932 по 1948 гг. В 60–70 гг. XX в. в Советском Союзе и за рубежом проводились многочисленные исследования с целью улучшения емкостных и эксплуатационных характеристик системы Ni–Zn для использования в электромобилях, военных целях и замены серебряно-цинковых и никель-кадмиевых аккумуляторов в ряде областей применения [4].

Воздушно-цинковые элементы также промышленно применяются с 30-х годов прошлого века. Удельные энергетические характеристики таких источников тока значительно выше не только по сравнению с серебряно-цинковыми, никель-цинковыми, никель-кадмиевыми аккумуляторами, но и вполне могли бы конкурировать с литиевыми источниками тока, например, в

качестве источников энергии для электромобилей [1]. Особый интерес представляет создание перезаряжаемых воздушно-цинковых источников тока, что позволило бы значительно расширить область их применения. Создание таких воздушно-цинковых элементов возможно или периодической механической заменой цинкового электрода и электролита или путем восстановления первоначальных свойств порошкового цинкового электрода [1] за счет пропускания катодного тока через окисленный цинковый электрод.

Однако после массового появления на рынке литиевых аккумуляторов интерес к источникам тока с цинковым электродом несколько снизился. Тем не менее, исследования в области источников тока с цинковым анодом до конца не были свернуты. Альтернативу литиевым аккумуляторам составили, например, пальчиковые источники тока Астерpower 2500 mW h Ni–Zn 1.6 V [5] и BPI Ni–Zn AA 2500 mW h Rechargeable Battery 1.6 V [6], таблеточные VARTA ZR Button Cells 33–130 mA h 1.65V [7].

Продолжаются работы и по совершенствованию воздушно-цинковых элементов как с целью повышения удельных электрических характеристик [8], так и созданию перезаряжаемых воздушно-цинковых источников тока [9].

## ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Работоспособность серебряно-цинковых, никель-цинковых аккумуляторов и электрически перезаряжаемых воздушно-цинковых элементов в большой степени зависит от характеристик отрицательного цинкового электрода. В то же время известно, что заряд цинковых электродов может сопровождаться образованием дендритных осадков [10] и массопереносом активного вещества цинкового электрода [11], что приводит к сокращению срока службы источника тока. Работоспособность цинкового электрода и срок службы щелочных источников тока с цинковым анодом существенным образом зависят от структуры активного материала отрицательного электрода, образующейся в результате заряда аккумуляторов. Однако восстановление цинкатных ионов и оксида цинка, образование губчатых осадков при постоянном наличии оксидной фазы и минимальном объеме электролита, возникновение внутренних коротких замыканий при заряде источника тока остаются до сих пор неясными.

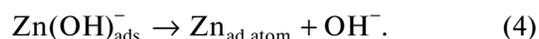
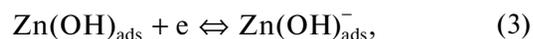
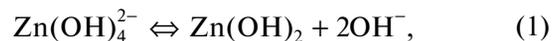
При катодной поляризации на цинковом электроде в цинкатных электролитах могут протекать параллельно два процесса: осаждение цинка и выделение водорода. Первый процесс может сопровождаться образованием губчатого цинка и способствует поддержанию высокодисперсного состояния активного вещества электрода. Второй

процесс снижает отдачу по току, а в период бездействия аккумулятора ионизация цинка, сопровождающаяся выделением водорода, является одной из основных причин саморазряда отрицательного электрода.

Изучению механизма катодного выделения цинка из цинкатных растворов и образованию губчатых осадков цинка посвящено значительное количество исследований.

Полярнографическим методом в работе [12] показано, что процесс катодного восстановления цинката является необратимым и лимитируется диффузией цинката, однако непосредственному разряду на катоде подвергаются не ионы  $Zn(OH)_4^{2-}$ , а частицы  $Zn(OH)_2$ .

Согласно Фарру и Хэмпсону [13, 14], процесс восстановления цинкат-ионов представляет собой ряд последовательных стадий, которые можно представить следующей системой уравнений:



Скорость всего процесса лимитируется диффузией ад-атома цинка по поверхности электрода.

Геришер [15], исследуя посредством импедансного метода систему цинкат-амальгама цинка, так же пришел к выводу, что электрохимически активной при восстановлении цинката является частица  $Zn(OH)_2$ .

Де Вит с соавторами [16] показали, что восстановление цинката на амальгаме цинка в 0.18–4.0 М растворах КОН протекает по механизму СЕСЕ-типа (химическая–электрохимическая–химическая–электрохимическая стадии).

Согласно А.Л. Ротиняну с сотрудниками [17], на монолитном цинковом электроде в цинкатных растворах КОН общей концентрации до 12 М восстановлению подвергаются частицы  $Zn(OH)_2$  с лимитирующей стадией переноса первого электрона (уравнения (5)–(7)):



О.М. Бокрис с соавторами [18] исследовали катодный процесс на цинковом электроде в более разбавленных растворах КОН (с общей концентрацией от 0.1 до 3.0 М). Авторы показали, что поляризация при восстановлении цинката имеет в основном электрохимическую природу. Ско-

рость всего процесса лимитируется стадией переноса первого электрона.

Эппельбойн с соавторами [19], используя импедансные и поляризационные измерения на вращающемся дисковом электроде, установили, что процесс восстановления цинката включает в себя автокаталитическую стадию, при которой образуется промежуточный одновалентный ион цинката. Механизм процесса, по мнению авторов, включает в себя также и несколько гетерогенных реакций, в которых участвует адсорбированный водород.

При циклировании щелочных источников тока катодный процесс на цинковом электроде при заряде аккумуляторов протекает в условиях весьма ограниченного объема электролита (около 2.5 мл на 1 А ч емкости) [1], находящегося преимущественно в порах электрода. Количество растворенного цинка в этих системах не превышает нескольких процентов от всей активной массы цинкового электрода; поэтому катодному превращению подвергается в основном твердая оксидно-цинковая фаза электрода, которая может реагировать как через промежуточную стадию образования растворимого цинката, так и путем твердофазного восстановления оксида цинка, обладающего свойствами *n*-полупроводимости [20]. Возможность последнего механизма показана в работах ряда исследователей.

Хладек и Швабе [21] установили, что восстановление оксида цинка на поверхности индифферентного электрода может протекать с большими скоростями (до 2 мА/см<sup>2</sup>) без появления площадки предельного тока. При этом форма поляризационных кривых практически не зависит от концентрации КОН в растворе.

Возможность прямого электрохимического восстановления оксида цинка в водных растворах до металлического состояния обсуждалась Герисером [15], однако без указания кинетических возможностей процесса.

А.И. Оше и В.С. Багоцкий [22] исследовали процесс катодного восстановления оксида цинка в абсолютном этиловом спирте, насыщенном азотнокислым литием, в котором оксид цинка практически нерастворим. Твердофазное восстановление ZnO сопровождается появлением предельного тока, величина которого зависит от количества сформированной на электроде оксидной пленки. По мнению авторов, восстановление оксида цинка по такому механизму проявляется в случае затрудненности процесса растворения оксида цинка.

При заряде источника тока, по мнению ряда авторов работ [22, 23], более вероятно, что восстановление оксида цинка происходит через раствор по механизму “растворение—осаждение”, так как оксид цинка хорошо растворим в щелочах.

Дражич и Наги [24] считают, что прямое восстановление оксида цинка по твердофазному механизму в растворах КОН составляет не более 2%. Основная часть оксида цинка восстанавливается по ионному механизму.

Согласно Ландсбергу с соавторами [25], кинетика растворения оксида цинка в растворах щелочей зависит только от концентрации щелочи, но не зависит от потенциала электрода, т.е. определяется скоростью его химического взаимодействия с ионами гидроксидов.

Одной из важных особенностей катодного процесса в цинкатных электролитах является выделение цинка в виде губчатых или дендритных осадков. Существует несколько точек зрения относительно образования таких осадков.

Н.Т. Кудрявцевым [26] была выдвинута гипотеза, что причиной возникновения цинковой губки в цинкатных электролитах при низких плотностях тока является наличие в них коллоидной фазы металлического цинка, выкрашивающегося при анодном растворении цинка. В работе [27], однако, было показано, что губчатые катодные осадки образуются с меньшей интенсивностью и в химически приготовленных цинкатных электролитах при использовании нерастворимых анодов. Катодное образование цинковой губки не устраняется при электролизе цинкатных растворов, из которых удалена возможная коллоидная фаза [28].

Согласно В.В. Стендеру [29], цинковая губка возникает в результате неоднородности катодной поверхности и недостаточности диффузионной подачи из объема раствора разряжающихся ионов цинка. Авторами работы отмечается, что губчатые осадки цинка более быстро образуются при понижении температуры процесса, повышении концентрации свободной щелочи и уменьшении содержания цинката.

Аналогичных взглядов придерживается и В.В. Романов [28], который полагает причиной образования губчатых осадков цинка обеднение прикатодного пространства по ионам  $Zn(OH)_3^-$  и  $Zn(OH)_4^{2-}$ , в результате чего начинают реагировать ионы вида  $Zn(OH)_6^{4-}$  и  $Zn(OH)_8^{6-}$ .

В.Н. Флёрв [27] признал наиболее вероятной первопричиной появления цинковой губки, осаждающиеся на катоде коллоидные частицы оксида цинка, которые обладают полупроводниковыми свойствами и способствуют вследствие этого появлению на них больших количеств зародышей металла. В работе также отмечено значительное влияние процесса старения пересыщенных цинкатных растворов на начало появления цинковой губки. Для растворов, в процессе старения которых в осадок выпадает оксид цинка и которые перед опытом были доведены до ненасыщенного по

оксиду цинка состояния, губкообразование было более характерно, чем для растворов, из которых в осадок выпадала ромбическая фаза гидроксида цинка.

М.Г. Михаленко с соавторами [30, 31] при изучении влияния концентрации свободной щелочи на механизм катодного выделения цинка было установлено, что в стадии разряда, в зависимости от содержания свободной щелочи, могут участвовать частицы  $Zn(OH)_2$  или  $Zn(OH)_4^{2-}$ , которые ступенчато восстанавливаются до цинка с наиболее медленной стадией – присоединения первого электрона.

Структурные характеристики гальванических осадков в значительной степени зависят от условий и режима осаждения.

Анализ литературных данных показывает, что катодное восстановление цинка из щелочно-цинкатных растворов и образование губчатых осадков изучено довольно подробно.

Однако наряду с выявлением внешних закономерностей системы оксид цинка–щелочной электролит сведения о поведении такой системы остаются на уровне предположений. Кроме того следует отметить, что авторами исследовалось образование металлического цинка в большом объеме электролита при свободном поступлении ионов цинката в зону роста металлического осадка. В источниках тока с цинковым электродом восстановление цинка происходит при минимальном количестве щелочного электролита, а восполнение цинкатных ионов в электролите может происходить, в основном, за счет растворения оксида цинка и в меньшей степени за счет диффузии цинката из пространства положительного электрода через гидратцеллюлозный сепаратор. Все это значительно осложняет изучение процесса образования металлического цинка при заряде отрицательного электрода щелочного источника тока.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрические характеристики и срок службы щелочных аккумуляторов с цинковым электродом в значительной степени определяются структурой материала отрицательного электрода, образующегося при восстановлении оксида цинка. Кроме того, выход аккумуляторов из строя из-за возникновения внутренних коротких замыканий также зависит от образования дендритных осадков металла в конце зарядного процесса. Поэтому выявление закономерностей зарядного процесса пористых цинковых электродов позволит увеличить срок службы и время разряда источников тока с цинковым анодом.

По мнению ряда авторов [24–27], наиболее вероятно, что восстановление оксида цинка прите-

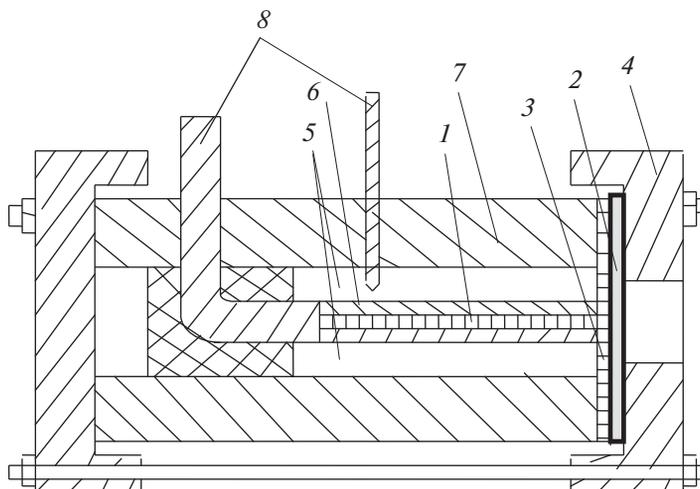
кает по ионному механизму “растворение–осаждение”, т.к. оксид цинка довольно хорошо растворим в щелочи.

В окисленных порошковых цинковых электродах, где объем электролита ограничен, на кинетику восстановления оксида цинка сильное влияние могут оказать концентрационные изменения по ионам гидроксила и цинката в реакционной зоне как вследствие затрудненности их диффузии в порах материала отрицательного электрода, так и за счет протекающих химических и электрохимических реакций.

Одной из особенностей процесса катодного восстановления оксидно-цинкового электрода в щелочно-цинкатных растворах является выделение цинка в виде губчатых или дендритных осадков, обладающих большой истинной поверхностью. Поэтому необходимо проведение дополнительных исследований, позволяющих учесть влияние перечисленных факторов на процесс катодного восстановления пористого оксидно-цинкового слоя.

В щелочно-цинковых аккумуляторах катодный процесс начинается в условиях значительно пересыщения (насыщения) раствора цинкатом, находящегося в порах электрода и отделенного от общего объема электролита сепаратором. Условия, приближенные к реальному электроду в аккумуляторе, нами моделировались путем использования специальной электродной ячейки с ограниченным объемом электролита у поверхности исследуемого электрода (рис. 1), отделенного от основного объема электролита двумя слоями гидратцеллюлозной пленки 100 с толщиной каждого слоя в набухшем состоянии около 50–60 мкм. Наличие такого сепаратора значительно затрудняет диффузию щелочи и цинката в зону реакции и максимально приближает условия протекания электрохимического процесса на отдельных зернах активного материала в глубинных участках пористого электрода и на модельном электроде. При этом количество электролита на единицу поверхности цинка составляет, по данным гальваностатических измерений при катодном восстановлении цинката с концентрацией 56 г/л (в пересчете на  $Zn^{2+}$ ), около  $(0.48–0.5) \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{см}^2$  металлического цинка) и близко к количеству электролита в пористых цинковых электродах серебряно-цинковых и никель-цинковых аккумуляторов.

Предложенная конструкция цинкового электрода позволяет использовать закономерности, справедливые для плоской полубесконечной диффузии. Однако следует иметь в виду, что перенос компонентов электролита в данном случае осуществляется в нескольких областях, отличающихся по своим физическим свойствам: это гидратцеллюлозный сепаратор, моделирующий за-



**Рис. 1.** Конструкция электрода, применяемого для моделирования работы монолитного цинкового электрода в ограниченном объеме электролита: 1 – цинковый электрод; 2 – стеклянный фильтр; 3 – гидратцеллюлозный сепаратор; 4 – крышка из органического стекла; 5 – цинковый электрод сравнения; 6 – эпоксидный изолятор; 7 – тефлоновый корпус; 8 – медный токоотвод.

трудность диффузионного переноса компонентов электролита в глубинные зоны пористого цинкового электрода, и оксидно-цинковый слой, который моделирует процессы на отдельном участке пористого активного материала при заряде электрода.

В качестве исследуемого модельного электрода применялся монолитный цинковый электрод торцевого типа рабочей поверхностью  $1 \text{ см}^2$ . Подготовка поверхности осуществлялась обработкой наждачной бумагой P1200 с последующей полировкой на войлочном круге и промывкой этиловым спиртом и водой.

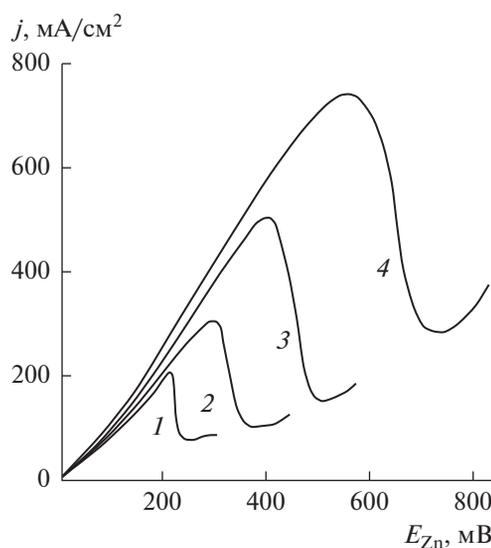
Все исследования проводились в электролите состава: 7 М раствор KOH + 56 г/л  $\text{Zn}^{2+}$ .

Катодному восстановлению подвергались пленки оксида цинка расчетной толщины  $2.4 \times 10^{-2} \text{ мм}$ , анодно сформированные на гладком цинковом электроде в ограниченном объеме щелочно-цинкатного электролита при поляризации +200 мВ в течение 5 мин. (Количество электричества, пошедшего на образование оксида цинка в этих условиях, соответствует ~13 Кл).

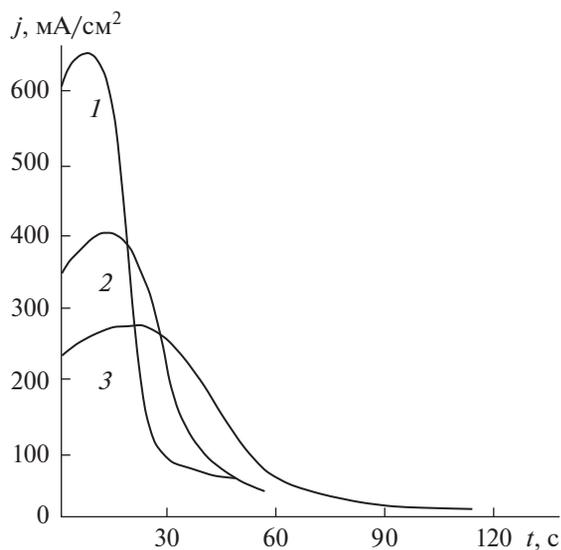
При скоростях потенциодинамической развертки потенциала от 0.5 до 20 мВ/с происходит практически полное восстановление оксидного слоя (количество электричества, пошедшее на катодный процесс, составляет 12.5–12.4 Кл, что соответствует количеству оксида, наработанного при анодном окислении цинка ~13 Кл) (рис. 2). Зависимость тока максимума на катодной потенциодинамической кривой от корня квадратного из скорости развертки потенциала, аналогично данным работы [22], близка к линейной, однако не экстраполируется в начало координат. Рассчи-

танные по углу наклона прямой коэффициенты диффузии участвующих в электрохимической реакции ионов имеют значения  $(10^{-6} - 10^{-5}) \text{ см}^2/\text{с}$ . Резкий спад тока после медленного достижения максимума связан с практически полным расходом оксида цинка.

В процессе потенциостатического восстановления оксидного слоя (рис. 3) в 7 М растворе KOH, химически насыщенном цинкатом, в начальный момент происходит увеличение плотно-



**Рис. 2.** Катодные потенциодинамические кривые восстановления оксидно-цинкового слоя. Исходный электролит: 7 М раствор KOH + 56 г/л  $\text{Zn}^{2+}$ . Скорость развертки потенциала, мВ/с: 1 – 2; 2 – 4; 3 – 10; 4 – 20.

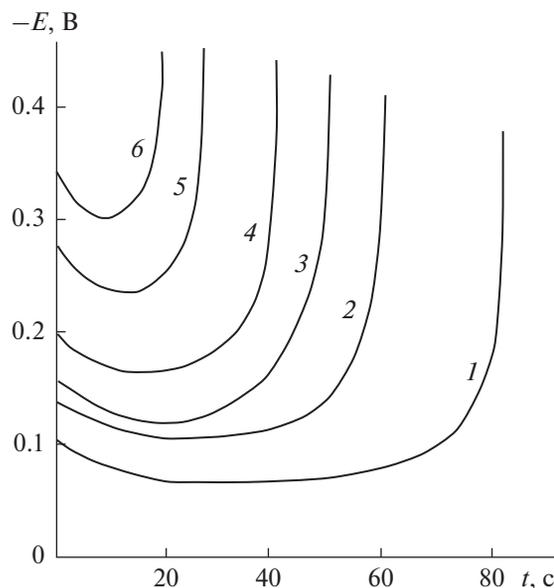


**Рис. 3.** Изменение тока при восстановлении оксидно-цинкового слоя в потенциостатическом режиме в щелочно-цинкатном электролите при поляризации, В: 1 – 0.5; 2 – 0.3; 3 – 0.2.

сти катодного тока с последующим снижением его во времени. Форма кривой в данном случае существенно отличается от катодных кривых процесса с диффузионным контролем, приводимых в работе [22] для восстановления ионов цинката из 5–7 М раствора КОН, насыщенного цинкатом.

Нетрадиционную форму имеют и кривые изменения катодного потенциала оксидного электрода в гальваностатическом режиме процесса (рис. 4). При включении катодного тока первоначально наблюдается “скачок” потенциала в отрицательную сторону от равновесного значения. Затем поляризация плавно уменьшается до некоторой постоянной величины и в конце процесса поляризация снова возрастает.

Расчитанные из хронопотенциометрических кривых переходные времена процесса восстановления и построенные по ним зависимости  $j \cdot \tau_{\text{пер}}$  от  $j$  и  $j \cdot \sqrt{\tau_{\text{пер}}}$  от  $j$  (рис. 5) свидетельствуют о том, что при плотности тока до 280–300  $\text{mA}/\text{cm}^2$  происходит практически полное восстановление оксидного слоя (величина емкости  $j \cdot \tau_{\text{пер}}$  постоянна и лежит в пределах 12.2–12.4 Кл). Некоторое увеличение катодной емкости при низкой плотности тока, вероятно, связано с дополнительной доставкой цинкат-ионов из объема раствора через сепаратор [33]. При больших плотностях тока свыше 300  $\text{mA}/\text{cm}^2$  количество восстанавливаемого оксида цинка с ростом плотности тока уменьшается. Величина  $j \cdot \sqrt{\tau_{\text{пер}}}$  линейно возрастает с увеличением плотности тока, но с изломом



**Рис. 4.** Хронопотенциометрические кривые катодного восстановления оксидно-цинкового слоя в ограниченном объеме электролита. Исходный электролит: 7 М раствор КОН + 56 г/л  $\text{Zn}^{2+}$ . Плотность тока восстановления,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ : 1 – 150; 2 – 200; 3 – 250; 4 – 300; 5 – 400; 6 – 500.

зависимости при плотности катодного тока 280–300  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Увеличение значений  $j \cdot \sqrt{\tau_{\text{пер}}}$  во всем интервале исследованных плотностей тока позволяет заключить, что процесс восстановления не имеет чисто диффузионного контроля и не контролируется химической стадией, предшествующей разряду ионов цинката.

Такой характер хода выявленных зависимостей катодного восстановления оксидно-цинковых пленок может быть обусловлен образованием в ходе процесса металлической цинковой губки и связанной с этим развитием во времени истинной катодной поверхности. Авторам предыдущих работ не удалось произвести хотя бы оценочной прикидки влияния скорости химической реакции растворения оксида цинка, зависящей от концентрации щелочи, цинката и общего количества оксида цинка, на кинетику катодного процесса.

Оценка вклада каждого из этих факторов на электродную поляризацию, время и глубину восстановления оксида цинка с целью целенаправленного выбора мероприятий по улучшению характеристик цинкового электрода щелочных источников тока связана с большими трудностями из-за сложности постановки эксперимента и большого объема исследовательских работ. Поэтому для уточнения механизма катодного восстановления активного материала оксидного слоя, анализа особенностей процесса заряда ре-

ального порошкового оксидно-цинкового электрода, сокращения объема исследовательских работ по улучшению характеристик отрицательного электрода необходимо разработать математическую модель процесса катодного восстановления оксида цинка в ограниченном объеме электролита, учитывающую все его особенности.

#### Моделирование процесса катодного восстановления оксидно-цинкового слоя в щелочных растворах

Как было показано хроновольтамперметрическими, хроноамперметрическими и хронопотенциометрическими измерениями, восстановление оксида цинка в условиях минимального объема электролита представляет довольно сложный процесс, не подчиняющийся известным в литературе математическим зависимостям. Это может быть связано с постоянным изменением химически и электрохимически активной поверхности оксида цинка и металлического цинка, возникновением значительных концентрационных изменений, неравномерным распределением тока в оксидно-цинковом слое. Нет единого мнения о механизме восстановления оксида цинка в таких условиях.

Математическое моделирование восстановления оксида цинка важно с двух точек зрения:

– во-первых, составленные математические модели дадут возможность уточнить механизм катодного восстановления оксида цинка в условиях, максимально приближенных к реальному пористому электроду, и определить кинетические возможности отдельных стадий этого процесса;

– во-вторых, знание особенностей восстановления оксида цинка позволяет описать заряд пористого цинкового электрода, выявить причины возникновения межэлектродных замыканий и ухудшения работоспособности отрицательного электрода при циклировании аккумуляторов.

При составлении модели применялись следующие допущения:

1. Не учитывались различия в конфигурации пор активной массы и форме активных частиц оксида цинка и образующегося металлического цинка. Все поры принимались цилиндрическими. Для приближения модельных представлений о структуре электрода к реальному пористому электроду в расчеты вводился коэффициент извилистости пор.

2. Считалось, что ток в электролите переносится ионами  $K^+$ ,  $OH^-$  и  $Zn(OH)_4^{2-}$ .

3. Принималось, что числа переноса отдельных ионов не зависят от концентрации электролита и температуры.

4. Не рассматривались температурные градиенты при разряде пористого электрода.

5. Движение ионов в электролите происходит независимо друг от друга.

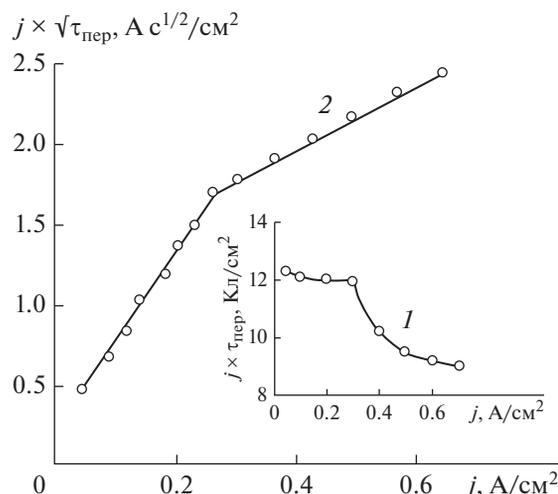
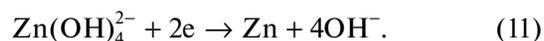
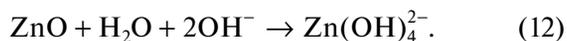


Рис. 5. Зависимость  $j \cdot \tau_{пер}$  от  $j$  (1) и  $j \cdot \sqrt{\tau_{пер}}$  от  $j$  (2) для катодного восстановления оксидно-цинкового слоя в ограниченном объеме электролита. Исходный электролит: 7 М раствор КОН + 56 г/л  $Zn^{2+}$  (по данным рис. 4).

Анализ литературных данных и проведенные исследования позволяют предположить, что катодное восстановление слоя оксида цинка протекает по жидкофазному механизму “растворение–осаждение”, по реакциям (11), (12):



Катодный процесс начинается с образованием губки металлического цинка и избытка  $OH^-$ -ионов, которые участвуют в химической реакции образования ионов цинката при растворении оксида цинка в порах электрода

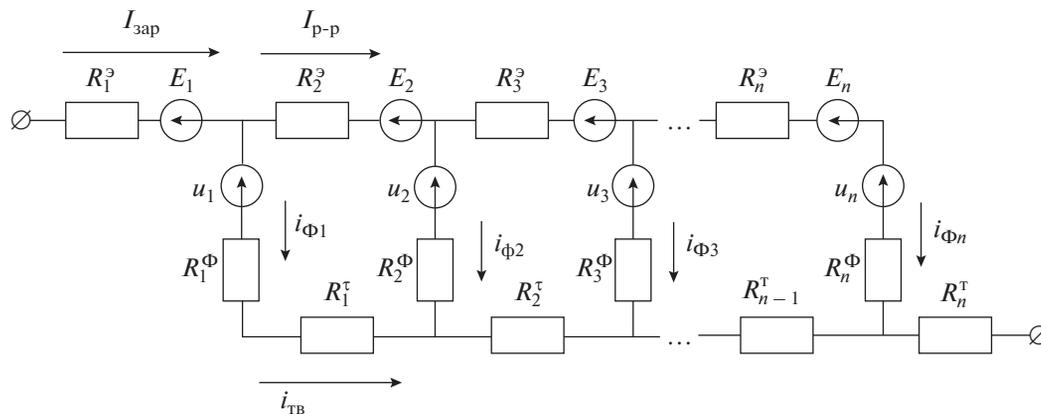


Эти образовавшиеся ионы цинката опять катодно восстанавливаются в порах на металлической поверхности до губки металлического цинка, по реакции (11).

Так как слой оксида цинка пористый, а сам оксид обладает заметной электропроводностью, то для математического описания распределения тока восстановления оксида цинка может быть использовано описание зарядного процесса пористого кадмиевого электрода [32]. Согласно этой модели, пористый оксидно-цинковый слой можно представить в виде системы параллельных цилиндрических пор постоянного радиуса, пронизывающих слой на всю его толщину. Электрохимический процесс происходит на поверхности этих пор.

Модельная пора такого оксидно-цинкового слоя в этом случае может быть представлена эквивалентной электрической схемой (рис. 6).

Определение фарадеевских токов в ветвях эквивалентной электрической схемы, осуществлялось решением системы уравнений, составленных



**Рис. 6.** Эквивалентная электрическая схема слоя оксида цинка:  $R^э$  – сопротивление электролита;  $R^Ф$  – сопротивление электрохимической реакции;  $R^т$  – сопротивление твердой фазы;  $E$  – диффузионный потенциал;  $U$  – внутренние источники ЭДС (отклонение потенциала), вызванные изменением концентрации электролита вследствие протекания электрохимического и химического процессов;  $i_Ф$  – фарадеевский ток;  $i_{р-р}$  – ток по раствору электролита;  $i_{ТВ}$  – ток по активной массе;  $I_{зап}$  – плотность тока восстановления.

на основе законов Кирхгофа, методом Гаусса, с учетом изменения проводимости электролита и твердой фазы, электрохимически активной поверхности, диффузионных потенциалов, отклонения потенциала от равновесного значения, возникающих вследствие концентрационных изменений при заранее определенных численных значениях элементов эквивалентной схемы.

Сопротивление электролита  $R^э$  для каждой  $j$ -й зоны оксидно-цинкового слоя может быть рассчитано согласно уравнению (13):

$$R_j^э = \frac{\beta_j^2 \cdot L}{\chi_{рj} \Pi_j \cdot N}. \quad (13)$$

Здесь и далее  $\beta_j$  – коэффициент извилистости пор,  $L$  – толщина оксидно-цинкового слоя,  $\chi_{рj}$  – проводимость электролита,  $\Pi_j$  – пористость,  $N$  – число зон,  $\chi_{рj}$  – проводимость раствора в каждой зоне оксидно-цинкового слоя.

Величина коэффициента извилистости пор  $\beta_j$  определялась обработкой данных, представленных в работе [34].

Проводимость электролита при различных концентрациях щелочи и цинката определялась экспериментально и далее представлялась в виде полинома 3-го порядка.

Сопротивление твердой фазы, состоящей из оксида цинка и образующегося металлического цинка, равно:

$$R_j^{тв} = \frac{1}{\chi_j^{эфф}} \cdot \frac{L}{N}, \quad (14)$$

где  $\chi_j^{эфф}$  – эффективная проводимость твердой фазы, зависящая от объемного удельного содержания оксида цинка и металлического цинка и их электрических проводимостей.

Эффективная проводимость твердой фазы может быть рассчитана по уравнению (15) [35]:

$$\chi_j^{эфф} = \chi_{ZnO} \cdot \Pi_{ZnO}^{t_1} + \chi_{Zn} \cdot \Pi_{Zn}^{t_2}, \quad (15)$$

где  $\chi_{ZnO}$  и  $\chi_{Zn}$  – проводимости соответственно оксида цинка и цинка;  $t_1$  и  $t_2$  – эмпирические коэффициенты, равные 0,5, согласно [35].

Сопротивление протеканию электрохимического процесса (фарадеевское сопротивление  $R_j^Ф$ ) может быть приближенно рассчитано по уравнению:

$$R_j^Ф = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{j_o} \cdot \frac{N}{L \cdot S_{Zn}^{уд}}. \quad (16)$$

В данном уравнении:  $j_o$  – плотность тока обмена электрохимической реакции (11);  $S_{Zn}^{уд}$  – удельная поверхность образующегося цинкового осадка (принималась пропорциональной удельному содержанию образующегося металлического цинка).

Величина токов обмена для процесса катодного восстановления ионов цинката на цинковом электроде при различных концентрациях щелочи и цинката определялась традиционно экстраполяцией зависимостей  $\lg i - \eta$  на нулевое перенапряжение, полученных на вращающемся цинковом электроде и представленных в виде полинома 4-го порядка.

Концентрационная поляризация цинка для любой зоны оксидного слоя рассчитывалась исходя из токообразующей реакции (11) по уравнению Нернста:

$$U_j = \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]_j^{\text{тек}} (a_{\text{OH}^-}^0)_j^4}{(a_{\text{OH}^-}^{\text{тек}})_j^4 [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]_j^0} \right), \quad (17)$$

где  $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]_j^0$  и  $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]_j^{\text{тек}}$  – начальная и текущая концентрации гидроксокомплексов цинка

в зонах оксидного слоя;  $a_{\text{OH}^-}^0$  и  $a_{\text{OH}^-}^{\text{тек}}$  — начальные и текущие активности щелочи.

Диффузионный потенциал между отдельными зонами оксидного слоя может быть рассчитан по уравнению:

$$\frac{dE_j}{dx} = -\frac{RT}{F} \sum \frac{n_i}{z_i} \text{grad} \ln c_i, \quad (18)$$

где  $n_i$  — числа переноса присутствующих в растворе ионов,  $z_i$  — заряды ионов,  $c_i$  — концентрации всех присутствующих в растворе ионов ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ).

Концентрация ионов  $\text{K}^+$  может быть найдена из условия электронейтральности раствора  $\sum c_i \cdot z_i = 0$ .

Концентрационные изменения в порах оксидно-цинкового слоя могут быть рассчитаны с учетом переноса компонентов электролита за счет диффузии, миграции, конвекции и их образования или потребления в результате протекания электрохимических и химических реакций аналогично описанию, приводимому в [32] для заряда пористого кадмиевого электрода. В этом случае уравнения материального баланса по ионам гидроксила и цинката примут вид:

для щелочи

$$\begin{aligned} \frac{c_{\text{OH}^-}}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 c_{\text{OH}^-}}{\partial x^2} \cdot \frac{D_{\text{OH}^-} \Pi}{\beta^2} + \\ &+ \frac{n_{\text{OH}^-}}{z_{\text{OH}^-} F \Pi} \cdot \frac{\partial i_{\text{ТВ}}}{\partial x} - \frac{V}{\Pi} \cdot \frac{\partial c_{\text{OH}^-}}{\partial x} + g_{\text{OH}^-}, \end{aligned} \quad (19)$$

для цинкатных ионов

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}}}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 c_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}}}{\partial x^2} \cdot \frac{D_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}} \Pi}{\beta^2} + \\ &+ \frac{n_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}}}{z_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}} F \Pi} \cdot \frac{\partial i_{\text{ТВ}}}{\partial x} - \frac{V}{\Pi} \cdot \frac{\partial c_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}}}{\partial x} + g_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}}. \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь  $g_{\text{OH}^-}$  и  $g_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}}$  соответственно изменения концентрации гидроксильных (уравнение (21)) и цинкатных ионов (уравнение (22)) за счет протекания химических и электрохимических реакций:

$$g_{\text{OH}^-} = -2 \cdot S_{\text{ZnO}}^{\text{уд}} \cdot k \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (a_{\text{KOH}}^{\text{св}})^2 + \frac{2}{F \Pi} \cdot \frac{\partial i_{\text{ТВ}}}{\partial x}, \quad (21)$$

$$g_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}} = S_{\text{ZnO}}^{\text{уд}} \cdot k \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (a_{\text{KOH}}^{\text{св}})^2 - \frac{1}{2F \Pi} \cdot \frac{\partial i_{\text{ТВ}}}{\partial x}, \quad (22)$$

где  $S_{\text{ZnO}}^{\text{уд}}$  — удельная поверхность оксида цинка;  $k$  — константа скорости гетерогенной химической реакции;  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  — активность воды;  $a_{\text{KOH}}^{\text{св}}$  — активность свободной щелочи.

В уравнениях (21) и (22) первое слагаемое позволяет рассчитать концентрационные изменения

за счет химических превращений, второе — электрохимических.

Пористость восстанавливающегося оксидно-цинкового слоя, по уравнению (23), равна:

$$\Pi = 1 - \Pi_{\text{ZnO}} - \Pi_{\text{Zn}}, \quad (23)$$

где  $\Pi_{\text{ZnO}}$  и  $\Pi_{\text{Zn}}$  — удельные объемные содержания оксида цинка и металлического цинка.

Изменение удельного объемного содержания металлического цинка  $\Pi_{\text{Zn}}$  происходит за счет его электрохимического образования по реакции (11) и может быть определено по уравнению (24):

$$\frac{\partial \Pi_{\text{Zn}}}{\partial \tau} = \frac{\nu_{\text{Zn}}}{nF} \cdot \frac{\partial i_{\text{ТВ}}}{\partial x}, \quad (24)$$

где  $\nu_{\text{Zn}}$  — удельный мольный объем цинка.

Изменение удельного объемного содержания оксида цинка во времени протекания процесса происходит за счет химического растворения оксида цинка в щелочи, по реакции (10), с образованием цинката калия:

$$\frac{\partial \Pi_{\text{ZnO}}}{\partial \tau} = -S_{\text{ZnO}}^{\text{уд}} \cdot k \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (a_{\text{KOH}}^{\text{св}})^2 \cdot \nu_{\text{ZnO}}, \quad (25)$$

где  $\nu_{\text{ZnO}}$  — удельный мольный объем оксида цинка.

Следует отметить, что  $S_{\text{ZnO}}^{\text{уд}}$  (удельная поверхность оксида цинка) в уравнениях (21), (22), (25), относится не к поверхности единичного объема оксида цинка, а к единичному объему пористого электрода. Полагая, что  $(S_{\text{ZnO}})_{\text{уд}}$  пропорциональна удельному объемному содержанию оксида цинка  $\Pi_{\text{ZnO}}$ , можно записать  $S_{\text{ZnO}}^{\text{уд}} = S' \Pi_{\text{ZnO}}$ , где  $S'$  — удельная поверхность единичного объема оксида цинка.

За счет изменения пористости в процессе восстановления оксида цинка возникает поток щелочного электролита, величина которого может быть рассчитана согласно уравнению (26):

$$\frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{\partial \Pi}{\partial \tau}. \quad (26)$$

В уравнениях (19)–(22), (24) при рассмотрении пористого оксидно-цинкового слоя в виде эквивалентной электрической схемы (рис. 6) изменение тока в твердой фазе  $\partial i_{\text{ТВ}}$  соответствует  $i_{\text{ф}}$  (фарадеевский ток восстановления цинкатных ионов по реакции (11)) в отдельных зонах слоя. Величина  $\partial x$  в данном случае приблизительно может быть представлена как  $\frac{L}{N}$  (здесь  $L$  — толщина оксидноцинкового слоя,  $N$  — число зон).

Концентрация свободной (несвязанной в цинкатный комплекс) щелочи определялась исходя из следующего положения: в исходном состоянии до включения катодного тока щелочной электролит химически насыщен цинкатом, скорость химической реакции растворения оксида цинка в щелочи равна нулю. Дополнительная свободная щелочь образуется при протекании электрохими-

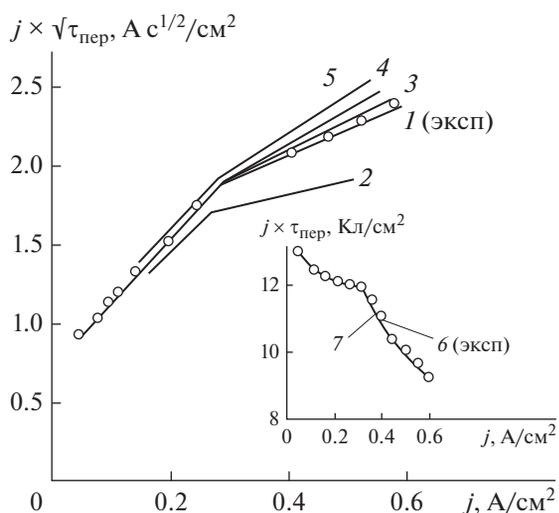


Рис. 7. Зависимости  $j \cdot \tau_{\text{пер}}$  от  $j$  и  $j \cdot \sqrt{\tau_{\text{пер}}}$  от  $j$ : 1, 6 – экспериментальные, 2–5, 7 – расчетные для процесса катодного восстановления слоя ZnO. Исходный электролит: 7 М раствор KOH + 56 г/л  $\text{Zn}^{2+}$ . Расчетное значение константы скорости  $k$ , моль/(с  $\text{см}^3 \text{ZnO}$ ): 2 – 500; 3, 7 – 1000; 4 – 1500; 5 – 2000.

ческой реакции восстановления цинката при включении катодного тока и рассчитывается по уравнению (27):

$$c_{\text{KOH}}^{\text{св}} = 4 \left( c_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}}^{\text{нас}} - c_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}} \right), \quad (27)$$

где  $c_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}}^{\text{нас}}$  – концентрация цинката в химически насыщенном электролите при данной концентрации щелочи;  $c_{\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}}$  – концентрация ионов цинката в электролите при катодном процессе.

Определение поля концентраций щелочи и цинката для определенных моментов времени осуществлялось методом прогонки при известных начальных и граничных условиях.

Граничные условия для решения дифференциальных уравнений (19), (20) по изменению концентраций щелочи и цинката принимались следующие:  $X = 0$  (граница оксидный слой/цинковый токоподвод),  $\frac{dc_i}{dx} = 0$  (указывает на отсутствие переноса компонентов электролита через границу оксидный слой/цинковый токоподвод);

$X = L$  (граница оксидный слой/сепаратор). Концентрация компонентов электролита определялась из условия равенства их потоков через сепаратор и границу раздела сепаратор/оксидный слой  $N_i^{\text{вэп-0}} = N_j^{0-1}$ .  $N_i^{\text{вэп-0}}$  и  $N_j^{0-1}$  – потоки щелочи и цинката извнеэлектродного пространства (вэп) с концентрацией  $c_i^{\text{вэп}}$ , соответственно, через сепаратор к границе сепаратор/оксидно-цинковый слой с концентрацией  $c_i^0$  и от границы сепара-

тор/оксидно-цинковый слой во внешнюю зону оксидно-цинкового слоя с концентрацией  $c_i^1$ , определяемые по 1-му закону Фика.

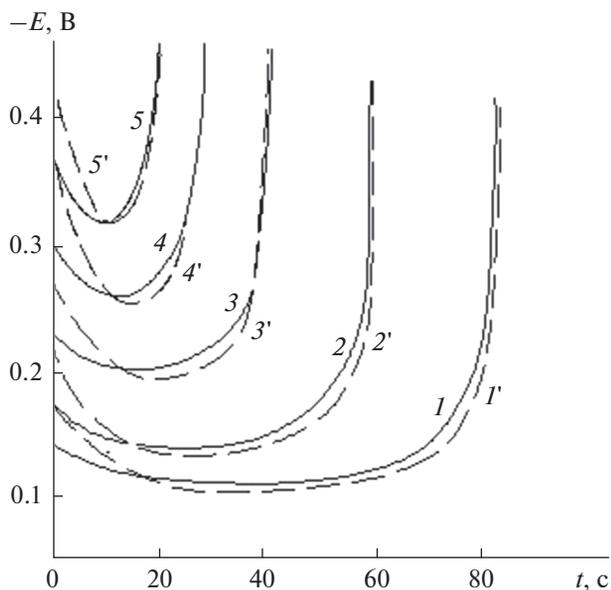
$$\begin{cases} N_i^{\text{вэп-0}} = D_i^{\text{сеп}} \frac{c_i^{\text{вэп}} - c_i^0}{\delta_{\text{сеп}}} \\ N_i^{0-1} = D_i^{\text{ZnO}} \frac{(c_i^0 - c_i^1) \cdot N}{L} \end{cases} \quad (28)$$

Уравнения (28) позволяют найти вторые граничные концентрации  $c_i^0$  для щелочи и цинката.

Проверка адекватности предложенной модели восстановления оксидно-цинкового слоя в гальваностатическом режиме с реальным электродом в ячейке с ограниченным объемом электролита осуществлялась сравнением экспериментальных и теоретически рассчитанных катодных поляризационных кривых.

Наибольшее влияние на ход поляризационных зависимостей оказывает величина константы скорости гетерогенной химической реакции растворения оксида цинка в щелочном растворе. При постоянной плотности тока увеличение константы скорости химической реакции в расчетных формулах с 500 до 2000 моль/(с  $\text{см}^3 \text{ZnO}$ ) вызывает уменьшение электродной поляризации, возрастает степень превращения активного вещества. Расчетные и экспериментальные поляризационные зависимости для восстановления оксидно-цинкового слоя в ограниченном объеме щелочно-цинкатного электролита с общей концентрацией калиевой щелочи 7 М, построенные в координатах  $j \cdot \sqrt{\tau}$  от  $j$  и  $j \cdot \tau$  от  $j$  в наибольшей степени совпадают при константе скорости гетерогенной химической реакции (900–1000) моль/(с  $\text{см}^3 \text{ZnO}$ ) (рис. 7).

Как для расчетных, так и экспериментально полученных поляризационных зависимостей наблюдается значительное смещение катодного потенциала в отрицательном направлении, связанное с большим фарадеевским сопротивлением процесса восстановления (рис. 8). Расхождение расчетных и экспериментальных зависимостей в начальный период процесса связано, по нашему мнению, с большими истинными плотностями тока, когда отсутствует линейная зависимость между потенциалом и током, как было принято при составлении математической модели исследуемого процесса. При дальнейшем прохождении тока происходит увеличение поверхности металла в результате образования губчатого осадка с соответствующим уменьшением истинной плотности тока. С этим, вероятно, и связано последующее снижение электродной поляризации. После израсходования 60–80% оксида цинка (в зависимости от величины плотности тока) наблюдается сначала медленное, а в конце восста-

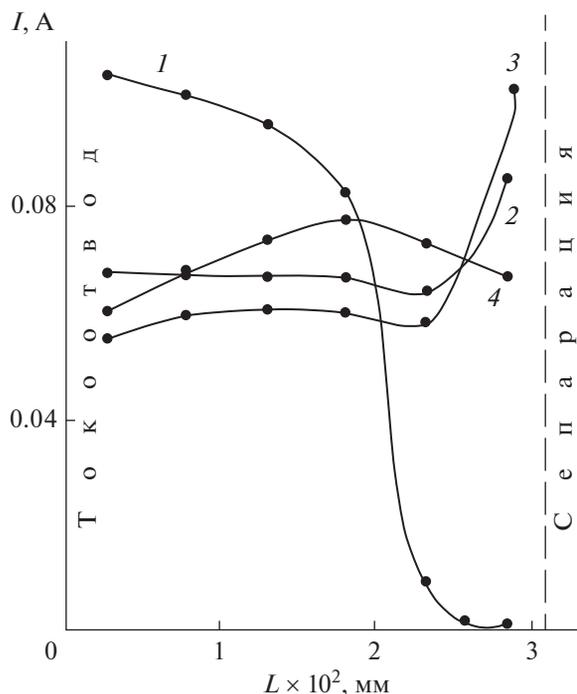


**Рис. 8.** Поляризационные кривые экспериментальные (1–5) и математически рассчитанные (1'–5') при  $k = 1000$  моль/(с см<sup>3</sup> ZnO) для катодного восстановления оксидно-цинкового слоя. Исходный электролит: 7 М раствор КОН + 56 г/л Zn<sup>2+</sup>. Плотность тока, мА/см<sup>2</sup>: 1, 1' – 150; 2, 2' – 200; 3, 3' – 300; 4, 4' – 400; 5, 5' – 500.

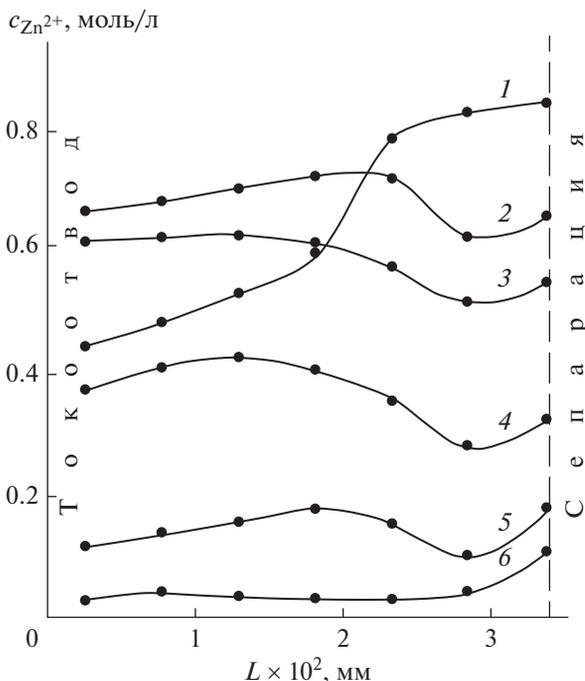
новления более быстрое возрастание катодной поляризации.

Такой характер изменения потенциала электрода связан, согласно расчетам, с действием целого ряда факторов. Процесс реагирования ионов цинката начинается, в основном, на открытой металлической поверхности цинкового токоотвода, вблизи которой из-за сравнительно малой проводимости твердой оксидной фазы сосредоточен практически весь катодный ток (рис. 9). С большой истинной плотностью тока связана и начальная высокая поляризация процесса. Из-за развития поверхности металла, осаждающегося в виде губки, происходит уменьшение поляризации во времени.

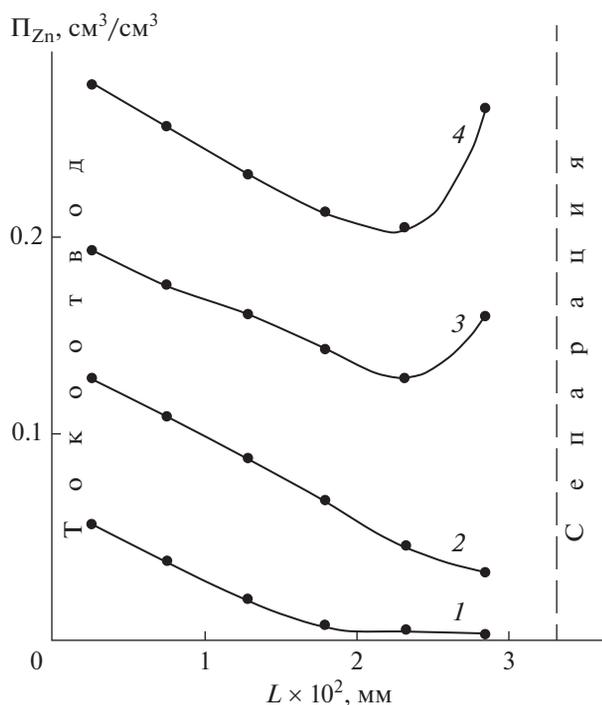
Одновременно происходит уменьшение концентрации цинката у токоотвода (рис. 10), что повышает фарадеевское сопротивление процесса. Уменьшение концентрации цинката у токоотвода и наработка металлического цинка в глубинных зонах оксидного слоя с высоким содержанием цинката приводят к перераспределению тока по объему оксидного слоя. В этом слое увеличивается концентрация ОН-ионов, которые переходят к следующим зонам электрода, богатыми ZnO, и химически насыщают объем пор электрода ионами цинката. При этом снижается истинная плотность тока с соответствующим уменьшением электродной поляризации.



**Рис. 9.** Расчетное распределение тока восстановления по толщине оксидно-цинкового слоя:  $k = 1000$  моль/(с см<sup>3</sup> ZnO);  $j_k = 400$  мА/см<sup>2</sup>. Время восстановления, с: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 16; 4 – 28. Исходный электролит: 7 М раствор КОН + 56 г/л Zn<sup>2+</sup>.



**Рис. 10.** Расчетное распределение концентрации цинката по толщине оксидно-цинкового слоя:  $k = 1000$  моль/(с см<sup>3</sup> ZnO);  $j_k = 400$  мА/см<sup>2</sup>. Исходный электролит: 7 М раствор КОН + 56 г/л Zn<sup>2+</sup>. Время восстановления, с: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 16; 4 – 24; 5 – 28; 6 – конец заряда.

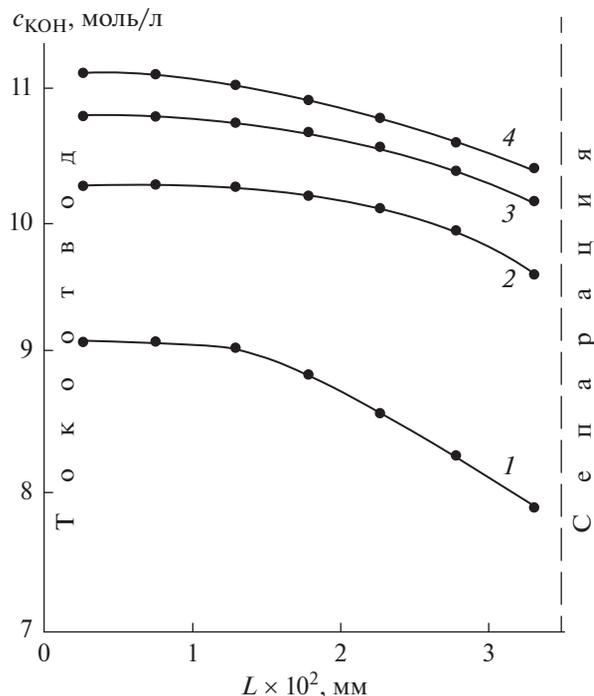


**Рис. 11.** Расчетное распределение содержания металлического цинка по толщине оксидно-цинкового слоя при его катодном восстановлении:  $j_k = 400 \text{ mA/cm}^2$ ;  $k = 1000 \text{ моль/(с см}^3 \text{ ZnO)}$ . Время восстановления, с: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 16; 4 – 28.

В соответствии с распределением тока до внешней поверхности оксидного слоя идет и объемная наработка металлической фазы (рис. 11).

В ходе электрохимического процесса расходование цинката сопровождается высвобождением соответствующего количества ионов гидроксила в зоне токоотвода, где на начальном этапе в основном реализуется электрохимический процесс (рис. 12). Это приводит к усилению реагирования в глубинных зонах остающегося оксида цинка со щелочью с образованием новых порций цинката. Это способствует распространению катодной реакции по объему оксидного слоя. Таким образом, через некоторое время процесс восстановления распространяется по всему объему оксидного слоя, идет выравнивание величин катодных токов, концентраций щелочи и цинката по зонам электрода, способствуя стабилизации электродной поляризации.

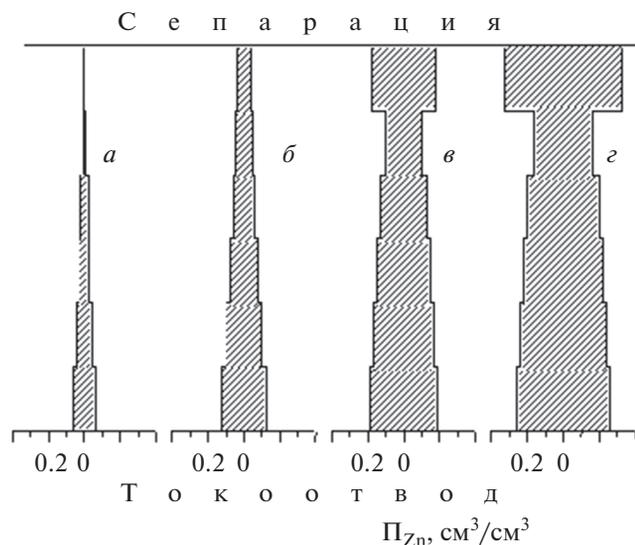
Постепенное накопление металлической фазы в зонах оксидного слоя, выравнивание концентраций щелочи и уменьшение концентрации цинката по мере расходования оксида цинка создают условия для перераспределения тока по глубине электродного вещества. Из-за сохранения повышенной концентрации цинката в поверхностных слоях и большого различия в проводимостях металла и раствора току более выгодно



**Рис. 12.** Расчетное распределение концентрации общей щелочи по толщине оксидно-цинкового слоя при его катодном восстановлении:  $j_k = 400 \text{ mA/cm}^2$ ;  $k = 1000 \text{ моль/(с см}^3 \text{ ZnO)}$ . Время восстановления, с: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 16; 4 – 28.

протекать по металлической фазе. Это вызывает перераспределение тока в поверхностные зоны к сепарации, способствуя переходу реакционного процесса во внешние зоны оксида (на вершинах дендритов цинка) (рис. 13).

Аналогичное явление экспериментально наблюдали авторы исследований, представленных в работах [36, 37], названное ими образованием “скорлупы”. По мнению авторов, уплотнение осадка во фронте его роста связано с доставкой ионов металла из объема электролита, в то время как возможности осаждения металла внутри пористого слоя оказываются уже практически исчерпанными из-за значительного снижения концентрации восстанавливаемых ионов. Однако в случае восстановления оксида цинка из-за незначительного подвода цинкатных ионов через слой гидратцеллюлозного сепаратора такое поверхностное распределение процесса сохраняется только до тех пор, пока в этой зоне остается достаточное количество оксида цинка, служащего источником ионов цинката за счет химического взаимодействия со свободной щелочью. После израсходования основной массы оксида цинка во внешней зоне (рис. 14) скорость гетерогенного химического взаимодействия оксида цинка со щелочью начинает отставать от скорости расходования цинкатных ионов на катодное превраще-

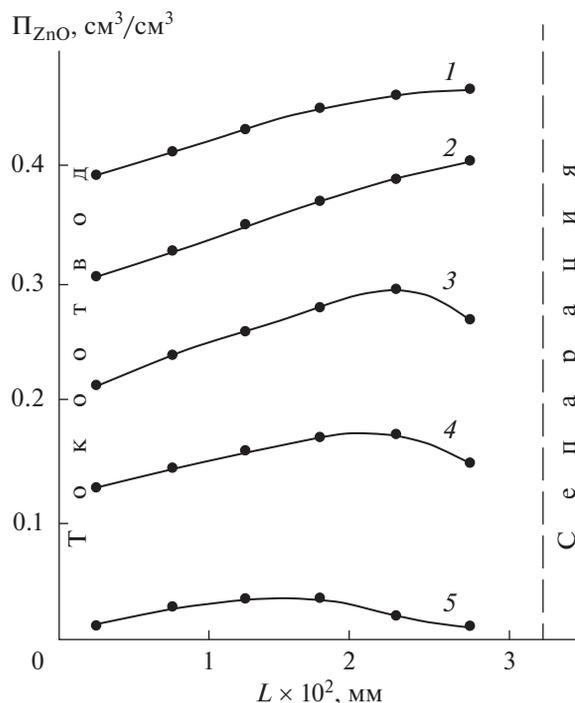


**Рис. 13.** Расчетная кинетика роста дендрита цинка в процессе восстановления слоя оксида цинка:  $j_k = 0.15$  А/см<sup>2</sup>. Исходный электролит: 7 М раствор КОН + 56 г/л Zn<sup>2+</sup>. Время с начала восстановления, с: а – 2; б – 16; в – 28; г – конец восстановления.

ние. Это приводит к росту поляризации фарадеевского процесса в этой зоне. Ток восстановления перераспределяется в глубинные зоны с большим содержанием оксида цинка и соответственно с более высокой концентрацией цинката. Такой характер роста дендрита цинка существенно отличается от закономерностей осаждения дендритного осадка цинка, наблюдаемых авторами работ [33, 38]. При свободном доступе цинкатоных ионов к фронту роста рыхлого осадка и значительном обеднении электролита по цинкату во внутренних зонах осадка осаждение металла практически не происходит на боковых гранях дендритов, а сосредотачивается на их вершинах.

После израсходования 70–80% общего оксида цинка наблюдается значительное снижение скорости подрастворения оксида с соответствующим уменьшением концентрации цинката во всех зонах оксидного слоя и ростом электродной поляризации. Особенно это проявляется после израсходования 85–90% оксида цинка (в зависимости от плотности тока восстановления), когда концентрация цинката в порах активного вещества уменьшается до  $10^{-2}$ – $5 \times 10^{-3}$  М. Одновременно происходит возрастание электродной поляризации до 0.6–0.7 В и выше.

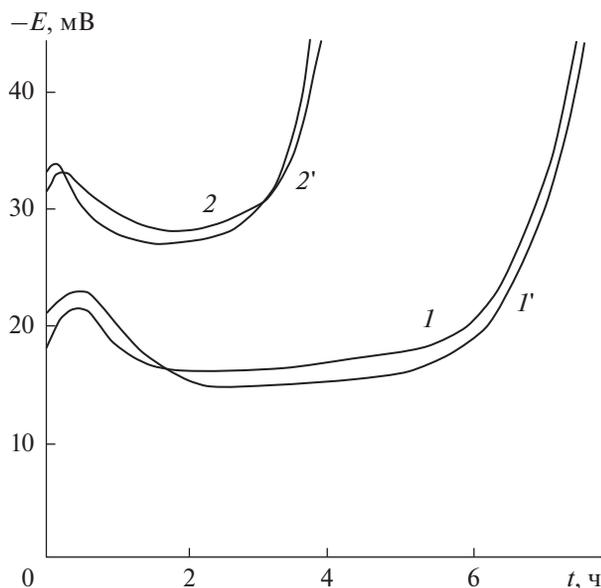
Хорошее совпадение рассчитанных по математической модели и экспериментальных поляризационных зависимостей также подтверждает, что катодное восстановление оксида цинка в концентрированных щелочно-цинкатоных растворах протекает через промежуточное образование растворимого цинкатоного комплекса.



**Рис. 14.** Расчетное распределение содержания оксида цинка по толщине оксидно-цинкового слоя при его катодном восстановлении:  $j_k = 400$  мА/см<sup>2</sup>;  $k = 1000$  моль/(с см<sup>3</sup> ZnO). Время, с: 1 – 2; 2 – 8; 3 – 16; 4 – 24; 5 – 28.

Полученные данные об особенностях восстановления оксида цинка в условиях, максимально приближенных к работе реальных пористых электродов щелочно-цинковых источников тока, позволяют с достаточной точностью описать поведение пористых цинковых электродов при заряде источника тока. Для этого в предложенную модель восстановления слоя оксида цинка необходимо внести ряд изменений и уточнений: указать реальные толщины цинковых электродов и их структурные и фазовые характеристики в разряженном состоянии, плотности зарядного тока, наличие многослойного гидратцеллюлозного сепаратора.

Рассчитанные поляризационные зависимости таких электродов хорошо согласуются с зарядными кривыми порошковых цинковых электродов щелочных аккумуляторов при различных плотностях тока (рис. 15). Следует отметить, что при заряде реального цинкового электрода не наблюдается значительного начального повышения катодной поляризации, как в случае модельного электрода, что связано с наличием в разряженной активной массе отрицательного электрода металлического цинка, всегда остающегося после разряда источника тока. Поляризации пористых цинковых электродов при их заряде, полученные расчетным и экспериментальным путем, состав-



**Рис. 15.** Расчетные и экспериментальные поляризационные кривые катодного восстановления оксидно-цинкового электрода. Исходный электролит: 7 М раствор КОН + ZnОнас. Кривые: 1', 2' – расчетная; 1, 2 – экспериментальная. Плотность зарядного тока, мА/см<sup>2</sup>: 1, 1' – 6; 2, 2' – 15.

ляют несколько десятков милливольт, что связано со значительно большей электрохимически активной поверхностью реального электрода по сравнению с модельным (рис. 1) и низкими плотностями тока, применяемыми для заряда щелочно-цинкового аккумулятора.

Таким образом, предложенная математическая модель катодного процесса на монолитном цинковом электроде, покрытом пористым слоем оксида, подтверждает катодное восстановление оксида цинка по механизму “растворение–осаждение” и позволяет определить константу скорости химической реакции растворения цинка в щелочно-цинкатном электролите. Разработанная математическая модель восстановления оксидно-цинкового слоя в условиях минимального объема щелочного электролита дает возможность с достаточной точностью описать процессы в порошковых цинковых электродах при заряде щелочных аккумуляторов с цинковым электродом, с учетом характеристик реального пористого электрода: его толщины, степени разряженности, пористости, плотности тока, применяемой при заряде, концентрационных изменений в зоне противоиэлектрода.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин, Н.В., Скундин, А.М. *Химические источники тока: Справ.* М.: Изд-во МЭИ, 2003. 740 с. [Korovin, N.V. and Skundin, A.M., *Chemical current sources. Handbook* (in Russian), M.: Izdatelstvo MEI, 2003, 740 p.]
2. Thomas, A. Edison. Reversible galvanic battery. Patent US684204 A (USA.), 1901.
3. James, J. Drumm. Storage battery. Patent US1955115 A (USA), 1934.
4. Архангельская, З.П., Флёров, В.Н., Решетова Г.Н. *Тенденции перспективы развития производства и научных исследований в области никель-цинковых аккумуляторов.* М.: Информэлектро, 1978. 47 с. [Arhangel'skaya, Z.P., Flerov, V.N., and Reshetova, G.N., *Tendencii perspektivy razvitiya proizvodstva i nauchnyh issledovaniy v oblasti nikel'-cinkovyh akkumulyatorov* (in Russian), M.: Informelektro, 1978, 47 p.]
5. AcmePower. URL: <http://acmepower.ru/>
6. Shenzhen BetterPower Battery Co., LTD. <http://en.betterpower.com.cn/>.
7. VARTA Microbattery – Website. <http://www.varta-microbattery.com/en.html>.
8. Бычковский, С.К., Бахаев, С.А., Никифоров, В.И. Воздушно-цинковый элемент большой емкости. Пат. 2349991 (Россия). 2009. [Bychkovskij, S.K., Baharev, S.A., and Nikiforov, V.I., *Vozdushno-cinkovyy element bol'shoj emkosti*, Pat. 2349991 (Russia), 2009.]
9. Шкарупо, С.П. Кислородно-цинковый источник тока. Пат. 128783 (Россия). 2012. [Shkarupo, S.P., *Kislородno-cinkovyy istochnik toka*, Pat. 128783 (Russia), 2012.]
10. Diggle, J.W., Despic, A.R., and Bockris, J.O., The mechanism of the dendritic crystallization of zinc, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 1969, vol. 116, no. 11, p. 1503.
11. Базаров, С.П., Бачаев, А.А., Элькинд, К.М., Флёров, В.Н., Архангельская, З.П., Решетова, Г.Н. *Перераспределение активной массы в цинковых электродах при циклировании никель-цинковых аккумуляторов. Сборник научных трудов по ХИТ ВНИИАИ.* Ленинград: Энергоатомиздат, 1983. С. 68. [Bazarov, S.P., Bachaev, A.A., Elkind, K.M., Flerov, V.N., Arkhangel'skaya, Z.P., and Reshetova, G.N., *Pereraspredelenie aktivnoj massy v cinkovyh elektrodah pri ciklirovani nikel'-cinkovyh akkumulyatorov, Collection of scientific papers on HIT VNIIAI* (in Russian), Leningrad: Energoatomizdat, 1983, 68 p.]
12. Butler, J.N., *Ionic Equilibrium: a mathematical approach*, Reading, MA: Addison-Wesley, 1964, 547 p.
13. Farr, G.P.G. and Hampson, M.A., Evolution of characteristics of exchange reactions. 1. Exchange reactions at a solid zinc electrode in alkaline, *J. Electroanal. Chem.*, 1967, vol. 13, no. 4, p. 433.
14. Dirkse, T.P. and Hampson, N.A., The Zn(II)/Zn exchange reactions in KOH solution. III. Exchange current measurements using the potentiostatic method, *Electrochim. Acta*, 1972, vol. 17, no. 6, p. 1113.
15. Gerischer, H., Kinetik der Entladung einfacher und komplexer Zinc Ionen, *Z. Physik. Chem.*, 1953, Bd 202, p. 302.
16. Witt, Payne H. and Bard, Allen J., The mechanism of the zinc(II)-zinc amalgam electrode reaction in alkaline media as studied by chronocoulometric and voltametric techniques, *J. Electrochem. Soc.*, 1972, vol. 119, no. 12, p. 1665.

17. Ревина, Е.М., Ротинян, А.Л., Шошина, И.А. Поведение активного цинкового электрода в щелочных и цинкатных растворах. *Журн. прикладной химии*. 1973. Т. 46. № 12. С. 2654. [Revina, E.M., Rotinyan, A.L., and Shoshina, I.A., Behavior of an active zinc electrode in alkaline and zincate solutions, *J. Appl. Chem.* (in Russian), 1973, vol. 46, no. 12, p. 2654.]
18. Bockris, J.O.M., Nagy, Z., and Damjanovic, A., On the deposition and dissolution of zinc in alkaline solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1972, vol. 119, no. 3, p. 285.
19. Epelboin, J., Ksouri, M., Wiart, E., and Lejay, R., The mechanism of the zinc electrode reaction in alkali, *Electrochim. Acta*, 1975, vol. 20, no. 8, p. 603.
20. Иоффе, А.Ф. *Полупроводники*. М.—Л.: Академкнига, 1955. 96 с. [Ioffe, A.F., *Poluprovodniki*. (in Russian), М.—L.: Akademkniga, 1955. 96 p.]
21. Hladik, O. and Schwabe, K., Untersuchungen zum nachweise der direkten Reduktion von Zincoxide in der festen Phase, *Electrochim. Acta*, 1970, vol. 15, no. 4, p. 635.
22. Оше, А.И., Багоцкий, В.С. О механизме катодного восстановления фазовых слоев окиси на цинковом электроде. *Журн. физ. химии*. 1961. Т. 35. № 7. С. 1641. [Osche, A.I. and Bagotsky, V.S., On the mechanism of cathodic reduction of oxide phase layers on a zinc electrode, *R J. Phys. Chem. A* (in Russian), 1961, vol. 35, no. 7, p. 1641.]
23. Dirkse, T.P., Composition and properties of saturated solutions of ZnO in KOH, *J. Electrochem. Soc.*, 1959, vol. 106, no. 2, p. 154.
24. Drazic, D. and Nagy, Z., Investigation of direct reduction of zinc oxide alkaline electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 1971, vol. 118, no. 2, p. 255.
25. Landsberg, H., Fürtig, H., and Müller, M., Zum anodischen Verhalten des Zink und Zinkoxid in Natronlange, *Z. Phys. Chem.*, 1961, Bd 216, no. 3/4, p. 199.
26. Кудрявцев, Т.Н., Бек, Р.Ю., Кушевич, И.Ф. К вопросу о причинах местных губчатых образований на катоде в цинкатных электролитах. *Журн. прикладной химии*. 1957. Т. 30. № 7. С. 1093. [Kudryavtsev, T.N., Beck, R.Yu., and Kushevich, I.F., On the causes of local spongy formations at the cathode in zinc electrolytes, *J. Appl. Chem.* (in Russian), 1957, vol. 30, no. 7, p. 1093.]
27. Флёрв, В.Н. Влияние старения на катодный процесс в цинкатных электролитах. *Труды ГПИ им. А.А. Жданова. Химия и химическая технология веществ*. 1961. № 13. Т. 5. С. 56. [Flerov, V.N., The effect of aging on the cathode process in zinc electrolytes. *Proceedings of the State Research Institute named after A.A. Zhdanov. Chemistry and chemical technology of substances* (in Russian), 1961, no. 13, vol. 5, p. 56.]
28. Романов, В.В. Исследование причин образования цинкатной губки при электролизе цинкатных растворов. *Журн. прикладной химии*. 1963. Т. 36. № 5. С. 1057. [Romanov, V.V., Investigation of the causes of zincate sponge formation during the electrolysis of zincate solutions, *J. Appl. Chem.* (in Russian), 1963, vol. 36, no. 5, p. 1057.]
29. Стендер, Р.В., Жолудев, М.Д. Электролиз растворов цинката натрия. *Журн. прикл. химии*. 1959. Т. 32. № 6. С. 1296. [Stender, R.V. and Zholudev, M.D., Electrolysis of sodium zincate solutions, *J. Appl. Chem.* (in Russian), 1959, vol. 32, no. 6, p. 1296.]
30. Элькинд, К.М., Наумов, В.И., Михаленко, М.Г. О механизме катодного выделения цинка из калий-цинкатных электролитов. *Известия вузов СССР. Серия: Химия и хим. технология*. 1977. Т. 20. № 6. С. 870. [Elkind, K.M., Naumov, V.I., and Mikhailenko, M.G., On the mechanism of cathodic isolation of zinc from potassium-zincate electrolytes, *Izvestiya VUZov SSSR. Series: Chemistry and chemical technology* (in Russian), 1977, vol. 20, no. 6, p. 870.]
31. Элькинд, К.М., Михаленко, М.Г., Флёрв, В.Н. Механизм образования катодной губки при осаждении цинка из цинкатных электролитов. *Известия вузов. Серия: Химия и хим. технология*. 1982. Т. 25. № 7. С. 862. [Elkind, K.M., Mikhailenko, M.G., and Flerov, V.N., Mechanism of cathode sponge formation during zinc deposition from zinc electrolytes, *Izvestiya VUZov. Series: Chemistry and Chemical Technology* (in Russian), 1982, vol. 25, no. 7, p. 862.]
32. Москвичёв, А.А., Козина, О.Л., Гунько, Ю.Л., Михаленко, М.Г., Москвичёв, А.Н. Математическое моделирование процесса заряда пористого кадмиевого электрода щелочных источников тока. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 880. [Moskvichev, A.A., Kozina, O.L., Gunko, Yu.L., Mikhailenko, M.G., and Moskvichev, A.N., Mathematical simulation of charging of process for porous cadmium electrode in alkaline batteries, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 825.]
33. Михаленко, М.Г., Флёрв, В.Н. Электрохимическое определение скорости диффузии цинката через гидратцеллюлозную сепарацию. *Электрохимия*. 1972. Т. 8. С. 81. [Mikhailenko, M.G. and Flerov, V.N., Electrochemical determination of the diffusion rate of zincate through hydrate-cellulose separation, *Sov. Electrochem.*, 1972, vol. 8, no. 1, p. 81.]
34. Решетова, Г.Н., Архангельская, З.П. Макрокинетика процессов на цинковом электроде щелочных источников тока. *Сборник работ по ХИТ*. 1975. № 10. С. 268. [Reshetova, G.N. and Arkhangel'skaya, Z.P., Makrokinetika protsessov na zinkovom elektrode alkaline sources of current, *Collection works on HIT* (in Russian), 1975, no. 10, 268 p.]
35. Sunni, W.G. and Bennion, D.N., Transient and failure analyses of the porous zinc electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 1980, vol. 127, p. 2007.
36. Мурашова, И.Б., Помосов, А.В., Тишкина, А.В. Динамическая модель развития дисперсного осадка в гальваностатических условиях. Влияние природы разряжающегося металла на динамику роста дендритов. *Электрохимия*. 1982. Т. 18. С. 449. [Murashova, I.B., Pomosov, A.V., and Tishkina, A.V., Dynamic model of dispersed sediment development under galvanostatic conditions. Influence of the nature of the discharged metal on the dynamics of dendrite growth, *Sov. Electrochem.*, 1982, vol. 18, p. 449.]
37. Ostanina, T.N., Rudoi, V.M., Patrushev, A.V., Darintseva, A.B., and Farlenkov, A.S., Modelling the dynamic growth of copper and Zink dendritic deposits under the galvanostatic electrolysis conditions, *J. Electroanal. Chem.*, 2015, vol. 750, p. 9.
38. Мурашова, И.Б., Помосов, А.В., Эделева, Н.А. Динамическая модель развития дисперсного осадка в гальваностатических условиях. Влияние кислотности электролита на кинетику роста дендритов. *Электрохимия*. 1979. Т. 15. С. 182. [Murashova, I.B., Pomosov, A.V., and Edeleva, N.A., Dynamic model of dispersed sediment development under galvanostatic conditions, Effect of electrolyte acidity on the kinetics of dendrite growth, *Sov. Electrochem.*, 1979, vol. 15, no. 2, p. 182.]

УДК 541.138

## НАНОЧАСТИЦЫ СОЕДИНЕНИЙ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОВ НИКЕЛЯ, КАК СОСТАВЛЯЮЩИЕ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

© 2021 г. В. В. Чернявина<sup>а, \*</sup>, А. Г. Бережная<sup>а</sup>, А. В. Панченко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: vchernyavina@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.06.2020 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Химическим соосаждением получены гексацианоферрат никеля–калия (KNiHCF) и его аналоги (NaKNiHCF) с разным массовым процентным соотношением Na : K. Структурные характеристики солей изучены методами рентгенофазового анализа, энергодисперсионного микроанализа, просвечивающей электронной микроскопии. Электрохимические характеристики композитных электродов с содержанием соли 20 мас. % исследованы методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда–разряда и импедансной спектроскопии. Установлено, что композитные электроды имеют большую удельную емкость ( $C_{уд}$ ) по сравнению с угольным электродом. Внедрение натрия в структуру KNiHCF увеличивает  $C_{уд}$  при высоких скоростях заряда–разряда. Показано, что электроды, содержащие аналог NaKNiHCF с соотношением Na и K 0.92 : 0.24 имеют высокую электронную и ионную проводимость, малое эквивалентное последовательное сопротивление и сопротивление переноса заряда. Его можно использовать в качестве катодного материала в гибридных электрохимических конденсаторах. Простота синтеза исследуемых солей и способа изготовления электродов делает возможным их крупномасштабное применение в электрохимических устройствах накопления энергии.

**Ключевые слова:** электрохимический конденсатор, активированный уголь, сульфат натрия, гексацианоферраты металлов, наночастицы

DOI: 10.31857/S0424857021120033

Разработка крупномасштабных систем накопления электрической энергии остается актуальной задачей в современном мире [1–5]. Для аккумуляции энергии требуются компактные устройства с высоким уровнем безопасности, длительным сроком службы, простотой обслуживания, низкой стоимостью и способностью работать в широком интервале температур. Водно-натриевые батареи, электрохимические конденсаторы с водным натриевым электролитом привлекают внимание в связи с низкой стоимостью и доступностью соединений натрия. По сравнению с органическими водные нейтральные электролиты имеют высокую ионную проводимость, рабочее окно напряжения до 1.5–2.0 В, экологически безопасны, не вызывают коррозию устройства и позволяют проводить сборку в обычных условиях [6, 7]. Применение таких систем может заменить литиево-ионные батареи и свинцово-кислотные аккумуляторы, которые имеют ряд недостатков, таких как низкая пожаробезопасность и мощ-

ность, высокая стоимость и токсичность, а также ограниченная циклическая стабильность.

Гексацианоферраты переходных металлов (МНСФ) используют в качестве катодного материала. Данные соединения имеют открытую и цеолитоподобную структуру, которая составляет кубический каркас и способствует интеркаляции/деинтеркаляции щелочных катионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) [8–10]. Поскольку размер иона натрия большой (0.98 Å), материал должен иметь относительно невысокую плотность и каналы для накопления и диффузии ионов  $\text{Na}^+$  [11, 12]. Повысить удельную емкость и плотность энергии материала можно также за счет увеличения содержания натрия в структуре МНСФ [13, 14].

В связи с этим, целью данной работы являлось получение наночастиц гексацианоферрата(III) никеля–калия и содержащих натрий его аналогов, а также установление влияния внедренного натрия на электрохимические характеристики композитных электродов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гексацианоферрат(III) никеля(II)–калия  $\text{KNi}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ( $\text{KNiHCF}$ ) и другие малорастворимые комплексы получали методом соосаждения при комнатной температуре. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду и соли  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  квалификации “х. ч.” (АО “Вектон” г. Санкт-Петербург). Равные объемы 0.1 М  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$  и 0.05 М  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  добавляли по каплям в 40 мл бидистиллированной воды при интенсивном перемешивании. Полученную суспензию непрерывно перемешивали в течение 2 ч, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали бидистиллированной водой и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Для введения катионов натрия в структуру  $\text{KNiHCF}$  при синтезе использовали не дистиллированную воду, а 0.1, 0.5 и 1 М растворы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . В результате получили три соли состава  $\text{Na}_x\text{K}_y\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z$ , с различным содержанием натрия и калия в структуре соединения.

Для изготовления угольных и композитных электродов использовали активированный уголь марки Norit A. Композитные электроды получали путем смешивания соли, активированного угля, поливинилиденфторида (PVDF), N-метилпирролидона в ультразвуковой ванне в течение 15 мин до образования суспензии. Массовая доля соли в композите изменялась от 5 до 40%. Основная часть измерений проведена на композитных электродах с массовой долей соли 20%. Полученную смесь равномерно распыляли с помощью специальной автоматической напыляющей установки на предварительно зачищенную и обезжиренную этанолом никелевую фольгу. Электроды сушили при 60°C до постоянного веса. Удельная масса активного материала на электроде составляла 7–8 мг/см<sup>2</sup>.

Дифрактограммы полученных соединений  $\text{MHCF}$  регистрировали в интервале углов  $2\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$  на дифрактометре “Дрон-7” (Россия, 2008) с использованием отфильтрованного  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.154056$  нм) при комнатной температуре. Расчет размера частиц  $D$  проводили для характерного отражения 111 по формуле Шеррера [15]:

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM \cos \theta}, \quad (1)$$

где  $D$  – размер частицы [Å],  $K = 0.9$  – константа Шеррера,  $\lambda = 1.5406$  – длина волны [Å],  $FWHM$  – ширина пика на полувысоте [град],  $\theta$  – угол дифракции [град].

Исследование элементного состава образцов выполнено на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU (фирмы Tescan) с системой

энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT (детектор Silicon Drift).

Структуру образцов изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа марки Tescnai G2 Bio Twin (США).

Электрохимические измерения проводили на потенциостате-гальваностате “P-30J” (ООО “Элинс”, Черноголовка, Россия) в стандартной трехэлектродной ячейке в 1 М водном растворе сульфата натрия. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, противозэлектродом служил стеклоуглерод.

По результатам циклической вольтамперометрии рассчитывали удельную емкость по формуле

$$C_{\text{уд}} = \frac{1}{mv(E_{\text{к}} - E_{\text{н}})} \int_{E_{\text{н}}}^{E_{\text{к}}} I(E)dE, \quad (2)$$

где  $m$  – масса электрода,  $v$  – скорость развертки потенциала,  $I(E)$  – ток,  $E_{\text{н}}$  и  $E_{\text{к}}$  – пределы интегрирования на вольт-амперной кривой.

Расчет удельной емкости по гальваностатическому методу заряда–разряда проводили по формуле

$$C_{\text{уд}} = \frac{I\Delta t}{\Delta Em}, \quad (3)$$

где  $I$ ,  $\Delta E$ ,  $\Delta t$  – ток, интервал напряжений и время заряда или разряда соответственно.

Импедансные измерения проводили на импедансметре (ООО “Элинс”, Черноголовка, Россия) в двухэлектродной ячейке с одинаковыми электродами при потенциале 0 В в интервале частот от 10 мГц до 500 кГц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгенограммы для полученных веществ, где наблюдается соответствие наиболее выраженных пиков интенсивности их аналогам, описанными ранее [8, 13]. Синтезированные соединения имеют гранецентрированную кубическую структуру. При внедрении натрия в структуру  $\text{KNiHCF}$  происходит смещение пиков в сторону меньших углов дифракции, что свидетельствует об увеличении параметров кристаллической решетки [8]. Размер наночастиц соединений, рассчитанный по уравнению (1), также увеличивается. В случае  $\text{KNiHCF}$   $D = 22$  нм, а для соединений  $\text{NaKNiHCF}$  (I),  $\text{NaKNiHCF}$  (II),  $\text{NaKNiHCF}$  (III) равен 40, 46 и 45 нм соответственно. Для уточнения химического состава и однородности распределения соответствующих элементов проводили СЭМ-EDX исследование в разных точках поверхности (рис. 2).

Спектры EDX показывают наличие элементов N, O, K, Na, Fe, Ni и подтверждают внедрение натрия в структуру гексацианоферрата ни-

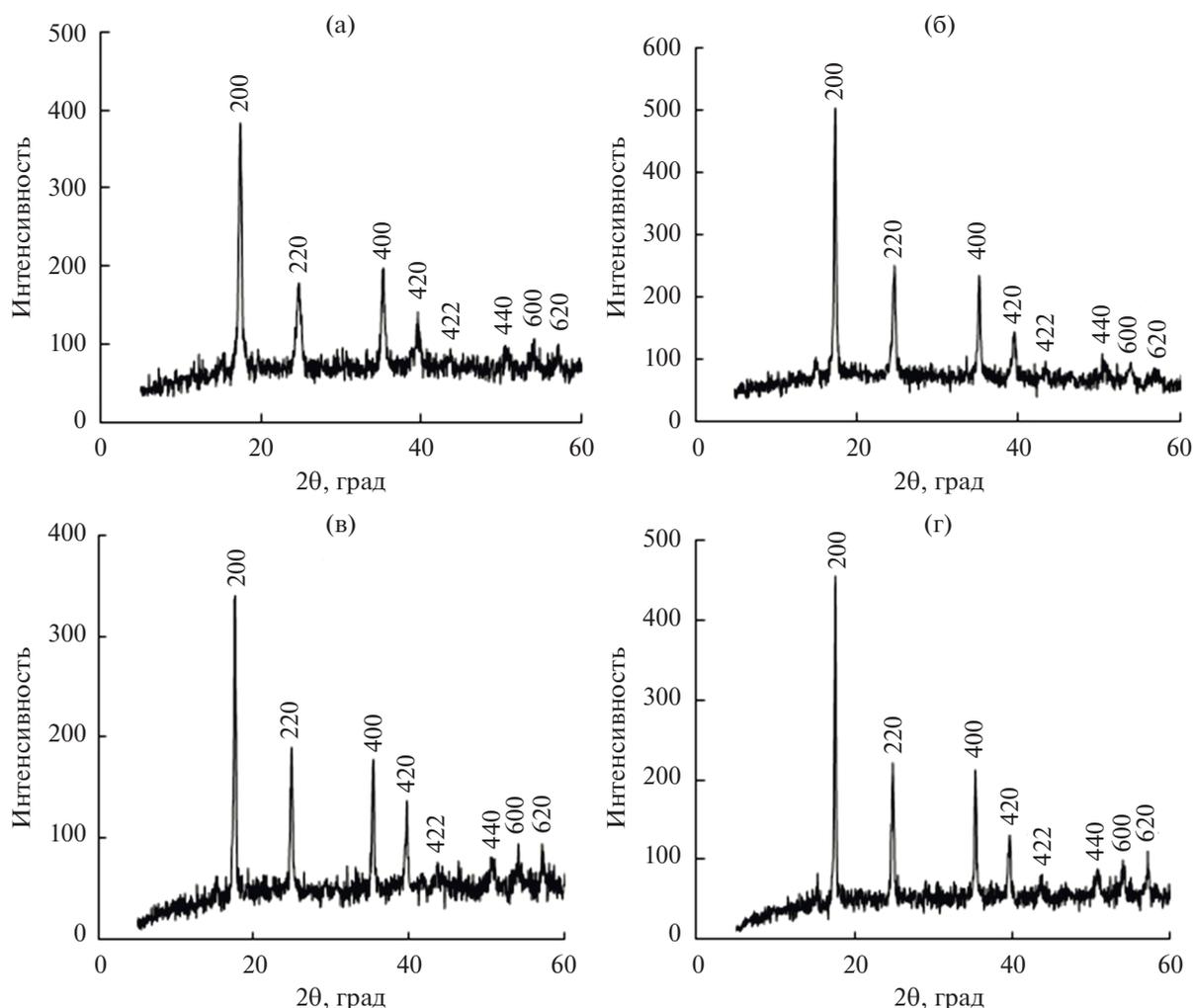


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных соединений KNiHCF(а), NaKNiHCF(I) (б), NaKNiHCF(II) (в), NaKNiHCF(III) (г).

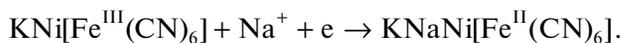
кея (рис. 2б–2г). В среднем процентное соотношение (по массе) Na : К в полученных соединениях составляет 0.09 : 0.22 NaKNiHCF (I), 0.92 : 0.24 NaKNiHCF (II) и 1.07 : 0.15 NaKNiHCF (III). Очевидно, что содержание натрия в структуре материала увеличилось по мере роста концентрации сульфата натрия в процессе синтеза. В дальнейшем в обсуждении результатов данные соединения будут пронумерованы как I, II, III.

ТЕМ-микрофотографии позволяют получить дополнительную информацию о структуре полученных соединений. На рис. 3 показано, что KNiHCF и его аналог II состоят из пористых полидисперсных наночастиц разного размера. Агломерации наночастиц образуют сплошную пористую сеть. Для KNiHCF размер частиц изменяется в пределах от 20 до 45 нм, наибольшая доля 50% приходится на частицы размером 30–35 нм (рис. 3б). При внедрении натрия в структуру KNiHCF размер наночастиц увеличивается. Для соединения II ос-

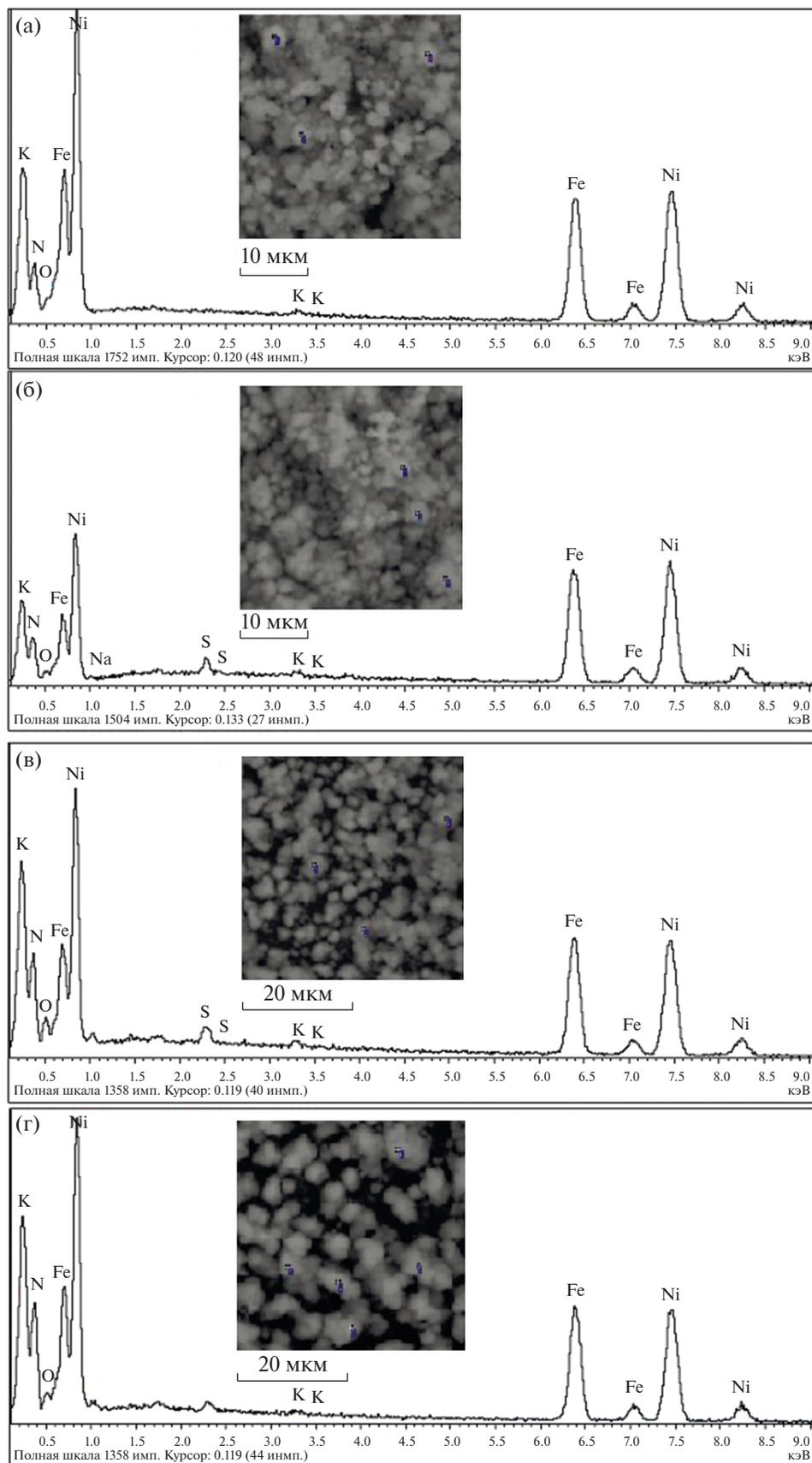
новная доля 70% приходится на наночастицы размером 40–50 нм (рис. 3г).

Возможность использования синтезированного порошка KNiHCF как материала электродов в электрохимическом конденсаторе оценивали с помощью метода циклической вольтамперометрии. На рис. 4 показаны циклические кривые электрода KNiHCF в 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> со скоростью сканирования 2–50 мВ/с.

Обратимые пики связаны с протеканием окислительно-восстановительной реакции Fe<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup>, а также интеркаляцией/деинтеркаляцией ионов Na<sup>+</sup> в материал электрода по механизму [16]:



Катодный пик наблюдается при 0.38 В, а анодный пик при 0.54 В соответственно. Разница потенциалов анодного и катодного пика при всех скоростях развертки составляет 0.14–0.16 В, что



**Рис. 2** СЭМ-микрофотографии и спектры EDX для полученных соединений KNiHCF (а), NaKNiHCF(I) (б) и NaKNiHCF(II) (в), NaKNiHCF(III) (г).

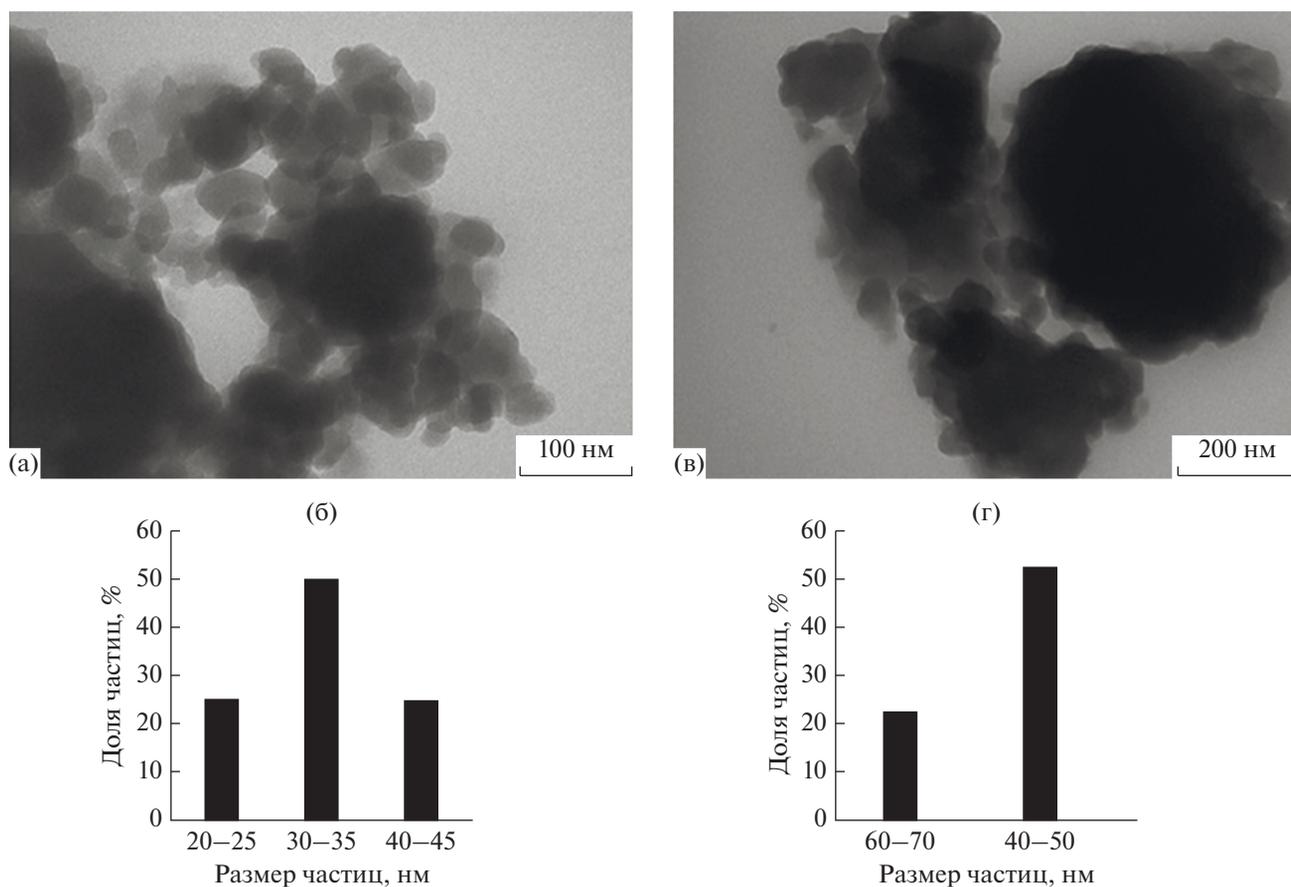


Рис. 3. Электронные микрофотографии и гистограмма распределения НЧ по размерам для KNiHCF (а, б) и II (в, г).

указывает на медленный перенос электронов из одного окислительно-восстановительного центра в другой внутри частиц KNiHCF или на за-

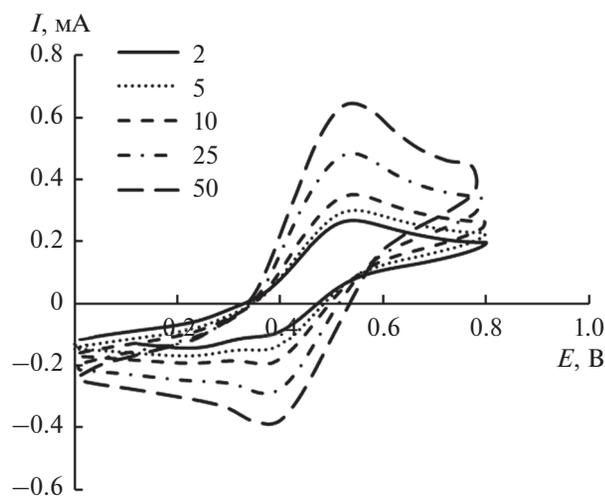


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы, полученные для KNiHCF, в 1 М водном растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при разных скоростях развертки потенциала.

медленный перенос катионов Na<sup>+</sup> между раствором и KNiHCF [17, 18].

Известно, что связь между плотностью тока пиков и квадратом скорости развертки потенциала показывает две электрохимические характеристики, которые могут быть лимитирующими в данных условиях и определять скорость всего электрохимического процесса. Это диффузионная стадия в материале электрода и стадия переноса заряда [11].

В нашем случае электрохимический процесс протекает со смешанным диффузионно-кинетическим контролем. Однако, процесс твердофазной диффузии в результате интеркаляции/деинтеркаляции ионов натрия остается доминирующим для электрохимических процессов в материалах (рис. 5а, 5б) [11, 19].

Исследовано влияние содержания KNiHCF (массовая доля 5, 10, 20, 30 и 40%) в композитном материале на удельные характеристики электродов. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что при скорости развертки 2 мВ/с удельная емкость электрода растет от 68 до 108 Ф/г при увеличении содержания соли от 5 до 20%. Повышение содержания соли в композите до 40%

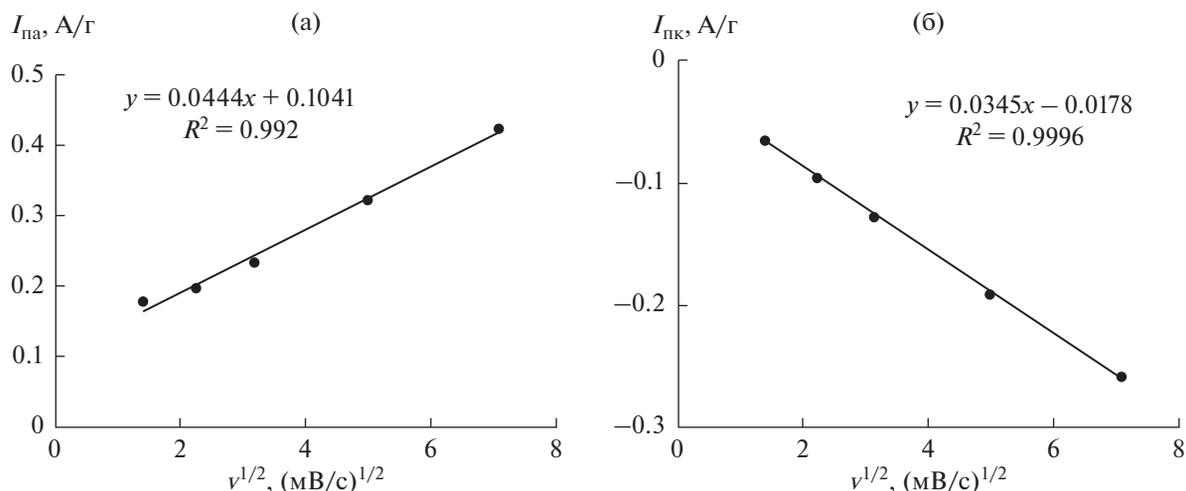


Рис. 5. Зависимости анодного (а) и катодного пика (б) от  $v^{1/2}$ .

не приводит к росту удельной емкости, а при большей массовой доле добавки нарушается форма ЦВА.

Для сравнения электрохимических свойств использовали композитные электроды, содержащие 20% соли. Данный состав позволяет повысить общую емкость за счет протекания фарадеевских процессов (псевдоемкость), не потеряв проводимость и удельную площадь поверхности из-за уменьшения доли активированного угля в материале.

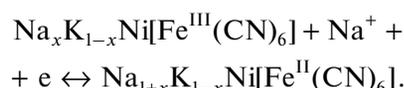
На рис. 6 показаны циклические вольтамперограммы композитных электродов разного состава при  $v = 2$  мВ/с.

Введение катионов натрия в структуру меняет значения потенциалов и токов в катодных и анодных пиках (табл. 1).

Потенциалы анодных и катодных пиков у материалов с разным соотношением  $\text{Na}^+ : \text{K}^+$  отличаются. Практически одинаковые значения  $E_{\text{пк}}$  и  $E_{\text{па}}$  попарно наблюдаются для С/І и С/ІІ, С/КNiHCF и С/ІІІ. Соответственно, разность указанных потенциалов  $\Delta E$  для первой пары материалов составляет 0.14–0.16 В, а для второй – 0.29 В. Меньшее значение  $\Delta E$  свидетельствует о лучшей обратимости окислительно-восстановительного процесса. Материалы С/І и С/ІІ отличаются по соотношению  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  и достаточно близки по размерам частиц, равными 0.09/0.22 и 0.92/0.24; 40 и 46 нм соответственно. Напротив, материалы С/КNiHCF и С/ІІІ весьма разнятся по химическому составу и размеру, составляющему 22 и 45 нм. Более существенное влияние на  $I_{\text{пк}}$  и  $I_{\text{па}}$  оказывает материал с соотношением катионов натрия и калия, равным 0.92/0.24. Электродные материалы с другим соотношением  $\text{Na}^+ : \text{K}^+$  или при отсутствии натрия в соли характеризуются

меньшими значениями тока в пиках. Следовательно, внедрение в структуру соли достаточно большого количества натрия не ведет к улучшению электрохимических свойств электродного материала и росту обратимости процесса.

Окислительно-восстановительный процесс с интеркаляцией/деинтеркаляцией катионов натрия из раствора для материалов с разным соотношением катионов натрия и калия можно описать схемой:



Соотношение Na и K 0.92/0.24 в структуре соединения ІІ является оптимальным и дает максимальное значение  $C_{\text{уд}}$ . Удельная емкость компо-

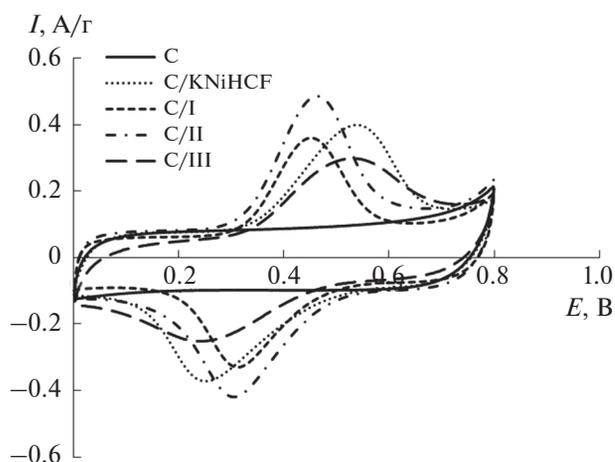


Рис. 6. Циклические вольтамперные кривые углеродного и композитных электродов с содержанием 20% солей при  $v = 2$  мВ/с.

**Таблица 1.** Зависимость потенциала  $E$  и тока  $I$  анодного и катодного пика от состава композитных электродов при  $v = 2$  мВ/с

	C/KNiHCF	C/I	C/II	C/III
$E_{\text{пк}}, \text{В}$	0.251	0.312	0.306	0.238
$-I_{\text{к}}, \text{А/г}$	0.373	0.330	0.420	0.253
$E_{\text{па}}, \text{В}$	0.539	0.452	0.463	0.531
$I_{\text{па}}, \text{А/г}$	0.400	0.358	0.486	0.299

**Таблица 2.** Изменение удельной емкости  $C_{\text{уд}}$  угольного и композитных электродов, содержащих 20% соли при увеличении скорости развертки

Материал электрода	Удельная емкость $C_{\text{уд}}$ (Ф/г) при скорости развертки потенциала $v$ , мВ/с			
	2	5	10	25
C	44	44	43	35
C/KNiHCF	108	78	79	35
C/I	90	83	65	59
C/II	125	100	85	68
C/III	86	76	70	51

зитного электрода по сравнению с угольным электродом при  $v = 2$  мВ/с увеличивается почти в 3 раза, а при скорости 25 мВ/с – в 2 раза (табл. 2).

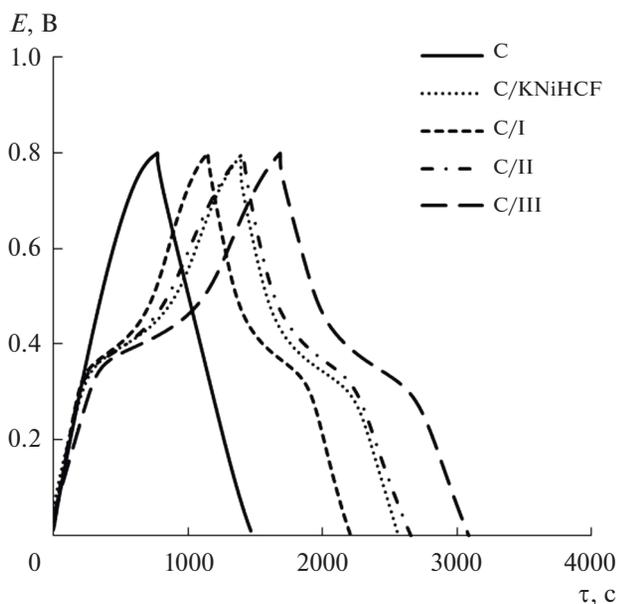
При скоростях развертки 2–10 мВ/с материалы C/KNiHCF, C/I и C/III имеют близкие значения  $C_{\text{уд}}$ , а при скорости развертки  $v = 25$  мВ/с характеристики материалов, содержащих натрия, выше. Это согласуется с большим размером частиц и пористостью данных материалов.

Введение натрия в структуру способствует протеканию фарадеевских процессов во всем объеме материала, а также снижает диффузионные ограничения, связанные с замедленным переносом катионов  $\text{Na}^+$  в порах.

Материал C/I с минимальным содержанием катионов натрия в структуре, несмотря на улучшение обратимости окислительно-восстановительного процесса, имеет меньшее значение  $C_{\text{уд}}$  по сравнению с C/KNiHCF и C/II. При большем соотношении Na : K в материале C/III и равном 1.07/0.15 возможно возникают диффузионные ограничения в объеме материала,  $C_{\text{уд}}$  уменьшается по сравнению с C/II при всех скоростях развертки потенциала (табл. 2).

На рис. 7 показаны гальваностатические кривые заряда–разряда для угольного и композитных электродов при  $I_{\text{уд}} = 0.05$  А/г. Форма кривых для угольного и композитных электродов отличается. В случае угольного электрода происходит только зарядение двойного электрического слоя. Для композитных электродов наблюдается ярко выраженное потенциальное плато, соответствующее интеркаляции/деинтеркаляции катионов  $\text{Na}^+$ , а симметричные формы подтверждают высокую электрохимическую обратимость [12, 20].

В случае всех композитных электродов наблюдается увеличение  $C_{\text{уд}}$  по сравнению с угольным электродом. При  $I_{\text{уд}} = 0.05$  А/г удельная емкость угольного электрода  $C_{\text{уд}}$  равна 59 Ф/г, для композитных электродов она имеет близкое значение и составляет 95–100 Ф/г. С ростом тока  $I_{\text{уд}} \geq 0.3$  А/г значение  $C_{\text{уд}}$  уменьшается для всех композитных

**Рис. 7.** Заряд–разрядные кривые для угольного и композитных электродов при  $I_{\text{уд}} = 0.05$  А/г.

электродов на 23–24%, возникают диффузионные затруднения в материале электрода.

По гальваностатическим кривым определили скачок и падение потенциала  $\Delta E$  при заряде и разряде соответственно. Они имеют практически одинаковые значения и представлены в табл. 3.

Результаты, представленные в табл. 3, показывают, что с ростом тока заряда–разряда падение потенциала увеличивается для всех электродов. Наименьшее  $\Delta E$  наблюдается для С/І и С/ІІ, что согласуется с результатами, полученными методом циклической вольтамперометрии.

На рис. 8 показаны диаграммы Найквиста для композитных электродов с разными материалами, в которых полукруг и скачок появляются в области высоких и низких частот соответственно.

Пересечение реальной оси и графиков Найквиста представляет собой эквивалентное последовательное сопротивление  $R_1$ , которое включает сопротивление электролита, сопротивление подложки и контактное сопротивление на границе раздела материал/токоподвод [21]. Для угольного электрода и композита С/KNiHCF оно составляет  $R_1 = 33.1–36.0$  Ом и немного уменьшается  $R_1 = 27.0–29.9$  Ом для материалов, содержащих в структуре ионы  $Na^+$ .

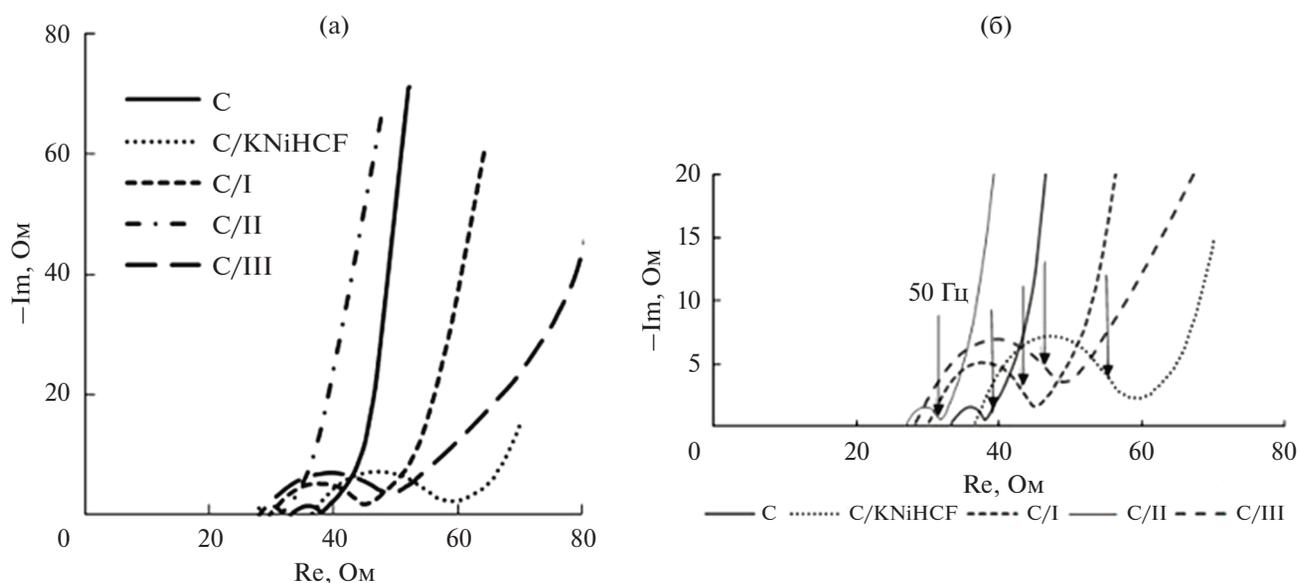
Диаметр полукруга соответствует сопротивлению переноса заряда  $R_2$  на границе раздела электрод/раствор.

Для угольного и композитного С/ІІ электродов  $R_2$  составляет 4.8 и 4.6 Ом. В случае композитных электродов С/KNiHCF, С/ІІІ, С/І сопротивление переноса заряда  $R_2 = 20.3–23.3$  Ом. Увели-

**Таблица 3.** Падение напряжения  $\Delta E$ , мВ для композитных электродов, рассчитанное по результатам гальваностатических исследований при токах заряда–разряда 0.1 А/г и 0.2 А/г

Материал электрода	$\Delta E$ , мВ (при $I_{3/p} = 0.1$ А/г)	$\Delta E$ , мВ (при $I_{3/p} = 0.2$ А/г)
С	41	80
С/KNiHCF	50	99
С/І	19	37
С/ІІ	25	49
С/ІІІ	50	98

чение сопротивления может быть связано как с уменьшением эффективной площади контакта электролита с материалом электрода, так и с меньшей электрохимической доступностью этой поверхности вследствие большего объема, приходящегося на узкие длинные поры. Наклонную линию в области низких частот можно описать обобщенным разомкнутым ограниченным импедансом Варбурга, в области средних частот соответствующим диффузии ионов в порах (рис. 8а, 8б). При низких частотах (больших временах заряжения) определяющую роль играет зарядение емкости двойного слоя с зарядением по всей длине поры. При переходе к низким частотам угол увеличивается, приближаясь к  $90^\circ$ , что свидетельствует о хорошем емкостном поведении при достаточно быстрых процессах. Характерное время начала емкостного поведения соответствует 0.1 с (10 Гц), что для распределенных электродов электрохимических конденсаторов является очень хо-



**Рис. 8.** Диаграммы Найквиста для композитных электродов, содержащих 20% соли (а) и высокочастотная область диаграммы (б).

рошим результатом. Разные емкости в высокочастотной области, до проникновения заряда в узкие поры, могут обуславливаться как неодинаковым распределением пор по размерам, так и разной эффективной площадью поверхности. Доступность электролита в поры большего размера выше.

Композитный электрод С/П с наименьшим сопротивлением и высокой скоростью диффузии ионов имеет наилучшую проводимость по сравнению с другими материалами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе методом химического осаждения синтезированы наночастицы гексацианоферрата никеля—калия и его аналогов, содержащих катионы натрия в структуре. Показано, что введение катионов натрия в структуру гексацианоферрата никеля—натрия приводит к увеличению размера наночастиц.

Исследованы электрохимические свойства композитных электродов, содержащих 20% соли. Установлена возможность интеркаляции—деинтеркаляции катионов натрия в структуру KNiHCF в водном растворе сульфата натрия. Процесс твердофазной диффузии в результате интеркаляции/деинтеркаляции ионов натрия является доминирующим для электрохимических процессов в KNiHCF. Удельная емкость материалов, содержащих соединения KNiHCF и его аналогов I, II, III, увеличивается по сравнению с угольным электродом в 2—3 раза в зависимости от скорости развертки потенциала. Введение катиона натрия в структуру KNiHCF приводит к увеличению  $C_{уд}$  при высоких скоростях развертки. Композитные электроды, содержащие 20% аналога гексацианоферрата никеля—калия с процентным соотношением (по массе) Na : K 0.92 : 0.24 имеют высокие удельные характеристики по результатам всех электрохимических исследований. Оптимальная пористая структура данного материала обеспечивает высокую электронную и ионную проводимость по сравнению с другими электродами. Это позволяет использовать композит С/П как катодный материал для гибридных электрохимических конденсаторов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят центры коллективного пользования научным оборудованием “Центр исследований минерального сырья и состояния окружающей среды” и “Современная микроскопия” Южного федерального университета за проведение исследований структуры и элементного состава образцов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ (тема № 13.3005.2017/4.6).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Han, P., Yue, Y., Zhang, L., Xu, H., Liu, Z., Zhang, K., Zhang, C., Dong, S., Ma, W., and Cui, G., Nitrogen-doping of chemically reduced mesocarbon microbead oxide for the improved performance of lithium ion batteries, *Carbon*, 2012, vol. 50, p. 1355.
- Wang, Y., Yu, X., Xu, S., Bai, J., Xiao, R., Hu, Y.-S., Li, H., Yang, X.-Q., Chen, L., and Huang, X., A zero-strain layered metal oxide as the negative electrode for long-life sodium-ion batteries, *Nat. Commun.*, 2013, vol. 4, p. 2365.
- Соляникова, А.С., Чайка, М.Ю., Боряк, А.В., Кравченко, Т.А., Глотов, А.В., Пономаренко, И.В., Кирик, С.Д. Композитные электроды электрохимических конденсаторов на основе углеродных материалов различной структуры. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 470. [Solyanikova, A.S., Chayka, M.Yu., Boryak, A.V., Kravchenko, T.A., Glotov, A.V., Ponomarenko, I.V., and Kirik, S.D., Composite electrodes of electrochemical capacitors based on carbon materials with different structure, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 419.]
- Рычагов, А.Ю., Вольфкович, Ю.М., Воротынцев, М.А., Квачева, Л.Д., Конев, Д.В., Крестинин, А.В., Кряжев, Ю.Г., Кузнецов, В.Л., Кукушкина, Ю.А., Мухин, В.М., Соколов, В.В., Червонобродов, С.П. Перспективные электродные материалы для суперконденсаторов. *Электрохим. энергетика*. 2012. № 4. С. 167. [Rychagov, A.Yu., Volfkovich, Yu.M., Vorotyntsev, M. A., Kvacheva, L.D., Konev, D.V., Krestinin, N.V., Kryazhev, Yu.G., Kuznetsov, V.L., Kukushkina, Yu.A., Mukhin, V.M., Sokolov, V.V., and Chernobrodov, S.P., Prospective Electrode Materials for Supercapacitors, *J. Electrochem. Energetics* (in Russian), 2012, no. 4, p. 167.]
- Ярославцев, А.Б., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Натрий-ионные аккумуляторы. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 131. [Skundin, A.M., Kulova, T.L., and Yaroslavtsev, A.B., Sodium-Ion Batteries, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 113.]
- Атаманюк, И.Н., Вервикишко, Д.Е., Григоренко, А.В., Саметов, А.А., Школьников, Е.И., Янилкин, И.В. Влияние технологических особенностей изготовления электродов на электрохимические характеристики суперконденсаторов с водным электролитом. *Электрохим. энергетика*. 2014. № 1. С. 3. [Atamanyuk, I.N., Vervikishko, D.E., Grigorenko, A.V., Sametov, A.A., Shkolnikov, E.I., and Yanilkin, I.V., Study of the influence of the electrodes production technological features on the electrochemical characteristics of super-capacitor with the aqueous electrolyte, *J. Electrochem. Energetics* (in Russian), 2014, no. 1, p. 3.]

7. Tsay, K.-C., Zhang, L., and Zhang, J., Effects of electrode layer composition/thickness and electrolyte concentration on both specific capacitance and energy density of supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 60, p. 428.
8. Lu, Y., Wang, L., Cheng, J., and Goodenough, J.B., Prussian blue: A new framework of electrode materials for sodium batteries, *Chem. Commun*, 2012, vol. 48, p. 6544.
9. Colin, D.W., Sandeep, V.P., Matthew, T.M., Robert, A.H., and Cui, Y., The effect of insertion species on nanostructured open framework hexacyanoferrate battery electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, p. 98.
10. Sun, H., Sun, H., Wang, W., Jiao, H., and Jiao, S.,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ : a cathode material for sodium-ion batteries, *Royal Soc. Chem.*, 2014, vol. 4, p. 42991.
11. Jia, Z., Wangab, J., and Wang, Y., Electrochemical sodium storage of copper hexacyanoferrate with a well-defined open framework for sodium-ion batteries, *RSC Advances*, 2014, vol. 4, p. 22768.
12. Wessells, C.D., Huggins, R.A., and Cui, Y., Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power, *Nature Commun.*, 2011, vol. 2, no. 550.
13. You, Y., Yu, X.-Q., Yin, Y.-X., Nam, K.-W., and Guo, Y.-G., Sodium iron hexacyanoferrate with high Na content as a Na-rich cathode material for Na-ion batteries, *Nano Research*, 2015, vol. 8, p. 117.
14. Okubo, M., Asakura, D., Mizuno, Y., Kim, J.D., Mizokawa, T., Kudo, T., and Honma, I., Switching redox-active sites by valence tautomerism in Prussian blue analogues  $\text{A}_x\text{Mn}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (A: K, Rb): robust frameworks for reversible Li storage, *J. Phys. Chem. Lett*, 2010, vol. 1, p. 2063.
15. Pabst, W. and Gregorová, E., *Characterization of Particles and Particle Systems*, ICT Prague, 2007. 122 p.
16. Kim, H., Hong, J., Park, K.Y., Kim, H., Kim, S.W., and Kang, K., Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, no. 23, p. 11788.
17. You, Y., Wu, X.L., Yin, Y.X., and Guo, Y.G., High-quality Prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries, *J. Energy and Environmental Science*, 2014, vol. 7, no. 5, p. 1643.
18. Wu, X., Deng, W., Qian, J., Cao, Y., Ai, X., and Yang, H., Single-Crystal  $\text{FeFe}(\text{CN})_6$  Nanoparticles: A High Capacity and High Rate Cathode for Na-Ion Batteries, *J. Mater. Chem.*, 2013, vol. 1, no. 35, p. 10130.
19. Lu, K., Song, B., Gao, X., Dai, H., Zhang, J., and Ma, H., High-energy cobalt hexacyanoferrate and carbon micro-spheres aqueous sodium-ion capacitors, *J. Power Sources*, 2016, vol. 303, p. 347.
20. Yun, J., Pfisterer, J., and Bandarenka, A.S., How simple are the models of Na intercalation in aqueous media? *Energy Environ. Sci*, 2016, vol. 9, p. 955.
21. Xu, K., Huang, X., Liu, Q., Zou, R., Li, W., Liu, X., Li, S., Yang, J., and Hu, J., Understanding the effect of polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on enhancing the supercapacitor performance of  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  electrodes, *J. Mater. Chem.*, 2014, vol. 2, p. 16731.

## QUINOLINE CARBONITRILES AS NOVEL INHIBITORS FOR N80 STEEL CORROSION IN OIL-WELL ACIDIZING: EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL INSIGHTS

© 2022 г. Mohammad Salman<sup>a</sup>, Vandana Srivastava<sup>a, \*</sup>, M.A. Quraishi<sup>b</sup>, Dheeraj Singh Chauhan<sup>c, \*\*</sup>, K.R. Ansari<sup>b</sup>, and Jiyaul Haque<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Banaras Hindu University, Varanasi, 221005 India

<sup>b</sup>Interdisciplinary Research Center for Advanced Materials, King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dhahran, 31261 Saudi Arabia

<sup>c</sup>Modern National Chemicals, Second Industrial City, Dammam, 31421 Saudi Arabia

\*e-mail: vsrivastava.apc@itbhu.ac.in

\*\*e-mail: dheeraj.chauhan.rs.apc@itbhu.ac.in

Received February 17, 2020; revised June 5, 2020; accepted June 29, 2020

**Abstract**—Three quinoline derivatives as corrosion inhibitors for N80 steel 15% HCl solutions. Influence of the –H, –OCH<sub>3</sub> groups and the introduction of  $\pi$  bonding are reported in the present report. Experimental studies were performed using gravimetric tests, electroanalytical methods, and surface analysis. The cinnamaldehyde derivative displayed the maximum inhibition efficiency of 95% at 300 mg L<sup>-1</sup>, followed by the –OCH<sub>3</sub> and the –H derivatives. The inhibitor adsorption on the metal surface obeyed the Langmuir isotherm with a mixed mode of physical and chemical adsorption. Impedance measurements revealed an increase in the charge transfer resistance with the addition of increasing inhibitor dosage, which supported the inhibitor adsorption. Frequency modulations displayed a lowering in the corrosion current density upon the addition of the corrosion inhibitors. Polarization studies revealed that all the three inhibitors showed a mixed-type inhibition behavior with cathodic prevalence. SEM and FTIR of the inhibitor-adsorbed steel surface affirmed the adsorption of inhibitor and improvement in the surface smoothness of the N80 steel. The pK<sub>a</sub> analysis revealed that all the three inhibitors undergo protonation at the pyridine Nitrogen at the experimental pH. The DFT studies showed that the protonated form of the inhibitors is more active compared to the neutral form.

**Keywords:** oil-well acidizing, corrosion inhibitor, quinolines, impedance spectroscopy, pK<sub>a</sub> analysis

**DOI:** 10.31857/S0424857022010108

### CONCLUSIONS

Three quinoline derivatives, namely AHQ-1, AHQ-2, and AHQ-3, were synthesized following a simple microwave irradiation method and characterized using spectroscopic methods. The inhibition performance of the three molecules was studied on the N80 steel in 15% HCl following gravimetric measurements, electrochemical studies, and surface analysis. The major conclusions are as follows:

(1) The inhibition efficiency increased with temperature and attained 97% at a concentration as low as 300 mg L<sup>-1</sup>. The inhibition efficiency followed the trend AHQ-3 > AHQ-2 > AHQ-1.

(2) The inhibitor adsorption followed the Langmuir isotherm and showed a high value of the  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  supporting chemical adsorption. The inhibition effi-

ciency increased with an increase in the temperature, supporting the strong adsorption of the three inhibitors.

(3) The EIS studies showed that the inhibitors acted by adsorbing on the steel surface, and the charge transfer resistance increased with an increase in the added concentrations of the inhibitors.

(4) Polarization measurements showed that the inhibitors showed mixed type adsorption with a cathodic prevalence, and the adsorption of the inhibitors on the metal did not alter the mechanism of corrosion.

(5) Surface analysis using the SEM measurements showed that the inhibitors exhibited improved surface smoothness of the steel surface in their presence. FTIR measurements showed the existence of the characteristic functional groups of the inhibitors on the metallic surface and the formation of a protective inhibitor film.

(6) The  $pK_a$  analysis showed that the inhibitor molecules show a strong tendency of protonation at the pyridine nitrogen atom at the experimental pH range. The DFT based quantum chemical parameters supported the above observations and supported that the trend in the inhibition efficiency for in the order AHQ-3 > AHQ-2 > AHQ-1. Monte Carlo simulations revealed higher adsorption energy in the protonated

AHQ-3 compared to the neutral molecule supporting the primary action of the inhibitor in the protonated state.

This is an excerpt of the article “Quinoline Carbonitriles as Novel Inhibitors for N80 Steel Corrosion in Oil-Well Acidizing: Experimental and Computational Insights.” Full text of the paper is published in Russian Journal of Electrochemistry, 2021, vol. 57, p. 228.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. А. А. Конарев\*

Федеральное государственное унитарное предприятие “Государственный научный центр “НИОПИК”,  
ул. Большая Садовая, 1, корп. 4, Москва, ГСП-5, 123995 Россия

\*e-mail: konarev.niopik@gmail.com

Поступила в редакцию 01.11.2020 г.

После доработки 25.05.2021 г.

Принята к публикации 25.05.2021 г.

Исследован препаративный электросинтез *m*-аминосulьфоkислоты бензола (метаниловой кислоты) из *m*-нитросульфокислоты бензола в гальваностатическом режиме на никелевом катоде в аммиачном буферном растворе. Определены технологические параметры электросинтеза метаниловой кислоты на укрупненной лабораторной установке в аммиачном буферном растворе (0.4 М NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH) с pH 7.5, обеспечивающие выход продукта по веществу 93.8–94.0%, выход по току 54.5–60.2%, выход по выделению метаниловой кислоты из раствора 78.0–80.0%, энергоемкость процесса 10.2–11.3 кВт ч/кг и удельную производительность электролизера 0.36–0.40 кг/(м<sup>2</sup> ч) при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup> и температуре 55–60°C.

**Ключевые слова:** *m*-нитросульфокислота бензола, метаниловая кислота, вольтамперометрия, препаративный электросинтез

**DOI:** 10.31857/S042485702201008X

### ВВЕДЕНИЕ

*m*-Аминосulьфоkислота бензола (*m*-АСКБ) используется в производстве азокрасителей [1]. Исходным продуктом для промышленного синтеза *m*-АСКБ является нитробензол, который сульфировать олеумом, а полученная соответствующая *m*-нитросульфокислота бензола (*m*-НСКБ) подвергается нейтрализации молотым мелом в присутствии карбоната натрия, а затем восстанавливается в виде натриевой соли с концентрацией 140–180 г/л чугуной стружкой в аммиачно-щелочном растворе при температуре кипения [2]. После восстановления реакцию массу нейтрализуют кальцинированной содой до pH 7.5–8.0, фильтруют и упаривают до концентрации *m*-АСКБ 225–250 г/л. Выделение целевого продукта осуществляют подкислением раствора, содержащего *m*-АСКБ, концентрированной серной кислотой до pH 1.5–2.0. Общий выход *m*-АСКБ по стадиям восстановления и выделения продукта из раствора составляет 76.0%. Недостатком химического способа получения *m*-АСКБ является многостадийность и трудоемкость процесса, большое количество твердых отходов в виде не утилизируемого железного шлама, невысокая чистота целевого продукта.

Для усовершенствования и упрощения стадии восстановления ароматических нитросульфокислот ведутся работы в двух направлениях: исполь-

зование методов каталитического гидрирования и электрохимического восстановления. В патентной литературе [3] описан способ получения ароматических аминсульфокислот каталитическим гидрированием щелочных солей соответствующих ароматических нитросульфокислот в воде или водно-спиртовом растворе при температуре 50–100°C и повышенном давлении, предпочтительно 50–200 ат. В качестве катализатора гидрирования применяют сульфиды вольфрама и молибдена, нанесенные на инертный носитель – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При гидрировании этим способом натриевой соли *m*-НСКБ выход *m*-АСКБ составляет 94%. Кроме того, в качестве катализатора для восстановления *m*-НСКБ (Na-соль) могут быть использованы сульфиды платины, палладия и рутения [4]. В патенте [5] *m*-АСКБ получают каталитическим восстановлением *m*-НСКБ на скелетном никелевом катализаторе с выходом 85%.

Данные по электрохимическому восстановлению *m*-НСКБ немногочисленны и не дают полного представления об оптимальных условиях проведения процесса с целью достижения высоких выходов конечных продуктов по веществу и по току. В работе [6] исследован процесс электросинтеза метаниловой кислоты на медном катоде в кислой среде. Однако, как отмечается в работе [7], препаративный электросинтез изомерной смеси 1,6- и 1,7-нафталинаминосulьфоkислот (Клеве-кислот) из соответствующих нитросуль-

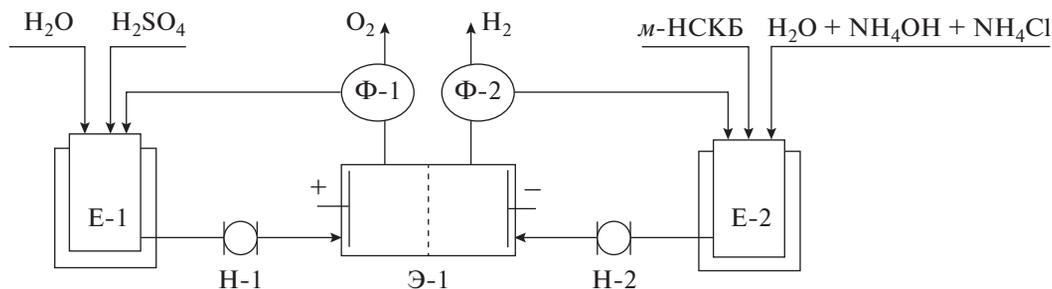


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема электросинтеза *m*-АСКБ.

фокусировка нафталина успешно осуществляется в аммиачно-буферной среде на катоде из никеля или из нержавеющей стали с выходом по току 88–93% и по току 58–60%. Поэтому настоящее исследование посвящено разработке препаративного электросинтеза *m*-АСКБ из соответствующего нитросоединения в аммиачно-буферных растворах, результаты которого могут быть использованы в промышленном масштабе.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Циклические вольт-амперные кривые на стеклоуглероде (СУ) марки СУ-2000 регистрировали с помощью полярографа ПУ-1 в дифференциальном режиме. Применявшийся в работе стационарный электрод представлял собой торец стеклоуглеродного стержня диаметром 2 мм [8].

Ячейка представляла собой конический стеклянный сосуд объемом 20 см<sup>3</sup> с термостатируемой рубашкой. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент, относительно которого и приведены значения потенциалов. В качестве вспомогательного электрода использовали также насыщенный каломельный полуэлемент.

Для получения воспроизводимых результатов СУ шлифовали наждачной бумагой № 0, полировали до зеркального блеска фетром, пропитанным глицерином с порошком оксида алюминия. После промывки дистиллированной водой электрод выдерживали в концентрированной серной кислоте и снова тщательно промывали. Непосредственно перед записью каждой циклической вольт-амперной кривой электрод промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. Электролит, в который погружали электрод, продували инертным газом в течение 3–4 мин для удаления растворенного кислорода.

Фоновыми электролитами служили растворы NaOH с концентрацией 0.1–1.0 М и аммиачно-буферные растворы с pH 7.5, а также растворы хлорида аммония с концентрацией 0.1–0.4 М.

Электросинтез метаниловой кислоты в гальваностатическом режиме проводили в лабораторном электролизере, выполненном из стекла, с разделением катодного и анодного пространств катионообменной мембраной МК-40. Термостатируемая с помощью рубашки ячейка имела шлифованную крышку, в которой предусмотрены штупера для термометра, отбора проб, отвода газов из катодного и анодного пространств, а также для токоподводов к электродам.

В анодное пространство помещали змеевик для охлаждения анолита. Для электролиза применяли катод из никеля марки НЗ в виде перфорированного цилиндра с площадью поверхности 0.30 дм<sup>2</sup>. Анодом служила платиновая пластинка. Рабочий объем электролизера составлял 60–80 см<sup>3</sup>. Необходимую температуру католита поддерживали с помощью термостата У-15. Перемешивание электролита осуществляли магнитной мешалкой ММ-3М.

Для масштабирования и уточнения условий электросинтеза *m*-АСКБ электролиз в гальваностатическом режиме проводили на укрупненной лабораторной установке, состоящей из электролизера, позиция Э-1, промежуточных стеклянных емкостей с рубашкой для анолита, позиция Е-1 и католита, позиция Е-2, двух шестеренчатых насосов, позиции Н-1 и Н-2, фазоразделителей, позиции Ф-1 и Ф-2, выпрямителя тока, амперметра, вольтметра и трубопроводов с арматурой (рис. 1).

Лабораторный электролизер, позиция Э-1, представлял собой двухкамерный аппарат фильтр-прессной конструкции с разделением анодного и катодного пространств катионообменной мембраной МК-40. Катод применяли в виде перфорированной пластины из никеля марки НЗ с рабочей поверхностью 1.0 дм<sup>2</sup>, анодом служила пластина из свинцово-серебряного сплава (~1.0% Ag) с такой же поверхностью. Анолитом использовали 10%-ный раствор серной кислоты. Подачу и циркуляцию анолита и католита через соответствующие электродные камеры электролизера осуществляли шестеренчатыми

насосами, позиции Н-1 и Н-2, производительностью 150–180 л/ч из промежуточных стеклянных термостатируемых емкостей, позиции Е-1 и Е-2 соответственно. Объем католита составлял 250–300 см<sup>3</sup>, а объем анолита – 150–200 см<sup>3</sup>. Образующиеся в ходе электролиза газообразные продукты: водород отделяется от католита в фазоразделителе, позиция Ф-2, а кислород – в фазоразделителе, позиция Ф-1.

В качестве источника тока использовали выпрямитель марки ВСА-5А-К. Силу тока в цепи и напряжение на ячейке и фильтр-прессном электролизере измеряли вольтмиллиамперметрами М2018.

Электросинтез метаниловой кислоты проводили следующим образом. В промежуточную стеклянную емкость Е-1 заливали предварительно приготовленный 10%-ный раствор серной кислоты, который насосом Н-1 подавали в анодную камеру электролизера Э-1 по замкнутому контуру. В промежуточную стеклянную емкость Е-2 заливали дистиллированную воду, а затем в нее загружали расчетные количества *м*-НСКБ, хлорида аммония и аммиачной воды до требуемой величины рН. Полученный исходный раствор *м*-НСКБ подавали насосом Н-2 в катодную камеру электролизера Э-1 по замкнутому контуру. Обеспечив циркуляцию растворов через электролизер Э-1, на последний подавали напряжение от выпрямителя тока и устанавливали силу тока, соответствующую требуемой плотности тока. Процесс электровосстановления *м*-НСКБ прекращали при полной конверсии исходного нитросоединения и промежуточно образующегося соответствующего гидросиламинопроизводного, по результатам их анализа.

В ходе электролиза полярографически и вольтамперметрически контролировали изменение концентрации исходного нитросоединения и продуктов реакции [8].

Концентрацию промежуточно образующейся гидросиламиносульфо кислоты бензола определяли вольтамперметрически на фоне 1 М раствора NaOH в дифференциальном режиме [8], а концентрацию *м*-АСКБ – методом диазотирования, считая на диазотирующиеся продукты с молекулярной массой 173 [1].

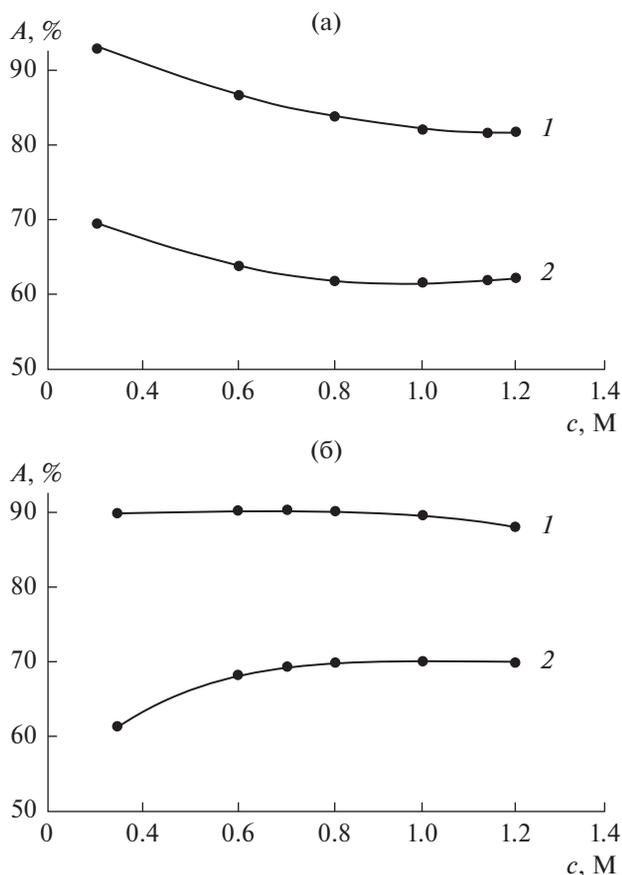
Выделение целевой *м*-АСКБ из раствора, полученного после электролиза, проводили его подкислением серной кислотой до рН реакционной массы 1.5–2.0 при температуре 75–80°C в термостатируемом аппарате, изготовленным из стекла, с рамной мешалкой. По окончании подкисления реакционную массу постепенно охлаждали до 50°C, а затем до температуры 20–22°C. При этой температуре и работающей мешалке давали выдержку в течение 2–2.5 ч до постоянной концентрации метаниловой кислоты в маточнике не бо-

лее 40 г/л. После фильтрации осадок метаниловой кислоты промывали дистиллированной водой, тщательно отжимали и анализировали методом диазотирования.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате предварительных исследований электрохимического поведения *м*-НСКБ методами полярографии, вольтамперметрии на СУ и электролиза при контролируемом потенциале, а также электролиза разбавленных растворов *м*-НСКБ в гальваностатическом режиме нами установлено, что электровосстановление *м*-НСКБ в *м*-АСКБ можно проводить как в слабокислой, так и в слабощелочной среде на фоне аммиачных буферных растворов на никелевом катоде с выходом метаниловой кислоты по веществу 92.8% и выходом по току 82.0%. В то же время в [6] показано, что высокие выходы *м*-аминосульфокислоты бензола по веществу и по току в сернокислых растворах на медном катоде достигаются лишь при низких плотностях тока (0.25 А/дм<sup>2</sup>) и малых концентрациях исходного нитросоединения (0.02–0.2 М). Причем с увеличением плотности тока, концентраций нитросульфокислоты бензола и серной кислоты эффективность восстановления резко снижается. Такой процесс не может представлять интерес для промышленного использования из-за низкой его производительности и больших энергозатрат, связанных с упаркой аминораствора на стадии выделения целевого продукта. В связи с этим было исследовано влияние концентрации *м*-НСКБ на выход метаниловой кислоты по веществу и по току в хлоридаммонийной и аммиачной буферной средах на никелевом катоде (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что электровосстановление *м*-НСКБ на никелевом катоде в аммиачной буферной среде (0.4 М NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH) с рН 7.5 с увеличением концентрации исходного нитросоединения от 0.2 до 1.2 М выход метаниловой кислоты по веществу уменьшается с 91.0 до 88.4%, а в хлоридаммонийном растворе (0.35 М NH<sub>4</sub>Cl) наблюдается при этом более резкое снижение выхода по веществу, составляющее от 97.3 до 71.4%. Уменьшение выхода метаниловой кислоты по веществу в слабокислом растворе с увеличением концентрации *м*-НСКБ, вероятно, связано с затруднением дальнейшей конверсии гидросиламинопроизводного в *м*-АСКБ, вызванным побочным выделением водорода, на что, в частности, указывает более низкий выход по току в этих растворах. Так, при концентрации *м*-НСКБ 1.2 М выход метаниловой кислоты по току в аммиачном буферном растворе составляет 67.6%, а в хлоридаммонийном растворе – 40.0%.

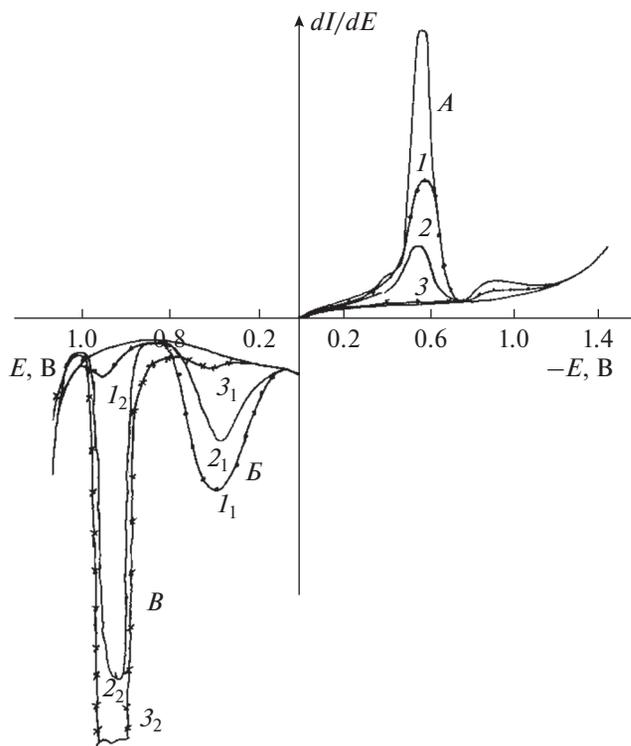


**Рис. 2.** Зависимость выхода *m*-АСКБ по веществу (1) и по току (2) от концентрации *m*-НСКБ в хлоридаммонийном (0.35 М NH<sub>4</sub>Cl) (а) и аммиачном буферном растворах (0.4 М NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH) с рН 7.5 (б). Плотность тока –10 А/дм<sup>2</sup>, температура 55–60°С, катод – никель марки НЗ.

В аммиачной буферной среде (0.4 М NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH) с рН 7.5 при восстановлении *m*-НСКБ с концентрацией 1.2 М исследовано изменение концентраций исходных, промежуточных и конечных продуктов в ходе электролиза (рис. 3 и 4).

На рис. 3 приведены типичные циклические вольтамперограммы раствора, содержащего *m*-АСКБ, полученного в ходе электролиза в аммиачной буферной среде. При катодной развертке потенциала наблюдается пик восстановления исходной *m*-НСКБ (пик А с  $E_p = -0.60$  В), а при анодной развертке потенциала от 0.0 В регистрируются соответствующие пики окисления *m*-гидроксиламиносульфо кислоты бензола (пик В с  $E_p = +0.40$  В) и метаниловой кислоты (пик В с  $E_p = +0.90$  В), образующихся в условиях препаративного электролиза.

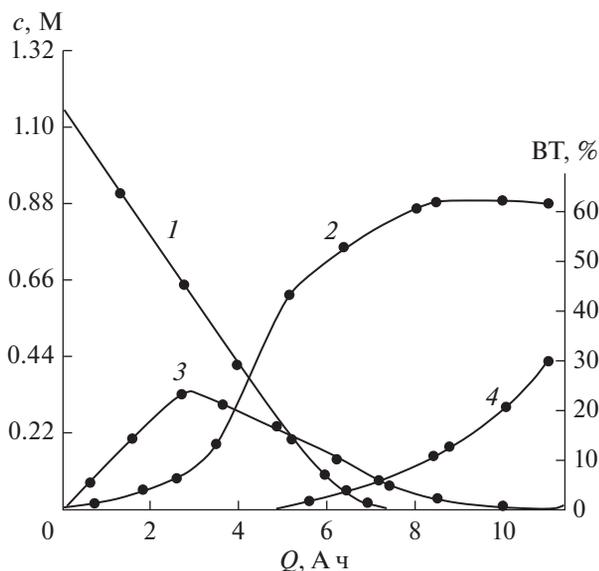
Из рис. 4 видно, что концентрация исходной *m*-НСКБ до высокой степени превращения (около 80%) снижается линейно от количества пропу-



**Рис. 3.** Циклические дифференциальные вольтамперограммы восстановления *m*-НСКБ, снятые на СУ на фоне 0.1 М NH<sub>4</sub>Cl в процессе электролиза. Время от начала электролиза: 1, I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub> – 50 мин; 2, 2<sub>1</sub>, 2<sub>2</sub> – 100 мин; 3, 3<sub>1</sub>, 3<sub>2</sub> – 220 мин. Регистрация пика В осуществляется с чувствительностью прибора, в 10 раз меньшей, чем пиков А и Б. Концентрация *m*-НСКБ –1.2 М, плотность тока –10.0 А/дм<sup>2</sup>, температура 55–60°С, катод – никель марки НЗ, фон – аммиачный буферный раствор (0.4 М NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH) с рН 7.5.

щенного электричества, близкого к теоретическому (5.0 А ч). При этом на вольтамперограмме наблюдается уменьшение высоты пика А (рис. 3). Промежуточным продуктом реакции является соответствующая *m*-гидроксиламиносульфо кислота бензола, концентрация которой сначала увеличивается, достигает максимума, а затем медленно снижается (пик В на вольтамперограмме сначала увеличивается, а затем исчезает) в результате протекания побочной реакции – выделения водорода (кривая 4 рис. 4). Соответствующая *m*-нитрозосульфокислота бензола присутствует в реакционной смеси в следовых количествах [7, 8].

Конечный продукт реакции – *m*-АСКБ образуется с самого начала электролиза, но ее концентрация невелика. При дальнейшем протекании процесса, как видно из рис. 4, наблюдается резкое увеличение концентрации метаниловой кислоты в реакционной смеси, обусловленное дальнейшим восстановлением исходных и промежуточных продуктов (пик В на вольтамперограмме



**Рис. 4.** Зависимость концентраций *m*-НСКБ (1), *m*-АСКБ (2) и *m*-гидроксиламиносуль-фонокислоты бензола (3), а также выхода водорода по току (ВТ) (4) от количества пропущенного электричества. Концентрация *m*-НСКБ — 1.2 М, температура 55–60°C, плотность тока — 10 А/дм<sup>2</sup>, катод — никель марки НЗ, фон — аммиачный буферный раствор (0.4 М NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH) с рН 7.5.

увеличивается в ходе электролиза, а пики А и Б — уменьшаются рис. 3). При пропускании количества электричества, близкого к теоретическому (~5.0 А ч), повышение концентрации метаниловой кислоты в католите замедляется вследствие увеличения доли тока на выделение водорода. При этом выход водорода по току увеличивается с 8 до 30% (кривая 4 рис. 4).

Таким образом, в аммиачной буферной среде на никелевом катоде при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup> и температуре 55–60°C удается получать метани-

ловую кислоту с выходом по веществу около 90% и по току около 70%, подвергая восстановлению раствор *m*-НСКБ с концентрацией 0.8–1.2 М. Эти условия электролиза метаниловой кислоты, определенные с использованием электролизера, изготовленного из стекла, были апробированы на укрупненной лабораторной установке с фильтропрессным электролизером. Результаты этих исследований приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что на укрупненной лабораторной установке достигаются результаты, близкие к данным, полученным в электролизере, изготовленном из стекла: выход по веществу натриевой соли метаниловой кислоты 93.8–94.0%, выход по току 54.5–60.2%, выход по выделению метаниловой кислоты из раствора 78.0–80.0%, энергоёмкость процесса 10.2–11.3 кВт ч/кг и удельная производительность электролизера 0.36–0.40 кг/(м<sup>2</sup> ч) при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup> и температуре 60°C. Меньший выход по току на укрупненной лабораторной установке по сравнению со электролизером, изготовленным из стекла, 69.7–70.0%, вероятно, связан с низкой линейной скоростью католита — 0.06 м/с.

Разработанный препаративный электролиз метаниловой кислоты позволяет исключить твердые отходы в виде железного шлама, сократить количество сточных вод и стадии осаждения железных и кальциевых солей и фильтрации раствора, содержащего *m*-АСКБ, от железного шлама, а также стадию упарки раствора, содержащего *m*-АСКБ, и реагенты на эти стадии. К тому же, аммиачный буферный раствор (0.4 М NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH) с рН 7.5 более предпочтителен по сравнению с кислой средой [6], так как он менее коррозионно-активен, что упрощает выбор электродного и конструкционного материалов для электролизера, а также циркуляционных насосов и коммуникаций с арматурой. Электрохимически полученная метаниловая кислота в виде пасты соответствует требованиям ТУ 6-14-445-70.

**Таблица 1.** Результаты масштабирования электролиза *m*-АСКБ в аммиачном буферном растворе (0.4 М NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH) с рН 7.5 на укрупненной лабораторной установке: температура 55–60°C, плотность тока — 10 А/дм<sup>2</sup>, катод — никель марки НЗ

Концентрация <i>m</i> -НСКБ, М	Выход по веществу, %	Выход по току, %	Выход по выделению, %	Энергоёмкость процесса, кВт ч/кг	Удельная производительность, кг/(м <sup>2</sup> ч)
0.7*	89.4	46.6	74.0	16.0	0.30
0.7	94.0	54.5	78.0	11.3	0.36
1.0	94.0	58.0	80.0	10.6	0.38
1.2	93.8	60.2	79.5	10.2	0.40

\* Фон: хлоридаммонийный раствор (0.3 М NH<sub>4</sub>Cl).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно сделать следующие основные выводы:

1. Показано, что в хлоридноаммонийной и аммиачной буферной средах электросинтез *m*-АСКБ на никелевом катоде марки НЗ при плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup> может осуществляться с концентрацией исходного нитросоединения 0.8–1.2 М с выходом метаниловой кислоты по веществу и по току около 90 и 70% соответственно.

2. В аммиачном буферном растворе (0.4 М NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH) с pH 7.5 на никелевом катоде марки НЗ в ходе электролиза исследована кинетика процесса электровосстановления исходного нитросоединения, промежуточного продукта – гидроксиламинопроизводного и образования целевой *m*-АСКБ.

3. Определены технологические параметры препаративного электросинтеза метаниловой кислоты на укрупненной лабораторной установке в аммиачном буферном растворе (0.4 М NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH) с pH 7.5, обеспечивающие выход метаниловой кислоты по веществу 93.8–94.0%, выход по току 54.5–60.2%, выход по выделению метаниловой кислоты из раствора 78.0–80.0%, энергоемкость процесса 10.2–11.3 кВт ч/кг и удельную производительность электролизера 0.36–0.40 кг/(м<sup>2</sup> ч), при плотности тока –10 А/дм<sup>2</sup> и температуре 55–60°C.

4. Показано, что хлоридноаммонийные и аммиачные буферные среды для электросинтеза *m*-АСКБ более предпочтительны по сравнению с кислыми растворами, так как обеспечивают не только более высокие технико-экономические показатели процесса, но и могут использоваться для разработки промышленной технологии электросинтеза метаниловой кислоты.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор подтверждает, что представленные данные не содержат конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ворожцов, Н.Н. *Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей*, М.: Госхимиздат, 1955. 839 с. [Vorozhtsov, N.N., *The fundamentals of synthesis of intermediate products and dyes* (in Russian), M.: Goskhimizdat, 1955. 839 p.]
2. Венкатараман, К. *Химия синтетических красителей*, Л.: Госхимиздат, 1956. 803 с. [Venkataraman, K., *Chemistry of synthetic dyes* (in Russian), Leningrad: Goskhimizdat, 1956, 803 p.]
3. Ehrmann, K., Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aminosulfonsäuren, Pat. 1233408 (BRD), 1967.
4. Свидченко, В.Ф., Николаев, Ю.Т., Сокольский, Д.В. Сульфиды платиновых металлов как катализаторы восстановления нитросоединений. *Журн. физ. химии*. 1973. Т. 47. С. 725. [Svidchenko, V.F., Nikolaev, Yu.T., and Sokolsky, D.V., Sulfides of platinum metals as catalysts for reduction of nitrocompounds, *Russ. J. Phys. Chem.*, 1973, vol. 47, p. 725.]
5. Gait, R.J., Catalytic reduction of nitrobenzene sulfonic Acids. Pat. 1499589 (England), 1978.
6. Хомутов, Н.Е., Касатанова, И.В. Изучение электровосстановления натриевой соли нитробензол-*m*-сульфо кислоты на медном катоде. *Журн. прикладной химии*. 1961. Т. 34. С. 860. [Khomutov, N.E. and Kasatonova, I.V., Studies of electrical reduction of sodium salt of nitrobenzene-*m*-sulfonic acid on the copper cathode. *Russ. J. Appl. Chem.*, 1961, vol. 34, p. 860.]
7. Конарев, А.А. Электрохимический синтез Клевекислот. *Электрохимия*. 1998. Т. 34. С. 1166. [Konarev, A.A., Electrochemical synthesis of Cleveacids, *Russ. J. Electrochem.*, 1998, vol. 34, p. 1160.]
8. Конарев, А.А. Способ определения ароматических нитросоединений и продуктов их восстановления. Пат. 2159424 (Россия). 2000. [Konarev, A.A., Method for detection of aromatic nitrocompounds and products of their reduction, Pat. 2159424 (Russia), 2000.]

УДК 544.653.3

## БИПОЛЯРНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ГРАФИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

© 2022 г. В. К. Кочергин<sup>а, б</sup>, Н. С. Комарова<sup>а</sup>, А. С. Коткин<sup>а</sup>, Р. А. Манжос<sup>а, \*</sup>, А. Г. Кривенко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем химической физики РАН,

просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992 Россия

\*e-mail: rmanzhos@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 11.06.2021 г.

Принята к публикации 02.07.2021 г.

В водном электролите, содержащем ионы  $\text{Co}^{2+}$ , методом плазмоэлектрохимического расщепления графита, реализованном в биполярной конфигурации, впервые синтезирован нанокompозит малослойных графеновых структур с оксидами кобальта. Методом вращающегося дискового электрода показана высокая электрокаталитическая активность данного нанокompозита в реакции восстановления кислорода.

**Ключевые слова:** электрохимическое расщепление графита, электролизная плазма, биполярная электрохимия, малослойные графеновые структуры, нанокompозит, оксиды кобальта, реакция восстановления кислорода

**DOI:** 10.31857/S0424857022010078

### ВВЕДЕНИЕ

Малослойные графеновые структуры (МГС), декорированные оксидами переходных металлов, обладают заметной каталитической активностью в реакции восстановления кислорода и являются одними из перспективных кандидатов для замены катализаторов на основе благородных металлов и их сплавов в катодах топливных элементов и металл-воздушных батарей [1–3]. В последнее время растет число публикаций, посвященных электрохимическим методам синтеза малослойных графеновых структур. Несомненным преимуществом электрохимического подхода, по сравнению с более традиционными, является относительная простота, одностадийность, экологичность и широкая вариабельность режимов синтеза [4–6]. Одним из эффективных способов электрохимического синтеза МГС является расщепление графитового электрода под действием электролизной плазмы, возникающей вблизи границы электрод/электролит при подаче импульсного высоковольтного напряжения [7, 8]. В данной работе этот подход использован в биполярном (БП) варианте наложения потенциала, при котором электрохимическое расщепление графита происходило в двух электрохимических ячейках. Реализована “закрытая” БП-схема, в которой расщепляемые графитовые биполярные

электроды (БЭ) помещены в отдельные ячейки с различным составом электролита, а импульсы напряжения подаются на фидерные электроды (ФЭ), имеющие по сравнению с БЭ существенно большую площадь поверхности [9]. Продукты синтеза были охарактеризованы с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской (ЭРС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Каталитическая активность полученных композитов в реакции восстановления кислорода (РВК) была изучена методом вращающегося дискового электрода.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плазмоэлектрохимическое расщепление графита проводили на установке, разработанной в лаборатории лазерной электрохимии ИПХФ РАН [7]. Использовали различные электролиты: 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в ячейке I и 0.3 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.05 М  $\text{CoSO}_4$  в ячейке II. На ФЭ подавали импульсы напряжения амплитудой 300 В. При этом в отличие от условий эксперимента, описанных в [9], был использован режим чередования полярности импульсов, и на погруженных в раствор графитовых частях БЭ в ячейке I происходила генерация только анодной плазмы, а в ячейке II — только ка-

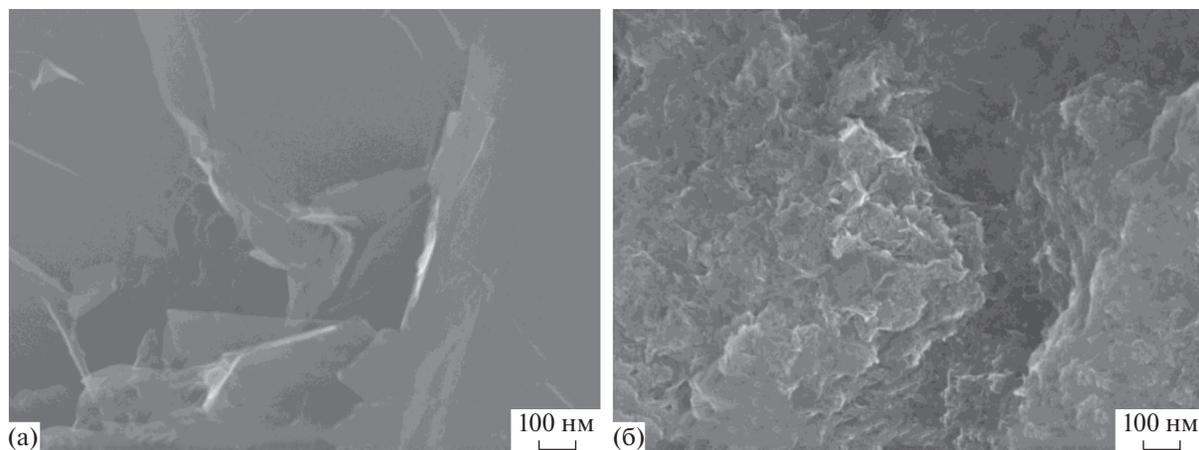


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов МГС (а) и  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$  (б).

тодной плазмы. В результате в ячейках I и II были получены МГС и наноккомпозит МГС с оксидами кобальта ( $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$ ), соответственно. Полученные дисперсии МГС и  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$  отмывали от следов электролита путем нескольких циклов центрифугирования–декантации с промывкой дистиллированной водой. СЭМ-изображения образцов получали на сканирующем электронном микроскопе Zeiss LEO SUPRA 25 (Carl Zeiss, Германия). Анализ методом РФЭС проводили с помощью прибора Specs RHOIBOS 150 MCD (Specs, Германия). Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала регистрировали в трехэлектродной ячейке с использованием установки с вращающимся дисковым электродом RRDE-3A (ALS Co., Ltd., Япония) и потенциостата Autolab PGSTAT302N (Metrohm Autolab, Нидерланды) в насыщенном кислородом растворе 0.1 М КОН. Рабочим электродом служил диск из стеклоуглерода (СУ) диаметром 3 мм, запрессованный в полиэфирэфиркетон. Поверхность электрода предварительно полировали 0.3 мкм порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , затем наносили каплю водной суспензии МГС (1 мг/мл) или  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$  (2 мг/мл) объемом ~6 мкл, содержащей 0.01 мас. % Нафiona, и сушили при комнатной температуре. Вспомогательным электродом была Pt-проволока, а электродом сравнения – Ag/AgCl-электрод, заполненный насыщенным раствором KCl, в шкале которого приведены все величины потенциалов (Е).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения осадков полученных суспензий. Как можно видеть, МГС, синтезированные в ячейке I, представляют собой тонкие графеноподобные структуры с относительно большими латеральными размерами (рис. 1а). В противоположность этому для дисперсии, полученной в ячейке II, характерно преобладание меньших по размерам МГС, поверхность которых покрыта мелкодисперсным оксидом кобальта  $\text{Co}_x\text{O}_y$  (рис. 1б). По данным ЭРС-анализа, содержание Co в наноккомпозите  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$  составляет ~11 ат. %.

Полученный из анализа обзорных РФЭ-спектров элементный состав поверхностного слоя образцов МГС и  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$  приведен в табл. 1. Отнесение пиков деконволюции C 1s-спектров высокого разрешения (рис. 2а и 2б), проведенное в соответствии с [10], позволило определить концентрации различных кислородсодержащих групп (КСГ) на поверхности МГС, также приведенные в табл. 1. Удивительным и неожиданным представляется образование более “окисленных” частиц МГС в режиме катодной плазмы по сравнению с частицами, синтезированными в режиме анодной плазмы в ячейке I. Этот факт связан со сложным характером физико-химических процессов, протекающих на границе раздела графитовый электрод/раствор электролита, и требует дальнейшего изучения. Следует отметить, что

Таблица 1. Элементный состав и концентрация КСГ на поверхности образцов МГС и  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$

Образец	C, ат. %	O, ат. %	S, ат. %	Co, ат. %	C–O–C, ат. %	C=O, ат. %	COOH, ат. %	$\text{CO}_3^{2-}$ , ат. %
МГС	77.9	20.5	1.6	–	8.3	10.2	1.0	–
$\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$	70.4	26.0	2.0	1.6	19.2	2.3	1.65	0.4

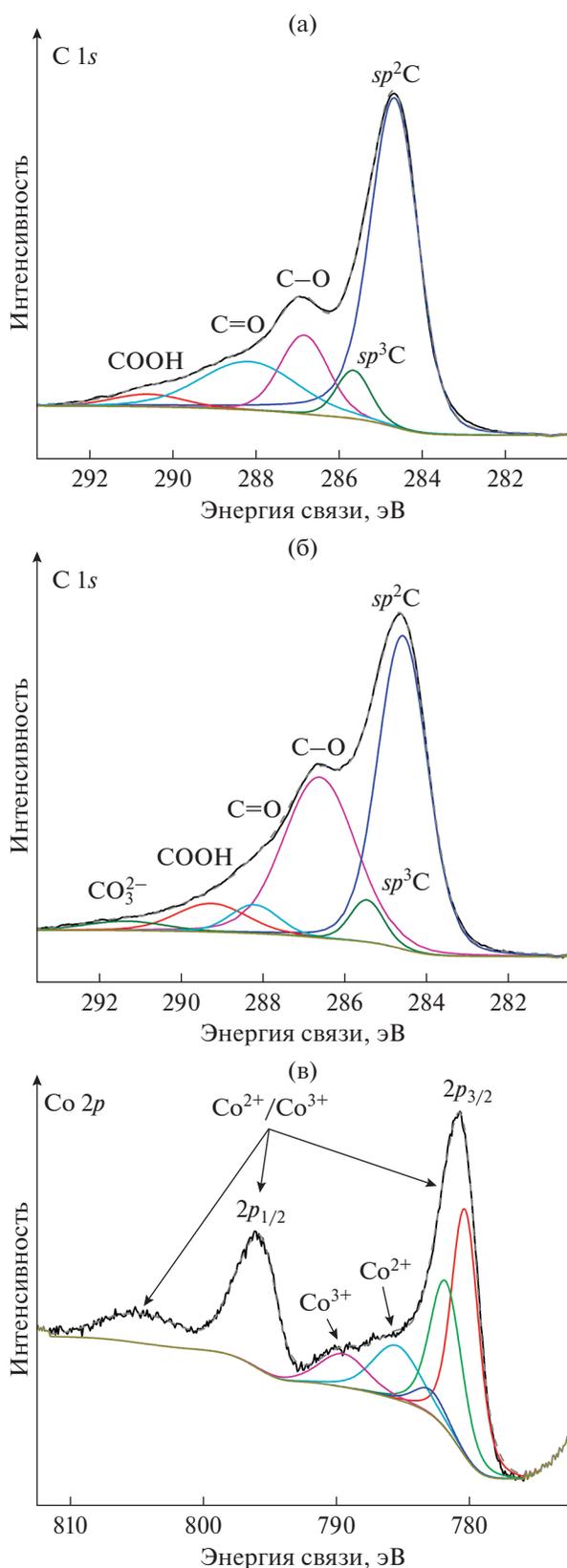


Рис. 2. C 1s- и Co 2p-спектры высокого разрешения образцов МГС (а) и Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС (б и в).

КСГ на поверхности нанокompозита Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС, полученного в ячейке II, в основном представлены эпокси-группами, концентрация которых несколько выше, чем в случае малослойных графеновых структур, полученных в [8], и существенно выше, чем для нанокompозита, синтезированного в результате “монополярного” расщепления графита в растворе 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01 М CoSO<sub>4</sub> в режиме чередующейся анодно-катодной плазмы [11]. В то же время содержание карбонильных и карбоксильных групп незначительно отличается от результатов, приведенных в [8, 11]. Наблюдаемое высокое содержание эпоксидных групп, по-видимому, обусловлено тем, что расщепление графита в ячейке II протекает в режиме катодной плазмы, для которого характерно образование МГС с высокой степенью функционализации именно этими группами [8]. Таким образом, можно констатировать, что при плазмоэлектрохимическом синтезе БП-схема подключения потенциала обеспечивает более высокую концентрацию эпоксидных групп на поверхности МГС по сравнению с монополярным вариантом.

На рис. 2в представлен Co 2p-спектр высокого разрешения нанокompозита Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС. На спектре можно выделить два основных пика при 780.7 эВ (2p<sub>3/2</sub>) и 795.8 эВ (2p<sub>1/2</sub>) с энергией спин-орбитального расщепления ~15 эВ, а также три сателлитных пика при 786, 789.5 и 805 эВ. Согласно литературным данным [12–14], все эти пики характерны для оксида кобальта Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Так, первый сателлитный пик соответствует иону Co<sup>2+</sup>, второй – Co<sup>3+</sup> [13], а третий сателлитный пик наблюдается для CoO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [12]. Разложение на составляющие пика Co 2p<sub>3/2</sub> согласуется с результатами, приведенными в [11], и свидетельствует о присутствии Co в степенях окисления +2 и +3. Таким образом, в состав нанокompозита Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС входят оксиды Co(II) и (III), объемное содержание которых по данным ЭРС-анализа может быть оценено в 40–45 мас. %.

На рис. 3а приведены вольтамперные кривые, измеренные на исходном СУ и СУ-электродах, покрытых МГС и нанокompозитом Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС, в насыщенном кислородом растворе 0.1 М КОН при скорости развертки потенциала  $v = 10$  мВ/с и частоте вращения электрода 2000 об/мин. Как видно, для МГС и Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС перенапряжение реакции восстановления кислорода уменьшается по сравнению с исходным СУ. А именно, потенциалы полуволны РВК для СУ, МГС и Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС составляют –360, –265 и –260 мВ соответственно. Регистрируемый в случае Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС ток РВК заметно выше по сравнению с величиной для МГС в интервале потенциалов от –300 до –800 мВ. Такое различие в токах, очевидно, обусловлено присутствием оксидов кобальта на поверхности

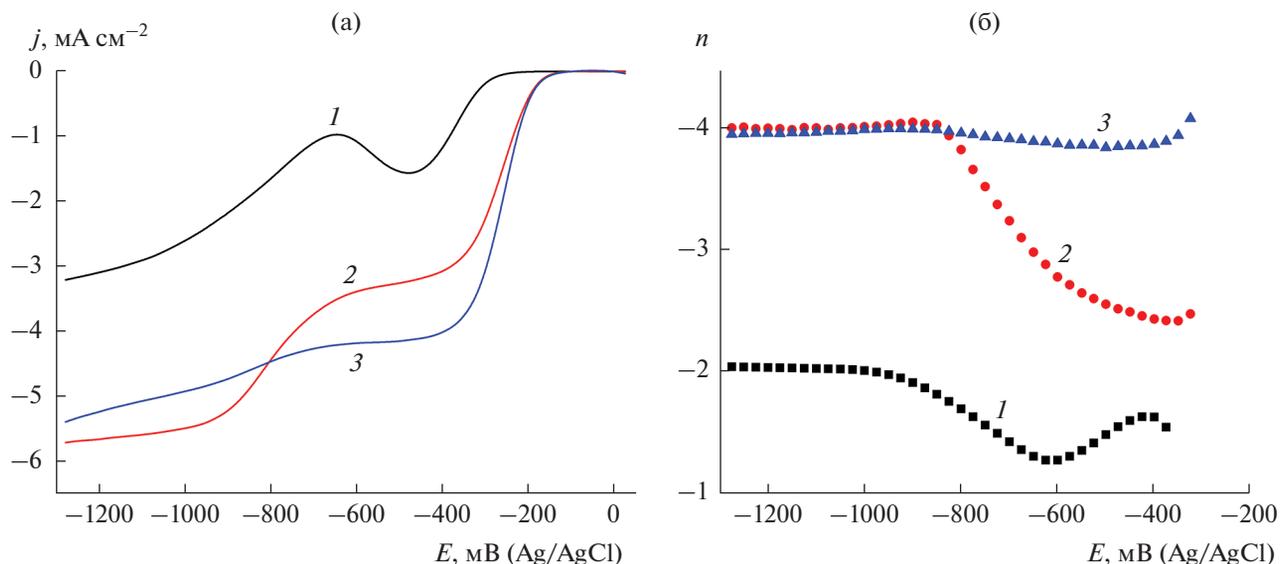


Рис. 3. (а) Восстановление кислорода в насыщенном  $O_2$  растворе 0.1 М КОН на СУ (1), МГС (2) и  $Co_xO_y/МГС$  (3) при 2000 об/мин,  $v = 10$  мВ/с. (б)  $n, E$ -зависимости для СУ (1), МГС (2) и  $Co_xO_y/МГС$  (3).

углеродных частиц в составе нанокompозита  $Co_xO_y/МГС$ . Число электронов  $n$ , участвующих в РВК, было рассчитано в результате анализа по уравнению Коутецкого–Левича вольтамперных кривых, измеренных при различных скоростях вращения электрода ( $\omega = 360–6400$  об/мин) [11]. Как можно видеть из  $n, E$ -зависимостей (рис. 3б), катализаторы, синтезированные в ячейках I и II, обладают достаточно высокой активностью в РВК: в случае МГС величина  $n$ , составляющая 2.4–2.5 в интервале  $E$  от  $-300$  до  $-500$  мВ, увеличивается по мере смещения потенциала в катодную сторону и достигает предельной величины  $n = 4$  при  $E < -850$  мВ, а для  $Co_xO_y/МГС$   $n \approx 3.9$  при потенциалах, положительнее  $-800$  мВ, и приближается к  $\sim 4$  при  $E < -800$  мВ. Таким образом, две волны, наблюдаемые на вольтамперной кривой для МГС (рис. 3а), соответствуют преимущественному восстановлению кислорода до перекиси водорода (первая волна) и воды (вторая волна), а в случае нанокompозита  $Co_xO_y/МГС$  протекает практически полное восстановление кислорода до воды по четырехэлектронному пути.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания эффективных бесплатиновых электрокатализаторов на основе нанокompозитов углеродных структур с оксидами переходных металлов путем электрохимического расщепления графита в режиме импульсной электролизной плазмы при биполярной схеме подключения потенциала. В частности, нанокompозит МГС с оксидами кобальта может быть полу-

чен в результате одностадийного процесса электрохимического расщепления графита в режиме катодной плазмы в растворе 0.3 М  $Na_2SO_4 + 0.05$  М  $CoSO_4$ .

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания АААА-А19-119061890019-5 при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00310) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИПХФ РАН и Научного центра РАН в Черноголовке.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He, Q.G. and Cairns, E.J., Recent progress in electrocatalysts for oxygen reduction suitable for alkaline anion exchange membrane fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. F1504.
2. Osgood, H., Devaguptapu, S.V., Xu, H., Cho, J., and Wu, G., Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media, *Nano Today*, 2016, vol. 11, p. 601.
3. Osmieri, L., Pezzolato, L., and Specchia, S., Recent trends on the application of PGM-free catalysts at the cathode of anion exchange membrane fuel cells, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2018, vol. 9, p. 240.
4. Low, C.T.J., Walsh, F.C., Chakrabarti, M.H., Hashim, M.A., and Hussain, M.A., Electrochemical

- approaches to the production of graphene flakes and their potential applications, *Carbon*, 2013, vol. 54, p. 1.
5. Ejigu, A., Le, Fevre, Fujisawa, K., Terrones, M., Forsyth, A.J., and Dryfe, R.A.W., Electrochemically exfoliated graphene electrode for high-performance rechargeable chloroaluminate and dual-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, p. 23261.
  6. Aghamohammadi, H., Eslami-Farsani, R., Torabian, M., and Amousa, N., Recent advances in one-pot functionalization of graphene using electrochemical exfoliation of graphite: A review study, *Synth. Met.*, 2020, vol. 269, p. 23261.
  7. Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., Kotkin, A.S., Kochergin, V.K., Piven, N.P., and Manzhos, A.P., Production of few-layer graphene structures in different modes of electrochemical exfoliation of graphite by voltage pulses, *Instrum. Sci. Technol.*, 2019, vol. 47, p. 535.
  8. Vasiliev, V.P., Kotkin, A.S., Kochergin, V.K., Manzhos, R.A., and Krivenko, A.G., Oxygen reduction reaction at few-layer graphene structures obtained via plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 851, p. 535.
  9. Кочергин, В.К., Манжос, Р.А., Коткин, А.С., Кривенко, А.Г. Биполярный вариант плазмоэлектрохимического синтеза углеродных наноструктур, декорированных  $MnO_x$ . *Химия высоких энергий*. 2020. Т. 54. С. 245. [Kochergin, V.K., Manzhos, R.A., Kotkin, A.S., and Krivenko, A.G., Bipolar method of plasma electrochemical synthesis of carbon nanostructures decorated with  $MnO_x$ , *High Energy Chem.*, 2020, vol. 54, p. 227.]
  10. Gardner, S.D., Singamsetty, C.S.K., Booth, G.L., He, G.R., and Pittman, C.U., Surface characterization of carbon-fibers using angle-resolved XPS and ISS, *Carbon*, 1995, vol. 33, p. 587.
  11. Kotkin, A.S., Kochergin, V.K., Kabachkov, E.N., Shulga, Y.M., Lobach, A.S., Manzhos, R.A., and Krivenko, A.G., One-step plasma electrochemical synthesis and oxygen electrocatalysis of nanocomposite of few-layer graphene structures with cobalt oxides, *Mater. Today Energy*, 2020, vol. 17, p. 587.
  12. Chuang, T.J., Brundle, C.R., and Rice, D.W., Interpretation of x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces, *Surf. Sci.*, 1976, vol. 59, p. 413.
  13. Gautier, J.L., Rios, E., Gracia, M., Marco, J.F., and Gancedo, J.R., Characterisation by X-ray photoelectron spectroscopy of thin  $Mn_xCo_{3-x}O_4$  ( $1 \geq x \geq 0$ ) spinel films prepared by low-temperature spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 1997, vol. 311, p. 51.
  14. Shi, P.H., Su, R.J., Wan, F.Z., Zhu, M.C., Li, D.X., and Xu, S.H.,  $Co_3O_4$  nanocrystals on graphene oxide as a synergistic catalyst for degradation of Orange II in water by advanced oxidation technology based on sulfate radicals, *Appl. Catal. B-Environ.*, 2012, vol. 123, p. 265.