

ISSN 0424-8570

Том 59, Номер 2

Февраль 2023



ЭЛЕКТРОХИМИЯ



www.sciencejournals.ru

Журнал публикует оригинальные статьи, обзоры, краткие сообщения, письма в редакцию, хронику и рецензии на книги по всем аспектам электрохимии.



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 2, 2023

Специальный выпуск журнала, посвященный памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021). Часть 6

Электрофоретическое осаждение наноразмерных частиц кобальтата лития
на поверхности металлов и электропроводящей оксидной керамики

*В. А. Хохлов, Д. В. Моденов, В. Н. Докутович, Э. Г. Вовкотруб, В. А. Кочедыков,
Л. А. Акашев, В. Б. Малков, А. А. Панкратов, А. В. Фетисов*

81

Сравнительное изучение биокаталитического окисления некоторых органических субстратов
с помощью микроорганизмов *Shewanella xiamenensis* и *Escherichia coli* на медиаторных
и безмедиаторных биоанодах

И. А. Казаринов, М. О. Мещерякова

92

Регулярные статьи

Влияние плотности тока на удельные характеристики отрицательных электродов
для литий-ионных аккумуляторов на основе термообработанного нефтяного кокса

Е. В. Кузьмина, Н. В. Чудова, В. С. Колосницын

101

Влияние ионов Ga^{3+} и In^{3+} на анодное растворение Al в растворах КОН в этаноле

К. В. Рыбалка, Л. А. Бекетаева

111

УДК 544.638.3

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КОБАЛЬТАТА ЛИТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ¹

© 2023 г. В. А. Хохлов^{a, *}, Д. В. Моденов^a, В. Н. Докутович^a, Э. Г. Вовкотруб^a, В. А. Кочедыков^a, Л. А. Акашев^b, В. Б. Малков^a, А. А. Панкратов^a, А. В. Фетисов^c

^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^bИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^cИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: vladkhokh@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2022 г.

После доработки 29.08.2022 г.

Принята к публикации 29.08.2022 г.

В статье представлены результаты исследования электрофоретического осаждения наноразмерных частиц LiCoO_2 , синтезированных в расплавах LiCl-CoCl_2 , на поверхностях никелевой фольги, меди, хром-кобальтового сплава и платиновой сетки в водных растворах хлорида лития при комнатной температуре и на поверхности электропроводящей оксидной керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ в хлоридном расплаве при температуре около 700°C. Методами колебательной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, эллипсометрии и сканирующей электронной микроскопии выявлены особенности химического состава, структуры и морфологии полученных осадков.

Ключевые слова: электрофорез, кобальтат лития, наноразмерные частицы, ионная сольватация, поверхность, металлы, оксидная керамика

DOI: 10.31857/S0424857023020056, **EDN:** NEWGOY

ВВЕДЕНИЕ

Кобальтат лития LiCoO_2 является одним из широко используемых катодных материалов литий-ионных аккумуляторов благодаря высокой электрохимической емкости и скорости разряда [1–3]. Особый интерес представляет формирование тонкопленочных катодов из кобальтата лития для миниатюрных источников тока, которые могут использоваться в компьютерных микросхемах и микроэлектронных медицинских устройствах [4, 5]. Сообщается о перспективности твердотельных литий-ионных аккумуляторов и использования в них катодных узлов — “сэндвичей”, содержащих слой малоразмерных частиц LiCoO_2 , существенно повышающих рабочие характеристики и безопасность источников тока [6]. Большой интерес вызывает использование эпитаксиальных тонких пленок кобальтата лития для изготовления синаптических транзисторов, которые способны “самообучаться” и менять свои электрические и электронные характеристики в процессе работы [7], а также катодов с особой ориен-

тацией нанокристаллов для литиевых источников тока, которые обеспечивают очень большой высокоскоростной разряд без потери емкости [8]. Рассматриваются различные способы модифицирования тонкопленочных электродов на основе кобальтата лития другими оксидными материалами для стабилизации их слоистой структуры и повышения долговечности пленок [9–11]. В этих и десятках других публикаций подробно описаны не только уникальные свойства компонентов литий-ионных аккумуляторов и микроустройств на основе тонких пленок LiCoO_2 , но и способы их получения. Чаще всего используются физические методы осаждения кобальтата лития, в том числе при формировании многослойных электродов. Методы импульсного лазерного осаждения [12–14], высокочастотного магнетронного распыления [15–17], электростатического напыления [18, 19] позволили получить высококачественные тонкие пленки LiCoO_2 без примесных фаз с контролируемой морфологией и заданной ориентацией кристаллической оси. Так, в работе японских исследователей [14] методами циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии подробно изучены и сопоставлены электрохимические свойства пленок хаотически ориентированных

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

(порошкообразных) и ориентированных по кристаллической оси с наноразмерных частиц гексагонального кобальтата лития. Результаты исследования показали, что ориентированные нанокристаллические осадки LiCoO_2 , образующиеся на металлических подложках в начальный период их получения методом импульсного лазерного осаждения, увеличивают сопротивление переносу заряда и снижают реакционную способность тонкопленочного электрода Li-ионных аккумуляторов.

Следует отметить комплексные методы, сочетающие вышеупомянутые физические способы с предварительным синтезом кобальтата лития из прекурсоров, обычно карбоната лития и оксидов кобальта, непосредственно на подложках [20–22].

Эффективным методом формирования пленок для Li-ионных источников тока и тонкослойных конденсаторов и транзисторов является электрофоретическое осаждение малоразмерных частиц кобальтата лития на металлы и электронопроводящие керамики.

Описанные в научной литературе способы его реализации [23–31] сложны, энергозатратны и трудоемки. Кроме синтеза и измельчения исходного кобальтата лития или прекурсоров до субмикронного состояния, для осуществления электрофореза требуется применение вспомогательных веществ (органических растворителей с различными добавками для получения взвесей оксидных частиц, поверхностно-активных диспергирующих агентов, сажи) и специальных методов стабилизации суспензий. В большинстве случаев после электрофореза необходима термообработка (отжиг) полученной пленки LiCoO_2 . Осаждение проводится обычно в импульсном режиме при межэлектродном напряжении постоянного тока до 100 В/см в течение десятков минут [23–26].

Одним из главных требований к электрофоретическому способу получения осадков наноразмерных оксидных частиц на поверхности металлов или керамик является создание их устойчивых взвесей в жидких средах. Синтез наноразмерных порошков LiCoO_2 можно осуществить в среде расплавленных солей [32–40]. Часто в состав реакционной среды, кроме прекурсоров (обычно, термически неустойчивых солей лития и кобальта), взятых в количествах, обеспечивающих стехиометрический состав конечного продукта, добавляют формально не участвующие в синтезе расплавленных хлориды щелочных металлов, играющие роль жидкостей, обеспечивающих равномерное распределение малоразмерных частиц оксидов лития и кобальта, что облегчает синтез LiCoO_2 . После отделения оксидных продуктов реакции от солей, как правило, проводят их дли-

тельный отжиг при температурах выше 1200°C для завершения реакции образования свободных от примесей субмикронных кристаллических частиц кобальтата лития с высокотемпературной ромбоэдрической структурой.

В данной статье сообщается об электрофоретическом осаждении наноразмерных частиц LiCoO_2 , синтезированных в расплавах $\text{LiCl}-\text{CoCl}_2$, и формировании из них тонких пленок на гладких поверхностях никелевой фольги, меди, хром-кобальтового сплава и платиновой сетки в водных растворах хлорида лития при комнатной температуре, а также на поверхности электронопроводящей оксидной керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ в суспендированных системах оксид-хлоридный расплав при температуре около 700°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез порошка кобальтата лития

Для синтеза наноразмерных частиц LiCoO_2 был использован разработанный нами способ, основанный на окислении кислородом воздуха термически устойчивых хлоридов лития (LiCl) и кобальта (CoCl_2) и взаимодействии промежуточных продуктов (оксидов Li_2O и Co_2O_3) в солевом расплаве с образованием не растворимого в нем кобальтата лития. Он термодинамически обоснован и подробно описан ранее в нашей статье [41]. Синтез проводили при температурах от 650 до 700°C без последующего высокотемпературного отжига. Этот способ позволяет тонко регулировать размеры и морфологию продуктов реакции при изменении концентрации компонентов галогенидных расплавов, парциального давления O_2 в рабочей газовой смеси, температуры и других условий получения тонких порошков кобальтата лития. Сольватация синтезированных наноразмерных частиц ионами реакционной среды существенно тормозит их агрегацию и обеспечивает устойчивость взвесей частиц в солевом расплаве или водном растворе электролита, что позволяет осуществить их осаждение на поверхностях металлов, полупроводников и электронопроводящих керамик методом электрофореза.

Идентификацию химического и фазового состава отмытого от соли и высушенного при температуре 80°C порошка проводили методами рентгенофазового анализа (РФА), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасной (ИК) спектроскопии. Показанные в качестве типичного примера рентгенограмма (рис. 1) и колебательные спектры (рис. 2) продукта реакции, полученного в расплавленной смеси $0.80\text{LiCl}-0.20\text{CoCl}_2$ при 700°C, свидетельствуют о том, что образовавшийся однофазный порошок состоит из малоразмерных кристаллов высокотемпературной модификации кобальтата лития

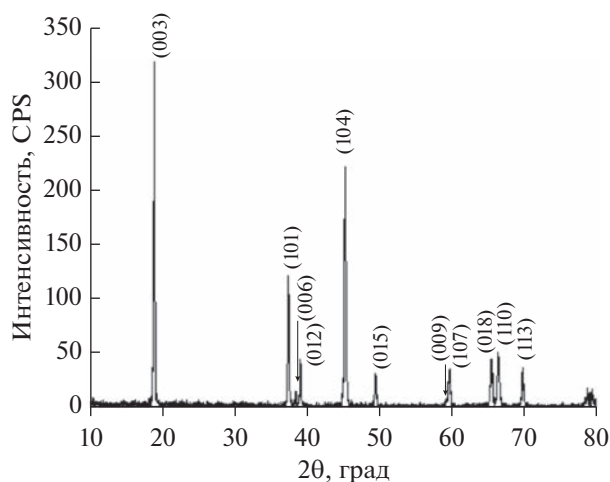


Рис. 1. Рентгенограмма порошка кобальтата лития (LiCoO_2), синтезированного в расплавленной смеси $\text{LiCl}-\text{CoCl}_2$ при 700°C .

(HT-LiCoO) с ромбоэдрической структурой, принадлежащей тригональной пространственной группе $R\bar{3}m$ [42, 43].

Анализ рентгенограмм свидетельствует о малом размере синтезированных частиц кобальтата лития (40–50 нм).

Групповой факторный анализ показал [44], что два пика в спектре КРС и три ИК-активные моды располагаются в диапазоне от 400 до 700 см^{-1} . По литературным данным, положение конкретных колебательных полос зависит от метода синтеза высокотемпературной модификации LiCoO_2 [45, 46].

В нашем случае, как видно из колебательных спектров наноразмерного порошка LiCoO_2 , спек-

тральные пики КРС при 485.2 и 595.1 см^{-1} отвечают активным модам E_g и A_{1g} пространственной группы $R\bar{3}m$, полосы ИК-спектров при 660.0 и 579.0 см^{-1} относятся к колебаниям связей $\text{Co}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{Co}-\text{O}$, а пики 548.3 и 428.0 см^{-1} отражают колебания связи $\text{Li}-\text{O}$.

Методика электрофоретического осаждения наноразмерных частиц

Электрофоретическое осаждение наноразмерных частиц LiCoO_2 осуществляли при комнатной температуре из их суспензий в достаточно концентрированном водном растворе хлорида лития, которые были устойчивы и не расслаивались в течение нескольких часов. Ячейка для проведения электрофореза представляла собой плексигласовую кювету прямоугольного сечения ($10 \times 4\text{ см}$) высотой 4 см , наполовину заполненную суспензией. В качестве электродов использовали никелевую фольгу, плазменно-напыленные на керамические пластинки медь и кобальт-хромовый сплав, а также платиновую сетку.

В случае выделения продуктов реакции на поверхности электропроводящей оксидной керамики электрофорез проводили непосредственно в реакторе для синтеза кобальтата лития в расплаве $\text{LiCl}-\text{CoCl}_2$ (рис. 3) при 700°C сразу же после накопления в реакционной смеси наноразмерных частиц LiCoO_2 . Для этого прикрепленные к платиновым проводникам электроды из оксидной керамики были опущены в расплав на половину своей высоты. Платиновые токоподводы во время эксперимента не касались солевого расплава. Электроды в виде прямоугольных параллелепипедов были спрессованы из порошка манганита лантана–стронция ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$) с

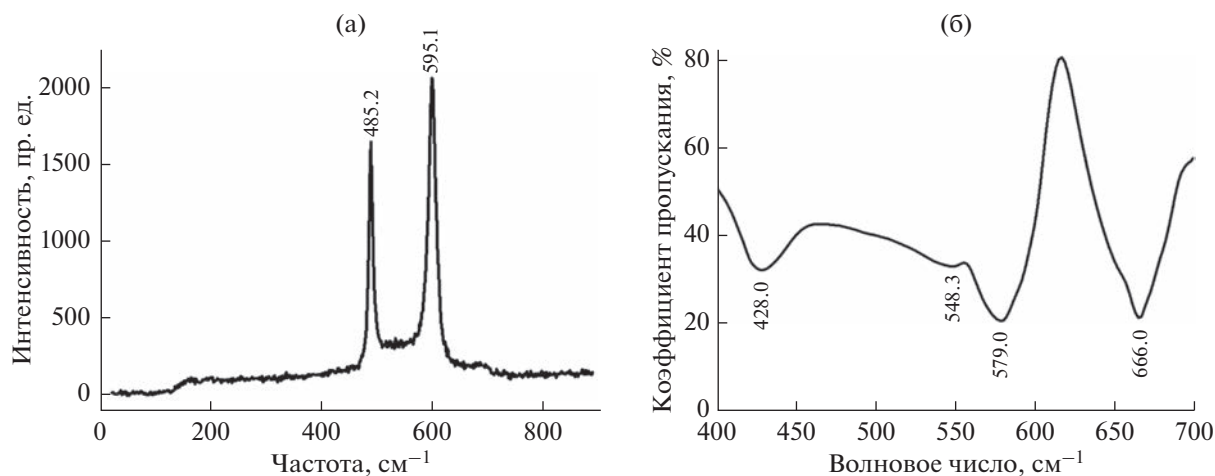


Рис. 2. Колебательные спектры КРС (а) и ИК (б) порошка кобальтата лития (LiCoO_2), синтезированного в расплавленной смеси $\text{LiCl}-\text{CoCl}_2$ при 700°C .

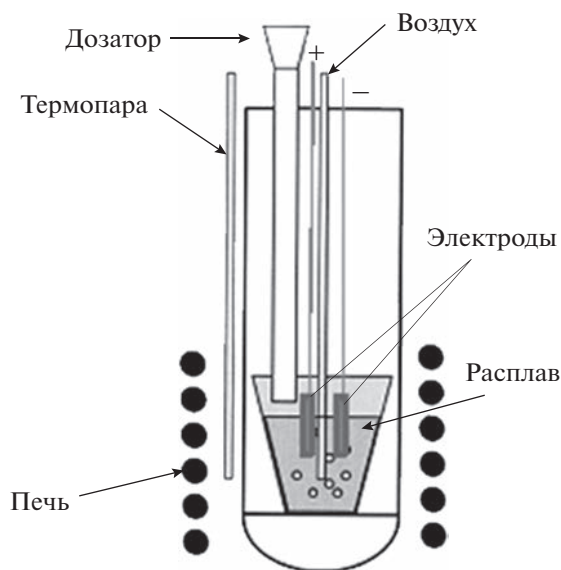


Рис. 3. Схема реактора для синтеза и электрофоретического осаждения кобальтата лития в хлоридном расплаве.

последующим их спеканием (отжигом) при температуре 1450°C.

Исходная эффективная плотность электродов была равна 5.31 г/см³ (85% от теоретической), а электропроводность — около 200×10^2 См/м в обычных условиях (20°C, воздушная атмосфера, давление около 1 атм).

Предварительно в расплаве LiCl–CoCl₂ при 700°C в течение 11 ч был проведен синтез наноразмерных частиц кобальтата лития согласно упомянутой выше методике, чтобы осуществить их электрофоретическое осаждение после погружения электродов в образовавшуюся взвесь частиц LiCoO₂ в хлоридном расплаве.

Как в случае водно-солевых, так и расплавленных хлоридных электролитов электрофоретическое осаждение суспендированных наноразмерных частиц кобальтата лития проводили 5–6 ч при электродном напряжении, не превышающем 0.5 В, чтобы исключить фарадеевский процесс (электролитическое разложение водного раствора или расплава солей). Ионная сольватация наноразмерных оксидных частиц (диэлектриков) обеспечивала их смещение к катоду или аноду в зависимости от знака суммарного заряда сольватной оболочки и осаждение частиц в виде тонкой пленки на поверхность металла или оксидной керамики. Осажденную пленку вместе с подложкой тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при температуре ниже 100°C. Приготовленные таким образом образцы пленки были подвергнуты тщательному изучению различными инструментальными методами.

Методы исследования пленок кобальтата лития

Структура, химический состав и морфология осадков были изучены методами фурье — инфракрасной спектроскопии (ИК-фурье), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), эллипсометрии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) вкуче с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС).

ИК-фурье-спектры регистрировали, используя спектрометр Bruker Tensor 27 (Bruker Optik GmbH, Германия) в интервале волновых чисел от 375 до 4000 см⁻¹. НПВО-спектры пленок записывали на спектрометре Nicolet 6700 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, США) в той же спектральной области. Структуру пленок LiCoO₂ изучали на раман-спектрометре Jobin Yvon U 1000 (Renishaw, Англия) с аргон-ионным лазером (514.5 нм) в интервале частот 50–1000 см⁻¹. Рентгеновские фотоэлектронные спектры пленки кобальтата лития на металлической поверхности получали, используя электронный спектрометр Multiprobe (Omicron, Германия) с источником излучения MgK_α мощностью 170 Вт. Пленки LiCoO₂, нанесенные на металлические поверхности, исследовали методом эллипсометрии на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М (Феодосийский приборостроительный завод, Украина). Морфологию частиц, осажденных на поверхность металлов и оксидной керамики, изучали с помощью растрового электронного микроскопа X-Act ADD + JSM-5900LV (Jeol, Япония), оснащенного системой волнодисперсионного микроанализатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пленки LiCoO₂ на металлических поверхностях

Электрофоретическое формирование на поверхности металлов пленок наноразмерных частиц LiCoO₂ проводили из их устойчивых суспензий в достаточно концентрированных водных растворах хлорида лития. Как правило, использовались первые порции фильтрата, получаемого после растворения охлажденного оксидно-солевого плава. Никелевая фольга, зеркальные поверхности осажденных на керамических пластинках меди и хром-кобальтового сплава, платиновая сетка — материалы, использованные для изготовления электродов, не подвергались никакой механической обработке, а только обезжиривались и промывались дистиллированной водой. Во всех случаях катод и анод, сделанные из одного и того же материала, имели одинаковую форму и размер, а после опытов отмытые от соли и высушенные электроды были первоначально исследо-

Взвесь наночастиц LiCoO_2 в электролите

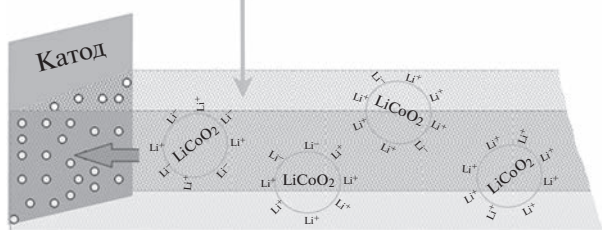


Рис. 4. Схема электрофоретического осаждения наночастиц LiCoO_2 из их суспензий в электролитах.

ваны методом комбинационного рассеяния света на присутствие в поверхностном слое продуктов электрофоретического осаждения. Последние были обнаружены только на поверхности катодов, что свидетельствовало о преимущественном сольватировании взвешенных в электролите наноразмерных оксидных частиц его катионами. Интересно, что подобные примеры сольватации наночастиц заряженными кластерами ионных жидкостей приведены в работе [47].

Схематически процесс электрофоретического формирования пленок LiCoO_2 на поверхности катода представлен на рис 4.

Ниже рассмотрены результаты исследования осадков LiCoO_2 на поверхностях различных металлических катодов. Все они изучены методами колебательной спектроскопии. Более основательно исследованы ультратонкие пленки LiCoO_2 на никелевой фольге, поскольку такие оксидно-металлические системы представляют интерес для создания сверхъёмких конденсаторов [48] и катодных слоев миниатюрных твердотельных литиевых аккумуляторов [15, 20]. Для их диагности-

ки дополнительно использованы методы НПВО, РФЭС и эллипсометрии.

КРС- и ИК-спектроскопия. При анализе спектров КРС и НПВО ультратонкой (235 нм) пленки LiCoO_2 , нанесенной на никелевую фольгу (рис. 5), наблюдался небольшой сдвиг характеристических колебательных частот, свойственных исходному порошку (рис. 2). В ИК-спектре обнаружены новые слабо выраженные полосы (405.0, 453.2 и 532.2 cm^{-1}), очевидно связанные с особенностями формирования слоя наноразмерных частиц LiCoO_2 на поверхности никеля.

Аналогичное явление наблюдалось в колебательных спектрах оксидных покрытий на других металлических поверхностях. На рис. 6 и 7 показаны спектры КРС электрофоретических осадков наноразмерных частиц LiCoO_2 на гладких (зеркальных) поверхностях меди и хром-кобальтового сплава, а также поверхности платиновой сетки.

В дополнение к активным модам E_g и A_{1g} , наблюдаемым в спектре КРС нанопорошка кобальтата лития (485.2 и 595.1 cm^{-1}), которым в осадках на металлических подложках соответствуют пики при 498.4 и 593.4 cm^{-1} (Ni), 476.1 и 587.7 cm^{-1} (Cu), 476.3 и 599.0 cm^{-1} (Cr–Co сплав) и 495.2 cm^{-1} и 595.0 (Pt), были обнаружены новые полосы, вероятно связанные с оксидными соединениями электродных материалов [49–52]. Полосы валентных колебаний связи Co–O около 680 cm^{-1} [53] присущи колебательным спектрам пленок, образованных на поверхности всех изученных металлов.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Спектры РФЭС наноразмерной пленки LiCoO_2 толщиной 235 нм, нанесенной на никелевую фольгу, регистрировали, используя источник возбуждающего излучения MgK_α ($h\nu = 1253.6$ эВ)

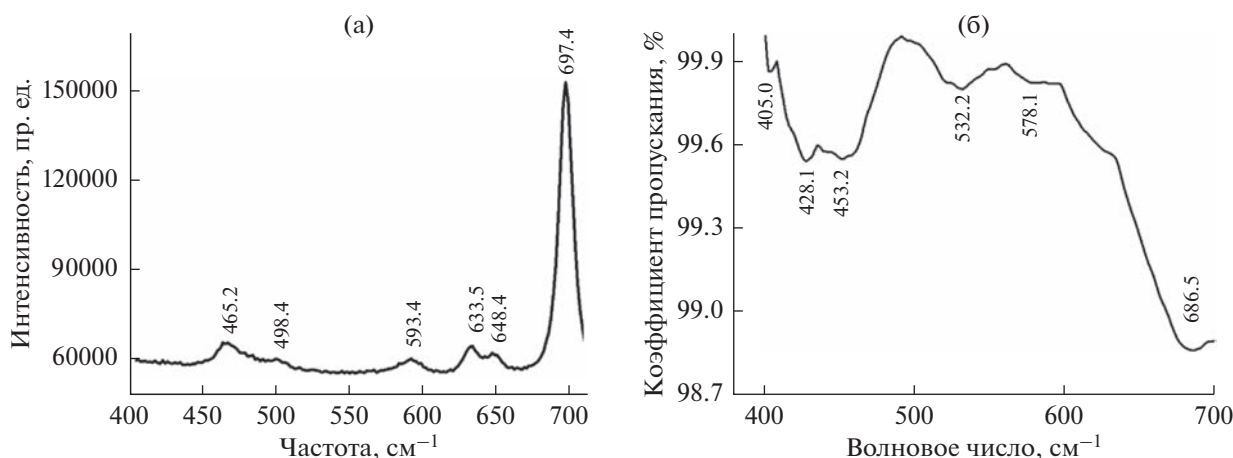


Рис. 5. Колебательные спектры КРС (а) и НПВО (б) электрофоретических осадков LiCoO_2 на никелевой подложке, нанесенных из устойчивых суспензий исходного порошка в водных растворах хлорида лития.

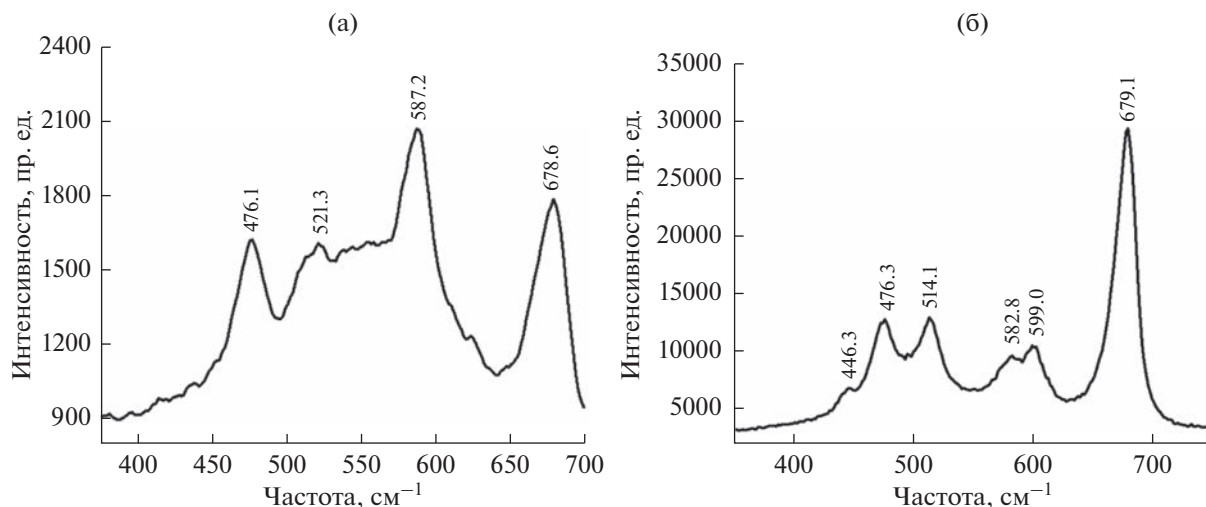


Рис. 6. Спектры КРС электрофоретических осадков LiCoO_2 на гладких поверхностях меди (а) и хром-кобальтового сплава (б), нанесенных из устойчивых суспензий исходного порошка в водных растворах хлорида лития.

мощностью 170 Вт. Энергоанализатор был откалиброван по стандартным образцам Au, Ag и Cu. С целью учета смещения фотоэлектронных пиков диэлектрических образцов в сторону более высоких энергий связи. В ходе экспериментов проводилась коррекция спектров по линии углерода $\text{C } 1s$ (285.0 эВ). Погрешность определения энергии связи не превышала 0.1 эВ.

Спектр $\text{Co } 2p$ кобальтата лития, показанный на рис. 8, описывает состояние Co^{3+} в окружении октаэдрического иона кислорода. Положение и специфическая форма основных пиков фотоэмиссии $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$, а также малая интенсивность сателлитных пиков по отношению к интенсивно-

сти основных — все это свидетельствует о высокой стабильности диамагнитного иона Co^{3+} (табл. 1). Энергии электронов уровней $\text{O } 1s$ и $\text{Li } 1s$, полученные из рентгеновских фотоэлектронных спектров, также приведены в этой таблице.

Анализ рентгеновского фотоэлектронного спектра пленки LiCoO_2 подтвердил зарядовое равновесие между ионами O^{2-} , Co^{3+} и Li^+ в кристаллической решетке LiCoO_2 .

Эллипсометрия. Пленки LiCoO_2 , нанесенные на никелевую фольгу, исследовали на эллипсометре с гелий-неоновым лазером (длина волны $\lambda = 632.8$ нм), удерживая фиксированный угол падения светового луча на образец ($\theta = 55^\circ$). Из-

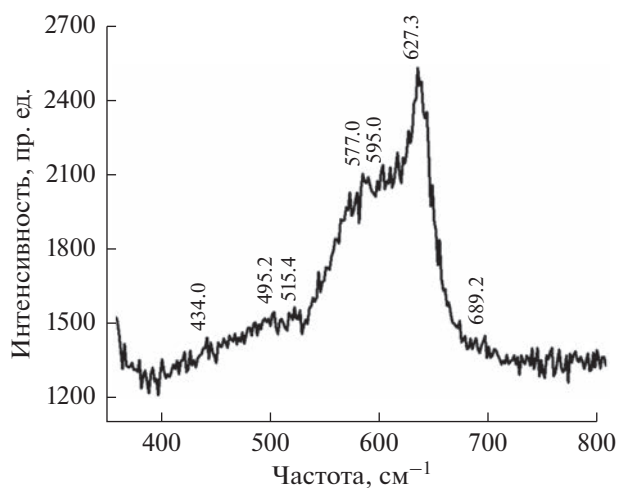


Рис. 7. Спектр КРС электрофоретического осадка LiCoO_2 на платиновой сетке, нанесенного из устойчивой суспензии исходного порошка в водном растворе хлорида лития.

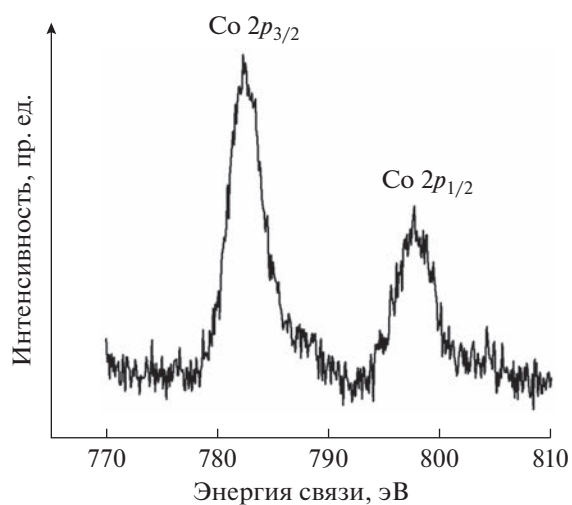


Рис. 8. Рентгеновский фотоэлектронный спектр $\text{Co } 2p$ наноразмерных частиц LiCoO_2 , осажденных на никелевой фольге электрофорезом.

меряемые поляризационные параметры зависят от толщины (d) многослойной отражающей поверхности [54]. Сложная отражающая система, схематически показанная на рис. 9, состоит из внутренней подложки Ni, промежуточного слоя NiO и внешнего покрытия LiCoO₂, полученного электрофорезом в водном растворе хлорида лития.

При компьютерном решении основного уравнения эллипсометрии для этого случая по справочным данным по показателям преломления (n) и коэффициентам поглощения (k) Ni и NiO были определены параметры (n и d) верхней пленки LiCoO₂. Из расчета следует, что показатель преломления LiCoO₂ равен 1.55. В большинстве экспериментов толщина промежуточного слоя NiO была близка к 4 нм, а толщина осадка LiCoO₂ изменялась от 100 до 250 нм в зависимости от продолжительности электрофореза. Теоретическое значение показателя преломления LiCoO₂ (n_{theor}), рассчитанное с использованием молярных рефракций Li₂O, CoO и Co₃O₄, равно 1.613. Из экспериментального и теоретического значений показателей преломления (n_{ex} и n_{theor}) легко оценить пористость ($1 - q$) полученной пленки LiCoO₂, используя уравнение

$$\frac{n_{\text{ex}}^2 - 1}{n_{\text{ex}}^2 + 2} = (1 - q) \frac{n_{\text{theor}}^2 - 1}{n_{\text{theor}}^2 + 2}.$$

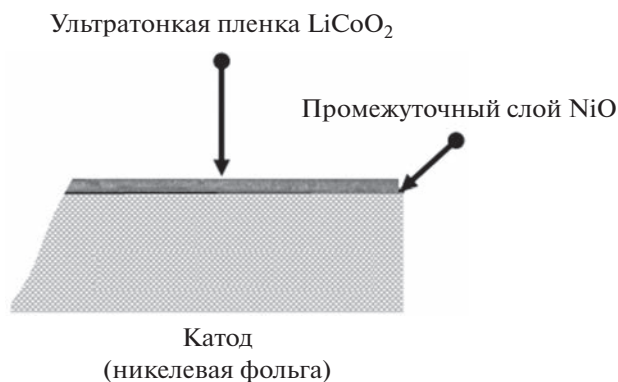


Рис. 9. Многослойная отражающая система для эллипсометрического исследования пленки LiCoO₂.

Таблица 1. Характеристические энергии связи (эВ) в LiCoO₂ (обзорный спектр РФЭС)

Li 1s	O 1s	Co 2p _{3/2} основная/спутеллит	Co 2p _{1/2} основная/спутеллит
56.8	529.7	782.4/788.1	797.7/803.2

Расчеты показали, что в рассмотренном случае пористость пленки ($1 - q$) = 8%. Видимо поэтому, из-за малой толщины осадка LiCoO₂ в наблюдаемых КРС- и ИК-спектрах заметно проявляются колебательные полосы, присущие соединениям материалов подложек.

Сканирующая электронная микроскопия. Морфологию частиц, осажденных на металлические поверхности, изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа на примере пленок LiCoO₂, сформированных на никелевой и медной подложках. Различное исходное состояние поверхности холоднокатанной никелевой фольги и гладкой (зеркальной) поверхности меди, полученной ее плазменным напылением на керамическую пластинку, оказало заметное влияние на свойства электрофоретических покрытий LiCoO₂. Подобную зависимость морфологии электродных пленок литий-ионных аккумуляторов от природы металлических подложек наблюдали недавно немецкие исследователи [25]. На рис. 10, где представлены СЭМ-фотографии осадков, видно, что пленка LiCoO₂, нанесенная на никелевую подложку в водном растворе хлорида лития при комнатной температуре, полностью однородна и состоит из расположенных хаотично игольчатых частиц диаметром 20–50 нм и длиной более 1 мкм, в то время как покрытие, образованное на зеркальной поверхности меди, представляет собой рыхлый осадок, состоящий в основном из ультрамелких кристаллов разного размера с нечеткими границами зерен. Средний размер глобул составляет около 250 нм. Приведенные фотографии пленки кобальтата лития на никелевой фольге подтверждают вывод о ее малой пористости, сделанный по результатам эллипсометрических исследований.

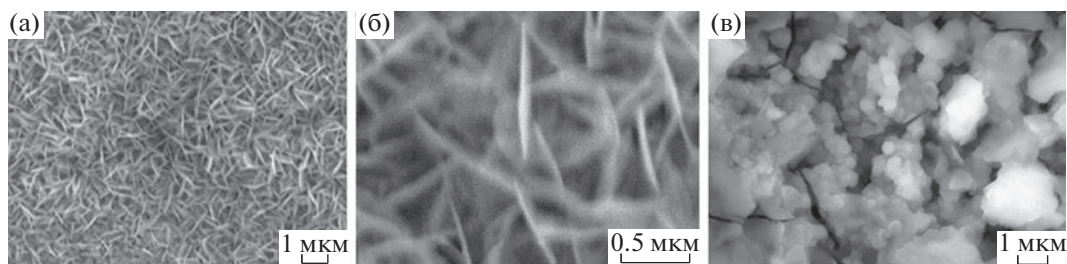


Рис. 10. Микрофотографии СЭМ никелевой (а, б) и медной поверхностей (в) после электрофоретического осаждения на них наночастиц LiCoO₂ в водном растворе хлорида лития при комнатной температуре.

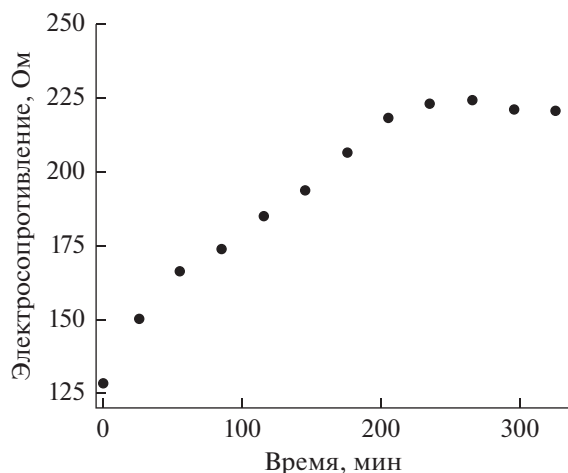


Рис. 11. Зависимость межэлектродного сопротивления от времени электрофоретического осаждения LiCoO_2 на электропроводную оксидную подложку в солевом расплаве.

Электрофоретическое осаждение наночастиц LiCoO_2 на электропроводную керамику в солевом расплаве

В суспензиях наноразмерных частиц LiCoO_2 , образованных в хлоридном расплаве $\text{LiCl}-\text{CoCl}_2$, их сольватация ионами должна проявляться в большей степени, чем в водных электролитах, из-за отсутствия гидратных оболочек. Это указывает на возможность с большой эффективностью проводить осаждение наноразмерных частиц функциональных оксидных материалов — изоляторов (в нашем случае LiCoO_2) на электропроводящие керамики непосредственно в расплавленной солевой реакционной среде, в которой взвешены

частицы продукта реакции. Результаты исследования электрофоретического осаждения наночастиц LiCoO_2 на электропроводную керамику $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ показали, что так же, как и в водных электролитах, из-за преимущественной сольватации наночастиц кобальтата лития катионами солевого расплава они выделялись на отрицательно заряженном электроде.

На рис. 11 показано изменение во времени межэлектродного электросопротивления для конкретного случая электрофоретического осаждения кобальтата лития после его 11-часового синтеза в расплаве $0.80\text{LiCl}-0.20\text{CoCl}_2$ при 720°C . Видно, что выделение LiCoO_2 , накопленного в расплаве, завершилось приблизительно через 4 ч. В водном растворе электролита из-за его более низкой по сравнению с солевым расплавом электропроводности и более слабым сольватирующим эффектом ионов водного электролита, окруженных молекулами H_2O , на осаждение такого же количества взвешенных в электролите наноразмерных частиц кобальтата лития было затрачено времени почти на 2 ч больше.

Спектры комбинационного рассеяния света полученного осадка (рис. 12) указывают на появление полос, свойственных оксидам кобальта (516.4 и 665.9 см^{-1}), который в условиях проведения электрофореза (барботаже воздуха) осаждается в небольшом количестве вместе с кобальтатом лития. Спектр был аналогичен найденным при электрофоретическом осаждении наноразмерных частиц кобальтата лития из их взвесей в водном растворе $\text{LiCl}-\text{CoCl}_2$ на металлических поверхностях при комнатной температуре (рис. 5–7).

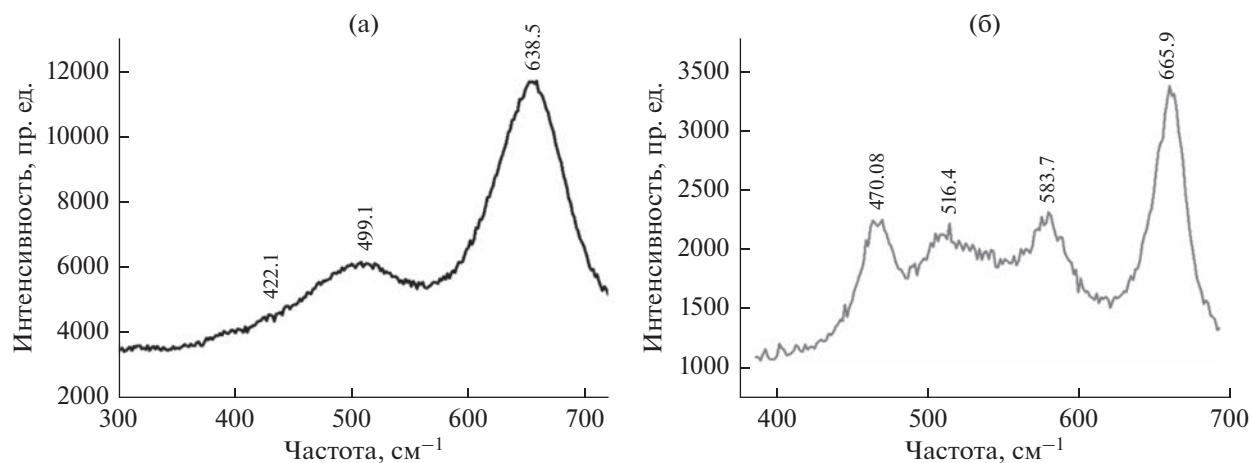
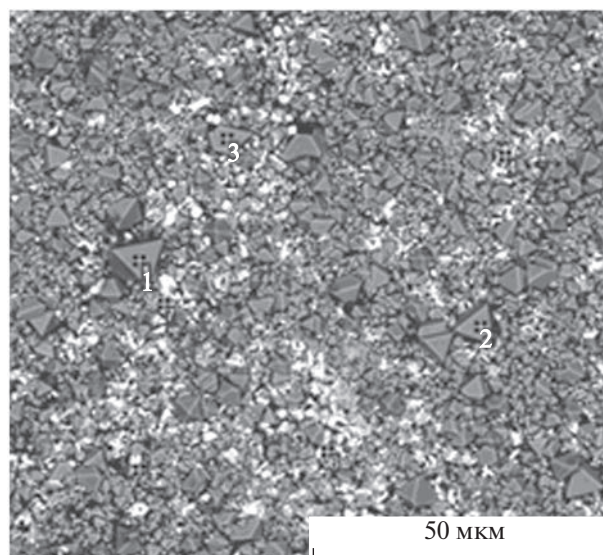


Рис. 12. Спектры КРС поверхности исходной электропроводной оксидной керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (а) и осадка LiCoO_2 (б), полученного методом электрофореза в расплаве $\text{LiCl}-\text{CoCl}_2$ при 700°C .

Таблица 2. Элементный состав поверхностного слоя оксидного электрода ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$) с осадком кобальтата лития (в атомных %) согласно энергодисперсионному анализу

Элемент	O	Mg	Si	Cl	Mn	Fe	Co	Sr	La
1	46.70	0.51	0.00	0.00	15.62	0.48	36.41	0.00	0.27
2	56.39	0.86	0.00	0.00	11.64	0.00	30.78	0.00	0.32
3	53.46	0.67	0.00	0.00	11.29	0.46	33.80	0.00	0.33

Входящие в состав электропроводной оксидной подложки оксиды марганца провоцируют образование на ее поверхности сложных соединений $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ [1] со структурой шпинели $[\text{Fd}\bar{3}m]$, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа, показанными на рис. 13 и в табл. 2. Видно, что в отличие от металлических электродов из-за пористости (15%) электропроводной оксидной подложки и неоднородности ее поверхности не удалось получить в указанных экспериментальных условиях сплошного электрофоретического покрытия кобальтата лития (темные частицы), элементный состав которого соответствует данным в точках 1, 2, 3. Светлые “пятна” на микрофотографии поверхности относятся к участкам оксидного электрода, не покрытым осадком кобальтата лития.



Наложение

Рис. 13. Микрофотография СЭМ поверхности оксидного электрода ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$) после электрофоретического осаждения кобальтата лития в расплаве $\text{LiCl}-\text{CoCl}_2$ при 700°C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненных исследований продемонстрировали возможность осаждения кобальтата лития на электропроводящие материалы в водных и расплавленных солевых электролитах методом электрофореза. Она реализована благодаря сольватации синтезированных в расплавленных солях оксидных наночастиц LiCoO_2 либо ионами самой реакционной среды, либо ионами водных растворов солей. Выявлено, что ионная сольватная оболочка наноразмерных частиц в обоих случаях заряжена положительно. Это обеспечивало электрофоретическое осаждение LiCoO_2 на поверхности отрицательно заряженных металлов (никеля, меди, хром-кобальтового сплава, платины) и электропроводящей оксидной керамики ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$). Описанный в статье и реализованный в лабораторном масштабе простой способ осаждения наноразмерных частиц кобальтата лития на подложках из разных материалов может быть использован для электрофоретического формирования ультратонких пленок других функциональных материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы искренне благодарят сотрудника Института органического синтеза УрО РАН канд. хим. наук О.В. Корякову за проведение анализа пленки кобальтата лития методом НПВО, сотрудника Института физики металлов УрО РАН канд. физ.-мат. наук А.В. Дружинина за плазменно-напыленные металлические электроды и сотрудника Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН доктора хим. наук Д.А. Осинкина за предоставление для исследований оксидного керамического электрода.

Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП “Состав вещества” Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Махонина, Е.В., Первов, В.С., Дубасова, В.С. Оксидные материалы положительного электрода литий-ионных аккумуляторов. *Успехи химии*. 2004. Т. 73. С. 1075. [Makhonina, E.V., Pervov, V.S., and Dubasova, V.S., Oxide materials as positive electrodes of lithium-ion batteries, *Russ. Chem. Rev.*, 2004, vol. 73, p. 991.]
2. Bensalah, N. and Dawood, H., Review on Synthesis, Characterizations, and Electrochemical Properties of Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, *J. Material Sci. Eng.*, 2016, vol. 5, p. 258.
3. Pang, H., Cao, X., Zhu, L., and Zheng, M., *Synthesis of Functional Nanomaterials for Electrochemical Energy Storage*, Singapore: Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2020. 222 p.
4. *Lithium-ion Batteries – Thin Film for Energy Materials and Devices*, Eds. Mitsunobu Sato, Li Lu, and Hiroki Nagai, London: InTechOpen Limited, 2020. 132 p.
5. Wu, J., Yang, S., Cai, W., Bi, Z., Syang, G., and Yao, J., Multi-characterization of LiCoO₂ cathode films using advanced AFM-based techniques with high resolution, *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, 11164.
6. Ohta, N., Takada, K., Sakaguchi, I., Zhang, L., Ma, R., Fukuda, K., Osada, M., and Sasaki, T., LiNbO₃-coated LiCoO₂ as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries, *Electrochem. Comm.*, 2007, vol. 9, p. 1486.
7. Yu, H., Holtz, M.E., Gong, Y., Pearson, J., Ren, Y., Herzing, A.A., Zhang, X., and Takeuchi, I., Nonvolatile multilevel switching in artificial synaptic transistors based on epitaxial LiCoO₂ thin films, *Phys. Rev. Materials*, 2021, vol. 5, 115401.
8. Kawashima, K., Ohnishi, T., and Takada, K., High-Rate Capability of LiCoO₂ Cathodes, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, vol. 3, no. 12, p. 11803.
9. Orikasa, Y., Takamatsu, D., Yamamoto, K., Koyama, Y., Mori, S., Masese, T., Mori, T., Minato, T., Tanida, H., Uruga, T., Ogumi, Z., and Uchimoto, Y., Origin of the Surface Coating Effect of MgO on LiCoO₂ to Improve the Interfacial Reaction between Electrode and Electrolyte, *Adv. Mat. Interfaces*, 2014, vol. 1, no. 9, 00195.
10. Inamoto, J., Fukutsuka, T., Miyazaki, K., and Abe, T., Insight into the state of the ZrO₂ coating on a LiCoO₂ thin-film electrode using the ferrocene redox reaction, *J. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 47, no. 11, p. 1.
11. Oh, Y., Ahn, D., Nam, S., and Park, B., The effect of Al₂O₃-coating coverage on the electrochemical properties in LiCoO₂ thin films, *J. Solid State Electrochem.*, 2009, vol. 14, no. 7, p. 1235.
12. Yan, B., Liu, J., Song, B., Xiao, P., and Lu, L., Li-rich Thin Film Cathode Prepared by Pulsed Laser Deposition, *Scientific Reports*, 2013, vol. 3, 3332.
13. Ohnishi, T., Hang, B.T., Xu, X., Osada, M., and Takada, K., Quality control of epitaxial LiCoO₂ thin films grown by pulsed laser deposition, *J. Mater. Res.*, 2010, vol. 25, no. 10, p. 1886.
14. Iriyama, Y., Inaba, M., Abe, T., and Ogumi Z., Preparation of c-axis oriented thin films of LiCoO₂ by pulsed laser deposition and their electrochemical properties, *J. Power Sources*, 2001, vol. 94, p. 175.
15. Kosuri, Y.R., Penki, T.R., Nookala, M., Morgen, P., and Gowravaram, M.R., Investigations on Sputter Deposited LiCoO₂ Thin Films from Powder Target, *Adv. Mat. Lett.*, 2013, vol. 4, no. 8, p. 615.
16. Yoon, M., Lee, S., Lee, D., Kim, J., and Moon, J., All-solid-state thin film battery based on well-aligned slanted LiCoO₂ nanowires fabricated by glancing angle deposition, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, vol. 412, p. 537.
17. Julien, C.M., Mauger, A., and Hussain, O.M., Sputtered LiCoO₂ Cathode Materials for All-Solid-State Thin-Film Lithium Microbatteries, *Materials*, 2019, vol. 12, no. 17, 2687.
18. Chen, C., Kelder, E.M., van der Put, P.J.J.M., and Schoonman, J., Morphology control of thin LiCoO₂ films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique, *J. Mater. Chem.*, 1996, vol. 6, p. 765.
19. Taniguchi, I. and Nishino, T., Surface Morphology and Electrochemical Properties of LiCoO₂ Thin Films Synthesized by Electrostatic Spray Deposition Method, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 2003, vol. 29, no. 2, p. 226.
20. Donders, M.E., ArnoldBik, W.M., Knoops, H.C.M., Kessels, W.M.M., and Notten, P.H.L., Atomic layer deposition of LiCoO₂ thin film electrodes for all-solid-state Li-ion micro-batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, no. 5, p. A3066.
21. Yuji, H.Y. and Goto, T., Orientation and Morphology of LiCoO₂ Prepared by Chemical Vapor Deposition on Al₂O₃ Single Crystal, *Key Eng. Mater.*, 2012, vol. 508, p. 300.
22. Maruyama, S., Kubokawa, O., Nanbu, K., Fujimoto, K., and Matsumoto, Y., Combinatorial Synthesis of Epitaxial LiCoO₂ Thin Films on SrTiO₃(001) via On-Substrate Sintering of Li₂CO₃ and CoO by Pulsed Laser Deposition, *ACS Comb. Sci.*, 2016, vol. 18, no. 6, p. 343.
23. Goto, A., Hamagami, J.I., Kanamura, K., and Umegaki, T., Electrophoretic Deposition (EPD), LiCoO₂, Lithium-Ion Battery, *Key Eng. Mater.*, 2000, vols. 181–182, p. 159.
24. Kanamura, K., Goto, A., Rho, Y.H., and Umegaki, T., Electrophoretic fabrication of LiCoO₂ positive electrodes for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*, 2001, vol. 97, p. 294.
25. Esper, J.D., Helmer, A., Wu, Y., Bachmann, J., and Klupp Taylor, R.N., Electrophoretic Deposition of Out-of-Plane Oriented Active Material for Lithium-Ion Batteries, *Energy Technol.*, 2021, vol. 9, no. 4, 2000936.
26. Miyazaki, H., Mimaru, Y., Makinose, Y., Tsuji, T., Yamada, H., and Mutai, T., Improvement of the Cycle Property of Binder-Free LiCoO₂ Positive Electrode Film Deposited via the Pulsed Electrophoretic Deposition, *Mater. Trans.*, 2019, vol. 60, no. 12, p. 2576.
27. Caballero, A., Herna'n, L., Melero, M., Morales, J., Moreno, R., and Ferrari B., LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ thick-film electrodes prepared by electrophoretic deposition for use in high voltage lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, p. 583.
28. Sarkar, P. and Nicholson, P.S., Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1996, vol. 79, no. 8, p. 1987.

29. Van der Biest, O. and Vandeperre, L., Electrophoretic Deposition of Materials, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1999, vol. 29, p. 327.
30. Besra, L. and Liu, M., A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), *Prog. Mater. Sci.*, 2007, vol. 52, p. 1.
31. Corni, I., Ryan, M.P., and Boccaccin, A.R., Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, vol. 28, p. 1353.
32. Hong, Y.S., Han, C.H., and Kim, K., Preparation of polycrystalline HT-LiCoO₂ using molten salt synthesis method at 280°C, *Chem. Lett.*, 2000, vol. 29, no. 12, p. 1384.
33. Liang, H., Qiu, X., Zhang, S., He, Z., Zhu, W., and Chen, L., High performance lithium cobalt oxides prepared in molten KCl for rechargeable lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 2004, vol. 6, no. 5, p. 505.
34. Liang, H., Qiu, X., Chen, H., He, Z., Zhu, W., and Chen, L., Analysis of high rate performance of nanoparticled lithium cobalt oxides prepared in molten KNO₃ for rechargeable lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 2004, vol. 6, p. 789.
35. Tan, K.S., Reddy, M.V., Subba Rao, G.V., and Chowdari, B.V.R., High-performance LiCoO₂ by molten salt (LiNO₃:LiCl) synthesis for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 2005, vol. 147, nos. 1–2, p. 241.
36. Fu, J., Bai, Y., Liu, C., Yu, H., and Mo, Y., Physical characteristic study of LiCoO₂ prepared by molten salt synthesis method in 550–800°C, *Mater. Chem. Phys.*, 2009, vol. 115, no. 1, p. 105.
37. Kim, J.H., Myung, S.T., and Sun, Y.K., Molten salt synthesis of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel for 5 V class cathode material of Li-ion secondary battery, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, no. 2, p. 219.
38. Kumagai, N., Oshitari, S., Komaba, S., and Kadoma, Y., Synthesis of hollandite-type Li_yMn_{1-x}Co_xO₂ (x = 0–0.15) by Li⁺ ion-exchange in molten salt and the electrochemical property for rechargeable lithium battery electrodes, *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, no. 2, p. 932.
39. Han, C.-H., Hong, Y.-S., Park, C.M., and Kim, K., Synthesis and electrochemical properties of lithium cobalt oxides prepared by molten-salt synthesis using the eutectic mixture of LiCl–Li₂CO₃, *J. Power Sources*, 2001, vol. 192, p. 95.
40. Han, C.-H., Hong, Y.-S., Kang, E.-J., Shin, J.-S., and Kim, K., Synthesis and Electrochemical Properties of HT-LiCo_{0.8}Ni_{0.2}O₂ Prepared by Molten Salt Synthesis Method using 0.59LiNO₃–0.41LiOH System, *Korean J. Chem. Eng.*, 2001, vol. 18, no. 5, p. 765.
41. Khokhlov, V., Modenov, D., Dokutovich, V., Kochedykov, V., Zakir'yanova, I., Vovkotrub, E., and Beke-tov, I., Lithium oxide solution in chloride melts as a medium to prepare LiCoO₂ nanoparticles, *MRS Commun.*, 2014, vol. 4, p. 15.
42. Hara, K., Yano, T., Suzuki, K., Hirayama, M., Haya-shi, T., Kanno, R., and Hara, M., Raman Imaging Analysis of Local Crystal Structures in LiCoO₂ Thin Films Calcined at Different Temperatures, *Anal. Sci.*, 2017, vol. 33, p. 853.
43. Freitas, B.G.A., Siqueira, Jr. J.M., da Costa, L.M., Ferreira, G.B., and Resende, J.A.L.C., Synthesis and Characterization of LiCoO₂ from Different Precursors by Sol–Gel Method, *J. Brazil. Chem. Soc.*, 2017, vol. 28, no. 11, p. 2254.
44. Julien, C., Local cationic environment in lithium nickel–cobalt oxides used as cathode materials for lithium batteries, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 136–137, p. 887.
45. Rao, M.C. and Hussain, O.M., Spectroscopic investigations on tetravalent doped LiCoO₂ thin film cathodes, *Eur. Phys. J. - Appl. Phys.*, 2009, vol. 48, 20503.
46. Yang, W.-D., Hsieh, C.-Y., Chuang, H.-Jan., and Chen, Y.-S., Preparation and characterization of nano-metric-sized LiCoO₂ cathode materials for lithium batteries by a novel sol–gel method, *Ceram. Int.*, 2010, vol. 36, p. 135.
47. He, Z. and Alexandridis, P., Nanoparticles in ionic liquids: interactions and organization, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, 18238.
48. Xu, Y., Ding, L., Zhong, T., Han, X., Jiao, L., Yuan, H., and Wang, Y., Novel application of LiCoO₂ as a high-performance candidate material for supercapacitor, *J. Energy Chem.*, 2015, vol. 24, p. 193.
49. Mironova-Ulmane, N., Kuzmin, A., Sildos, I., Puust, L., and Grabis, J., Magnon and Phonon Excitations in Nanosized NiO, *Latvian J. Phys. Tech. Sci.*, 2019, vol. 56, no. 2, p. 61.
50. Debbichi, L., Marco de Lucas, M.C., Pierson, J.F., and Krüger, P., Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, p. 10232.
51. Zoölfakar, A.S., Rani, R.A., Morfa, A.J., O'Mullane, A.P., and Kalantar-Zadeh, K., Nanostructured copper oxide semiconductors: A perspective on materials, synthesis methods and applications, *J. Mat. Chem. C*, 2014, vol. 2, p. 27.
52. Graham, G.W., Weber, W.H., McBride, J.R., and Peters, C.R., Raman Investigation of Simple and Complex Oxides of Platinum, *J. Raman Spectrosc.*, 1991, vol. 22, p. 1.
53. Hadjiev, V.G., Iliev, M.N., and Vergilov, I.V., The Raman spectra of Co₃O₄, *J. Phys. C: Solid State*, 1988, vol. 21, p. L199.
54. Azzam, R.M.A. and Bashara, N.M., *Ellipsometry and Polarized Light*, Amsterdam; N.Y.: North-Holland, 1987. 539 p.

УДК 541.136

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ БИОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ С ПОМОЩЬЮ МИКРООРГАНИЗМОВ *Shewanella xiamenensis* И *Escherichia coli* НА МЕДИАТОРНЫХ И БЕЗМЕДИАТОРНЫХ БИОАНОДАХ¹

© 2023 г. И. А. Казаринов^а, *, М. О. Мещерякова^а

^аФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского», ул. Астраханская, 83, Саратов, 410012 Россия

*e-mail: kazarinovia@mail.ru

Поступила в редакцию 28.01.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принята к публикации 22.07.2022 г.

В работе проведена сравнительная оценка эффективности микроорганизмов *Shewanella xiamenensis* и *Escherichia coli*, используемых в качестве биокатализатора в процессе биоэлектрохимического окисления различных субстратов в нейтральных средах на безмедиаторном и медиаторном биоанодах. Показано, что скорость биоэлектрохимического окисления исследуемых органических субстратов (лимонная кислота, глюкоза, сахароза) с помощью клеток *S. xiamenensis* не зависит от концентрации введенного в систему медиатора (метиленового синего) — перенос электронов от клеток на электрод осуществляется в результате прямого контакта клеток с поверхностью электрода. Сравнительный кинетический анализ показал, что клетки *S. xiamenensis* являются менее эффективным биологическим катализатором процесса окисления глюкозы по сравнению с микроорганизмом *E. coli* (в присутствии медиатора). Определены кинетические характеристики реакции окисления глюкозы в системе «медиатор—субстрат—клетки *E. coli*». Установлено, что порядок реакции окисления по глюкозе на аноде равен единице, величина константы скорости этой реакции составляет 0.0214 мин^{-1} , время полупревращения глюкозы — 33 мин. Показано, что исследуемая модельная система позволяет понизить концентрацию глюкозы в рабочем растворе до значения фонового тока, что свидетельствует о почти полной очистке раствора от органического субстрата. Показано, что при решении практических задач для повышения эффективности очистки стоков от органических веществ с помощью безмедиаторных биоанодов необходимо вести поиск новых клеток, в том числе и других клеток рода *Shewanella*, с обязательной иммобилизацией клеток на поверхности электрода с целью повышения электрического контакта.

Ключевые слова: медиаторный и безмедиаторный биоэлектрокатализ, окисление органических субстратов, редокс-медиатор, *Escherichia coli*, *Shewanella xiamenensis*, микробные топливные элементы

DOI: 10.31857/S0424857023020044, EDN: NEKTJN

ВВЕДЕНИЕ

Сокращение зависимости от ископаемого топлива и снижение загрязнений окружающей среды — это основные тенденции, заставляющие человечество искать новые источники энергии. Обработка сточных вод — область, в которой две эти цели могут быть совмещены.

Проблема очистки сточных вод, начиная со второй половины 20-го века, является актуальной для всех стран мира. В США на обработку богатых органикой сточных вод затрачивается около 15 гВт мощности электроэнергии (3% всей элек-

троэнергии, производимой в стране), сами же сточные воды содержат 17 гВт мощности электроэнергии [1]. Поэтому промышленные сточные воды, например от отраслей пищевой промышленности и пивоваренных заводов, сахарных производств, сельскохозяйственные сточные воды от животноводческих ферм, сточные воды целлюлозно-бумажных отраслей производства являются идеальным сырьем для биообработки, так как они содержат высокие уровни легко деградируемого органического материала, что приводит к экономической выгоде даже когда требуется подогрев жидкости.

Кроме того, они уже имеют высокое содержание воды, что исключает необходимость ее добавления. Такие сточные воды — потенциальные

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

объекты переработки, из которых можно получать биоэнергию и биохимикаты. Получение энергии и ценных продуктов могло бы частично скомпенсировать стоимость обработки сточных вод и несколько уменьшить нашу зависимость от ископаемого топлива.

Есть несколько биологических стратегий обработки промышленных и сельскохозяйственных сточных вод [2]:

1. Очистка сточных вод с помощью микробных топливных элементов (МТЭ).

2. Метаногенное анаэробное ферментативное расщепление органических веществ в сточных водах.

3. Ферментативное производство водорода из сточных вод.

4. Биологическое химическое производство.

Три из этих стратегий приводят к выработке биоэнергии (электричество, метан, водород), а четвертая — к ферментативному получению биохимикатов. Однако для внедрения каждой из этих технологий существуют научно-технические проблемы, важнейшей из которых является подбор соответствующих микробиологических систем.

Микробные топливные элементы представляют собой устройства, которые используют определенного типа микроорганизмы в качестве катализаторов для генерации электричества [3–5]. Одним из важнейших достоинств биотопливных элементов является то, что они представляют собой экологически чистые источники электрической энергии. Они работают в нормальных условиях — при температуре и давлении окружающей среды.

Такие технологии, использующие микробные топливные элементы для конвертирования энергии, запасенной в химических связях органических соединений, вызывают в последнее время огромный интерес [6]. Поэтому целью данной работы является сравнительная оценка эффективности микроорганизмов *E. coli* и *S. xiamenensis*, используемых в качестве биокатализатора в процессе биоэлектрохимического окисления различных субстратов в нейтральных средах в присутствии медиатора или без медиатора соответственно.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Микроорганизмы

Клетки *E. coli* штамма K-12 и *S. xiamenensis* IBPRM 628 выращивали на твердой питательной среде LB с последующим пересевом на жидкую питательную среду LB. Состав питательной среды LB (на 1 л воды): пептон — 10 г; дрожжевой экстракт — 5 г; NaCl — 10 г; агар-агар — 30 г. Культивирование *E. coli* проводили в конической колбе

на круговой качалке при температуре 37°C в аэробных условиях, а *S. xiamenensis* — при 28–30°C. После 16-часового культивирования биомасса трижды отмывалась центрифугированием (5000 об./мин, 5 мин) с последующим ресуспендированием в фосфатном буферном растворе (pH 7.0). В 1 мл такой суспензии содержалось 10^9 клеток. (Микроорганизмы предоставлены коллекцией ризосферных микроорганизмов ИБФРМ РАН, г. Саратов.)

Реактивы

В качестве рабочего электролита использовали раствор хлорида натрия, приготовленный растворением кристаллической соли в фосфатном буферном растворе (pH 7.0). Рабочий электролит готовили следующим образом: к 0.067 М раствору $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (23.876 г в 1 л воды) (“ч. д. а.”) приливали 0.067 М раствор KH_2PO_4 (9.072 г в 1 л воды) (“ч. д. а.”) в соотношении 1 : 2 соответственно. Растворы фосфатов готовили растворением навесок кристаллических солей в бидистиллированной воде. Навеску кристаллической соли NaCl (“х. ч.”) растворяли в буферном растворе из расчета 10 г/л.

В качестве медиатора использовали растворы окислительно-восстановительного индикатора — метиленового синего (“ч. д. а.”).

В качестве субстратов были выбраны растворы лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (“х. ч.”), глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (“х. ч.”) и сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (“х. ч.”), моделирующие отходы пищевой промышленности.

При проведении экспериментов использовали различные концентрации растворов медиатора и субстратов.

Электрохимические измерения

Для проведения электрохимического эксперимента использовали стеклянную герметичную трехэлектродную ячейку, снабженную наружной стеклянной рубашкой для термостатирования. Эксперименты проводили в термостатических условиях при температуре 37°C с применением водяного термостата VT-10. Ячейка была снабжена специальным отверстием со стеклянной трубкой для пропускания через рабочий электролит аргона (марки А) с целью удаления из ячейки кислорода и создания анаэробных условий. Перед опытом ячейку тщательно обрабатывали концентрированной серной кислотой ($d = 1.393 \text{ г/см}^3$) и промывали бидистиллированной водой.

В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения (ЭВЛ-1М1), потенциал которого составлял +0.201 В относительно нормального водородного электрода. Электрод сравнения соединялся с ячей-

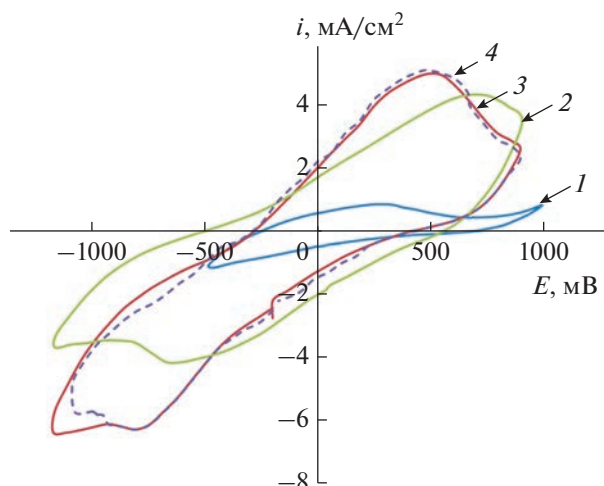


Рис. 1. Циклические вольт-амперные кривые, снятые на стационарном углеграфитовом электроде в рабочем электролите (рН 7.0), содержащем 1×10^{-2} М сахарозы; 1 — фоновый раствор; 2 — с добавлением 2 мл клеток *S. xiamenensis*; 3 — с добавлением 2 мл клеток *S. xiamenensis* и 7.5×10^{-4} М медиатора метиленового синего; 4 — с добавлением 2 мл клеток *S. xiamenensis* и 1.0×10^{-3} М медиатора метиленового синего. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

кой через последовательно собранные агар-агаровый мостик, сифон с краном и капилляр Луггина.

Катодное пространство (отсек вспомогательного электрода) отделялось от анодного пространства стеклянной мембраной (фильтром Шотта). Вспомогательный электрод (катод) представляет собой платиновую проволоку в виде спирали.

В стационарных измерениях рабочими электродами являлись цилиндрические углеграфитовые стержни, укрепленные на вертикальных осях, которые одновременно служили токоподводами. Рабочей поверхностью электродов являлся торец электрода. Нерабочие поверхности электродов (боковые поверхности) изолировали. В качестве материалов для изоляции электрода был выбран фторопласт-4 (тефлон). Электрохимические измерения проводили при постоянном перемешивании электролита.

В методе вращающегося дискового электрода использовали электроды, которые представляли собой диски из стеклоуглерода и графита. Диаметры дисков составляли 3 мм ($S = 0.071 \text{ cm}^2$) и 7 мм ($S = 0.39 \text{ cm}^2$) соответственно.

Непосредственно перед экспериментом проводили обработку поверхностей электродов, которая выражалась в зачистке их наждачной бумагой разной зернистости и промывании горячей концентрированной серной кислотой и бидистиллированной водой. Целью такой обработки являлось удаление с поверхности загрязнений

(в том числе и биомассы), оставшихся на ней после предыдущего эксперимента.

Изучение поляризационных характеристик проводили в электрохимической ячейке с помощью потенциостата IPC-2000, интегрированного с персональным компьютером. Обработку полученных результатов проводили с помощью программы Microsoft Excel.

Собранную ячейку с якорем (состоящим из магнитного сердечника, защищенного полимерной оболочкой) помещали на магнитную мешалку и заполняли электролитом. Платиновую спираль (вспомогательный электрод) погружали в электролит. Затем отсек рабочего электрода герметизировали и деаэрировали аргоном. Термостатирование ячейки осуществлялось в течение всего эксперимента.

После создания в отсеке рабочего электрода нужных физиологических условий: отсутствие кислорода, температура 37°C , постоянное перемешивание — в этот отсек с помощью шприца вводили растворы медиатора, субстрата и бактериальной суспензии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Биоэлектрокаталитическое окисление органических субстратов с помощью бактериальных клеток *S. xiamenensis*

Некоторые виды микроорганизмов в МТЭ способны прямо передавать электроны на анод. К ним можно отнести металловосстанавливающие бактерии, такие как *Geobacter sulfurreducens* [7, 8], *Rhodospirillum rubrum* [9] и *Shewanella putrefaciens* [10–14], которые найдены в донных осадках, где они используют нерастворимые электронные акцепторы, например оксид железа(III) или оксид марганца(IV). Прямой перенос электронов осуществляется благодаря наличию в их наружной мембране цитохромов или благодаря способности развивать электронно-проводящие молекулярные пилы (нанопровода).

S. xiamenensis — граммотрицательная, подвижная палочковидная бактерия, которая была впервые выделена из прибрежного осадка, собранного в Китае. Ее свойства сравнительно мало изучены, поэтому цель нашей работы была определить, в каких системах она работает лучше: в медиаторных или безмедиаторных микробных топливных элементах.

На рис. 1 приведены циклические вольт-амперные кривые, снятые на стационарном углеграфитовом электроде в рабочем электролите (рН 7.0), содержащем 1×10^{-2} М сахарозы, 2 мл клеток *S. xiamenensis* с добавлением (3, 4) и без добавления медиатора (2) метиленового синего.

В табл. 1 приведены значения плотности тока максимума процесса окисления разных субстра-

тов в присутствии клеток *S. xiamenensis* с добавлением и без добавления медиатора метиленового синего.

Из данной таблицы видно, что значения плотностей токов максимумов для различных субстратов с добавлением и без добавления медиатора практически совпадают между собой. Это говорит о том, что введение медиатора метиленового синего в систему “субстрат–клетки *S. xiamenensis*” практически не влияет на скорость процесса.

Данный вывод подтверждается и потенциостатическими исследованиями на вращающемся дисковом электроде. На рис. 2 и 3 представлены потенциостатические кривые анодного окисления исследуемых субстратов при $E = +0.400$ В в присутствии клеток *S. xiamenensis* на вращающемся дисковом электроде при добавлении медиатора метиленового синего и без его добавления.

Представленные на рисунках потенциостатические кривые имеют одинаковую форму независимо от используемого субстрата. Их особенность состоит в том, что наблюдается резкое ускорение процесса окисления субстрата после введения в систему катализатора (бактериальных клеток).

Результаты интегрирования потенциостатических кривых анодного окисления различных субстратов на вращающемся дисковом электроде в

Таблица 1. Значения плотностей токов максимумов процессов окисления различных субстратов в присутствии клеток *S. xiamenensis* с добавлением 7.5×10^{-4} М метиленового синего и без добавления медиатора

Субстрат	$i_{\max}$, мА/см ²	
	без медиатора	с медиатором
Лимонная кислота	2.60 ± 0.10	3.02 ± 0.12
Глюкоза	3.90 ± 0.16	3.98 ± 0.16
Сахароза	4.34 ± 0.17	4.45 ± 0.18

рабочем электролите, содержащем 1×10^{-2} М субстрата и 2 мл клеток *S. xiamenensis* (рис. 2 и 3), представлены в табл. 2.

Таким образом, изучение биоэлектрокаталитического окисления разных органических субстратов (лимонной кислоты, глюкозы и сахарозы) с помощью бактериальных клеток *S. xiamenensis* показало, что скорость биоэлектрохимического окисления исследуемых органических субстратов не зависит от концентрации введенного в систему медиатора (метиленового синего) — перенос электронов от клеток на электрод осуществляется в результате прямого контакта клеток с поверхностью электрода.

Наибольшую электрохимическую активность в исследуемой биоэлектрохимической системе проявляла сахароза. По-видимому, в анаэробных условиях гликолитический распад глюкозы и са-

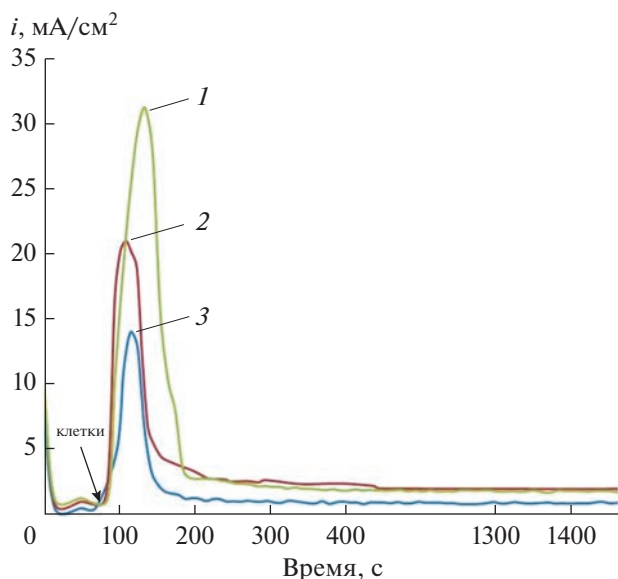


Рис. 2. Потенциостатические кривые процесса анодного окисления субстрата на вращающемся углеродном дисковом электроде в рабочем электролите, содержащем 1×10^{-2} М субстрата, 7.5×10^{-4} М раствора метиленового синего и 2 мл клеток *S. xiamenensis* ($\omega = 1000$ об./мин; $E = +0.400$ В). Субстраты: 1 — сахароза, 2 — глюкоза, 3 — лимонная кислота (стрелкой показан момент введения клеток в систему).

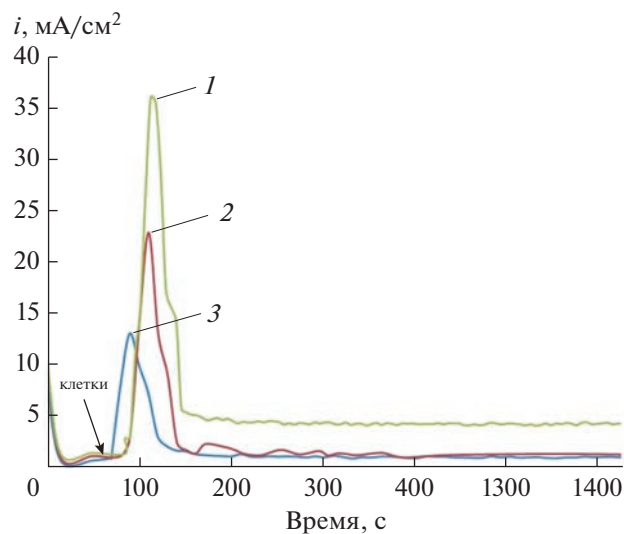


Рис. 3. Потенциостатические кривые процесса анодного окисления субстратов на вращающемся углеродном дисковом электроде в рабочем электролите, содержащем 1×10^{-2} М субстрата и 2 мл клеток *S. xiamenensis* ($\omega = 1000$ об./мин; $E = +0.400$ В). 1 — сахароза, 2 — глюкоза, 3 — лимонная кислота (стрелкой показан момент введения клеток в систему).

Таблица 2. Количества электричества, полученные при анодном окислении различных субстратов на вращающемся дисковом электроде в рабочем электролите, содержащем 1×10^{-2} М субстрата и 2 мл клеток *S. xiamenensis* ($\omega = 1000$ об./мин; $E = +0.400$ В) с медиатором метиленовым синим (7.5×10^{-4} М) и без медиатора

Субстрат	Q , мКл/см ²	
	без медиатора	с медиатором
Лимонная кислота	0.88 ± 0.04	1.03 ± 0.04
Глюкоза	1.88 ± 0.08	2.00 ± 0.08
Сахароза	2.53 ± 0.10	2.40 ± 0.10

Таблица 3. Значения анодных емкостей в зависимости от концентрации глюкозы, полученных при окислении глюкозы на вращающемся дисковом электроде с помощью клеток *S. xiamenensis* и *E. coli* – метиленовый синий (7.5×10^{-4} М) ($\omega = 1000$ об./мин; $E = +0.400$ В)

<i>S. xiamenensis</i>		<i>E. coli</i> + медиатор	
концентрация глюкозы, М	Q , мКл/см ²	концентрация глюкозы, М	Q , мКл/см ²
1×10^{-4}	2.85 ± 0.11	3×10^{-3}	4.05 ± 0.16
1×10^{-3}	3.18 ± 0.13	6×10^{-3}	5.80 ± 0.23
1×10^{-2}	3.43 ± 0.14	9×10^{-3}	7.88 ± 0.32
1×10^{-1}	3.75 ± 0.15	1.2×10^{-2}	9.90 ± 0.40

харозы с помощью клеток протекает до молочной кислоты [3], а поскольку атомов углерода в молекуле сахарозы больше, чем в молекуле глюкозы, то и зависимость анодной емкости, получаемой при окислении сахарозы, от ее молярной концентрации в растворе должна быть выше, чем для глюкозы. Эффективность же окисления лимонной кислоты низкая. Это лишний раз показывает, что подбор биоэлектрохимических систем для решения практических задач носит специфический характер.

Таблица 4. Значения средних анодных токов в зависимости от концентрации глюкозы, полученные при окислении глюкозы на вращающемся дисковом электроде с помощью клеток *S. xiamenensis* и *E. coli* с метиленовым синим (7.5×10^{-4} М) ($\omega = 1000$ об./мин; $E = +0.400$ В)

<i>S. xiamenensis</i>		<i>E. coli</i> + медиатор	
концентрация глюкозы, М	i_{cp} , мА/см ²	концентрация глюкозы, М	i_{cp} , мА/см ²
1×10^{-4}	0.024 ± 0.001	3×10^{-3}	0.034 ± 0.001
1×10^{-3}	0.027 ± 0.001	6×10^{-3}	0.048 ± 0.002
1×10^{-2}	0.029 ± 0.001	9×10^{-3}	0.066 ± 0.003
1×10^{-1}	0.031 ± 0.001	1.2×10^{-2}	0.083 ± 0.003

2. Влияние концентрации глюкозы на ее биоэлектрокаталитическое окисление с помощью клеток *E. coli* и *S. xiamenensis*

В связи с тем, что биоэлектрокаталитические свойства клеток *E. coli* ранее нами широко исследованы на примере глюкозы [15–18], то и сравнение каталитических свойств *E. coli* и *S. xiamenensis* проведены на этом же субстрате.

В табл. 3 представлены анодные электрохимические емкости, полученные при биоэлектрохимическом окислении растворов глюкозы различной концентрации на вращающемся дисковом электроде для безмедиаторных (*S. xiamenensis*) и медиаторных (*E. coli*) систем. Анализ данных таблицы в координатах Q , $\lg C$ представлен на рис. 4.

Из рисунка следует прямо пропорциональная зависимость полученного количества электричества от логарифма концентрации субстрата, которая может быть аппроксимирована следующим уравнением в случае использования клеток *S. xiamenensis*:

$$Q = 4.04 + 0.295 \lg C, \quad (1)$$

а при использовании бактериальной суспензии *E. coli* – уравнением:

$$Q = 27.48 + 9.449 \lg C. \quad (2)$$

Анализ полученных уравнений (1) и (2) показывает, что процесс биоэлектрохимического окисления глюкозы с помощью клеток *E. coli* на медиаторном аноде протекает значительно эффективнее, чем на безмедиаторном электроде в присутствии клеток *S. xiamenensis*.

Для решения практических и кинетических задач более важной является зависимость скорости биоэлектрохимической реакции от концентрации субстрата. В табл. 4 приведены значения среднего тока, полученные при биоэлектрохимическом окислении глюкозы с помощью клеток *S. xiamenensis* и *E. coli* на вращающемся дисковом электроде в потенциостатических условиях при различной исходной концентрации субстрата.

Обработка полученных результатов в координатах “средняя плотность тока окисления суб-

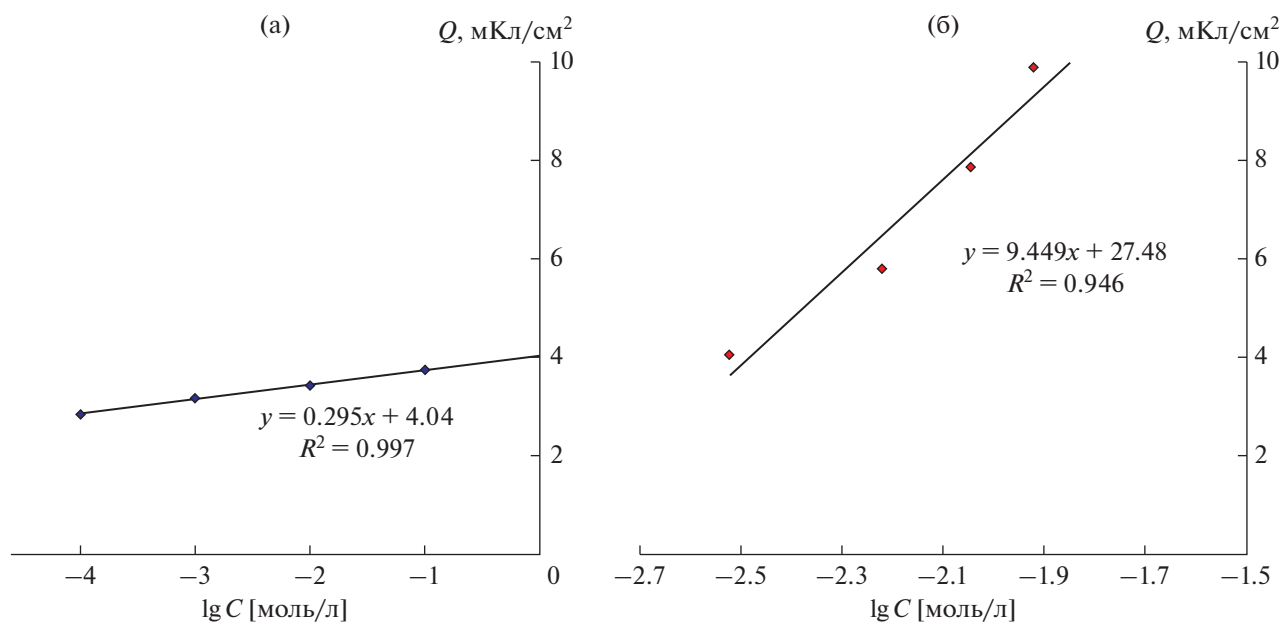


Рис. 4. Зависимость количества электричества, полученного при окислении глюкозы на вращающемся дисковом электроде в рабочем электролите (рН 7.0), содержащем 2 мл клеток *S. xiamenensis* (а) и 2 мл клеток *E. coli* с метиленовым синим (7.5×10^{-4} М) (б), от логарифма концентрации субстрата ($\omega = 1000$ об./мин; $E = +0.400$ В).

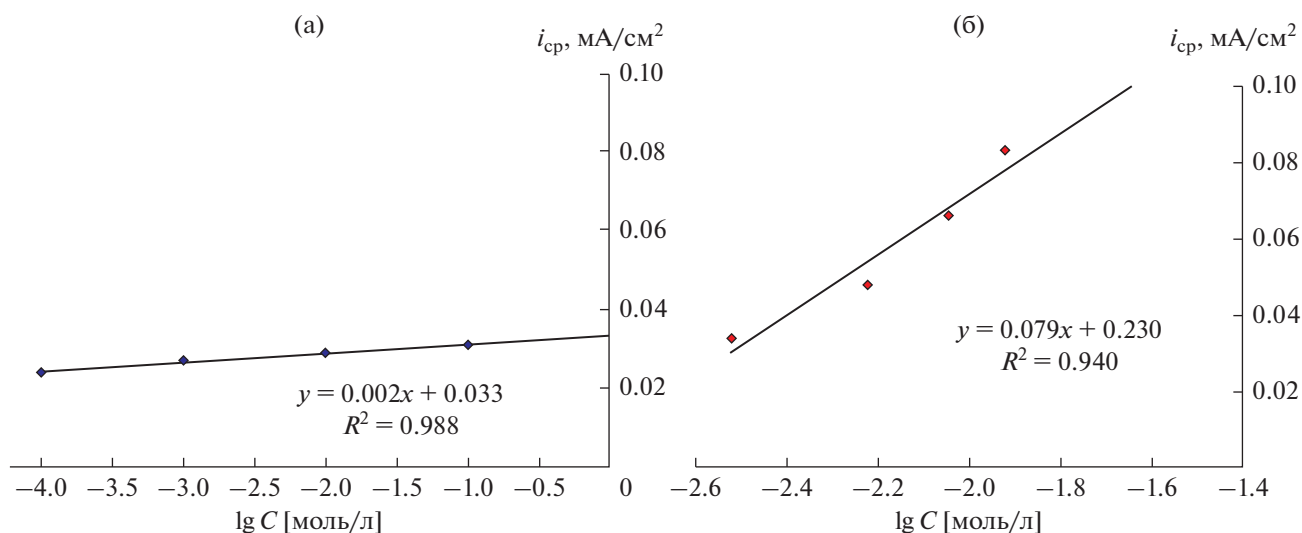


Рис. 5. Зависимость среднего анодного тока, полученного при окислении глюкозы на вращающемся дисковом электроде в рабочем электролите (рН 7.0), содержащем 2 мл клеток *S. xiamenensis* (а) и 2 мл клеток *E. coli* с метиленовым синим (7.5×10^{-4} М) (б), от логарифма концентрации субстрата ($\omega = 1000$ об./мин; $E = +0.400$ В).

стра (i_{cp})—концентрация субстрата ($\lg C$)” представлена на рис. 5. Из рисунка также следует прямо пропорциональная зависимость полученных значений средних токов биоэлектрохимического окисления глюкозы от концентрации субстрата, которая может быть аппроксимирована уравнением (3) в случае использования клеток *S. xiamenensis*:

$$i_{\text{cp}} = 0.033 + 0.02 \lg C, \quad (3)$$

а при использовании бактериальной суспензии *E. coli* — уравнением (4):

$$i_{\text{cp}} = 0.230 + 0.79 \lg C. \quad (4)$$

Полученные результаты действительно показали, что средняя скорость процесса биоэлектрохимического окисления глюкозы на медиаторном аноде с помощью клеток *E. coli* значительно превышает скорость окисления глюкозы на безмедиаторном электроде с помощью клеток *S. xiamen-*

Таблица 5. Зависимость концентрации глюкозы от времени процесса очистки раствора от органического субстрата в системе “медиатор–глюкоза–клетки *E. coli*”, содержащем 7.5×10^{-4} М медиатора и 2 мл бактериальной суспензии на стационарном углеграфитовом электроде при потенциале +0.400 В в условиях интенсивного перемешивания

Время, с	$i_{\text{ср}}$, мкА/см ²	C, М
0	53.3	0.024
60	33.3	0.012
900	13.7	0.006
1800	9.3	0.0045
2700	9.0	0.004
3600	6.7	0.003
4500	4.3	0.002

ensis. Для повышения скорости окисления органических субстратов с помощью безмедиаторных анодов необходима дальнейшая оптимизация биоэлектрохимической системы по концентрации клеток либо нужно вести поиск новых клеток, в том числе и других клеток рода *Shewanella*.

3. Кинетика утилизации глюкозы с помощью клеток *E. coli* на медиаторном биоаноме

Анализируя кинетику явлений, протекающих в биологических системах, важно подобрать та-

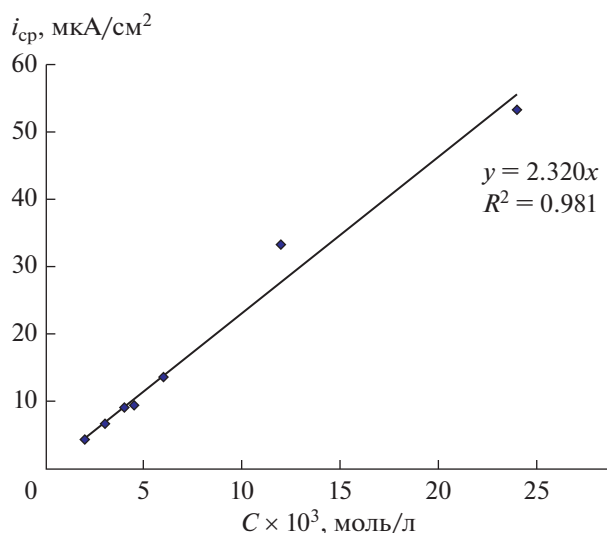


Рис. 6. Зависимость скорости процесса анодного окисления глюкозы от ее концентрации в растворе, содержащем 2 мл бактериальной суспензии клеток *E. coli* и 7.5×10^{-4} М медиатора метиленового синего, на стационарном углеграфитовом электроде в условиях интенсивного перемешивания при $E = +0.400$ В.

кую модель процесса, которая отражает основные свойства системы и может допускать аналитическое рассмотрение.

В табл. 5 приведены кинетические данные об изменении концентрации глюкозы в биоэлектрохимической системе “медиатор–глюкоза–клетки *E. coli*” в процессе очистки рабочего раствора от органического субстрата на стационарном углеграфитовом электроде. Концентрация глюкозы в рабочем растворе определялась методом вращающегося дискового электрода по току максимума вольтамперной кривой процесса окисления глюкозы.

На рис. 6 представлена зависимость скорости реакции анодного окисления глюкозы на стационарном углеграфитовом электроде в рабочем электролите, содержащем клетки *E. coli* и 7.5×10^{-4} М медиатора метиленового синего. Видно, что скорость реакции возрастает пропорционально концентрации субстрата, т.е. по субстрату реакция имеет первый порядок.

На рис. 7 представлена зависимость концентрации глюкозы от времени в ходе процесса анодного окисления глюкозы на стационарном углеграфитовом электроде в рабочем электролите, содержащем 1×10^{-2} М глюкозы и 2 мл клеток *E. coli* и 7.5×10^{-4} М медиатора, при потенциале +0.400 В в условиях интенсивного перемешивания.

Обработка представленной кинетической кривой в соответствии с уравнением для реакции первого порядка в координатах $\ln C$, t (рис. 8) позволила определить значение константы скорости процесса утилизации глюкозы на медиаторном аноде с помощью клеток *E. coli*. Величина константы скорости составила 0.0214 мин^{-1} .

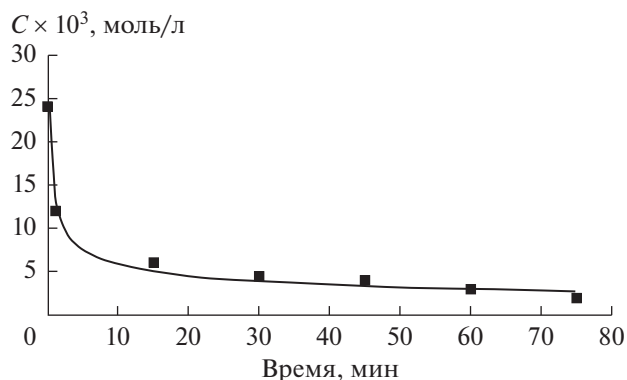


Рис. 7. Зависимость концентрации глюкозы от времени в ходе процесса биоэлектрохимического окисления глюкозы на стационарном углеграфитовом электроде в рабочем электролите, содержащем 1×10^{-2} М глюкозы, 2 мл клеток *E. coli* и 7.5×10^{-4} М медиатора, при потенциале +0.400 В в условиях интенсивного перемешивания.

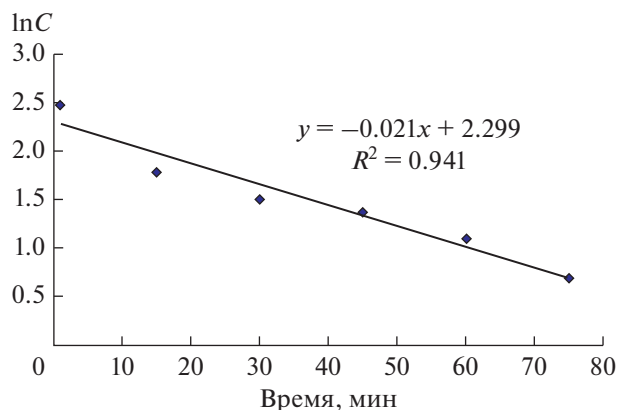


Рис. 8. Обработка кинетической кривой процесса анодного окисления глюкозы на стационарном углеграфитовом электроде в рабочем электролите, содержащем 1×10^{-2} М глюкозы, 2 мл клеток *E. coli* и 7.5×10^{-4} М медиатора, при потенциале +0.400 В в условиях интенсивного перемешивания в координатах $\ln C$, t .

Время полупревращения для реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации исходного вещества и обратно пропорционально константе скорости реакции. Зная порядок реакции и константу скорости реакции, мы можем рассчитать время полупревращения по уравнению (5):

$$t_{1/2} = \ln 2/k. \quad (5)$$

В нашем случае время полупревращения глюкозы на медиаторном биоаноде с помощью клеток *E. coli* составило 33 мин.

Таким образом, проведенные исследования показали, что модельная система “медиатор—глюкоза—клетки *E. coli*” работоспособна, позволяет понизить концентрацию глюкозы в рабочем растворе до значения фонового тока, что свидетельствует о почти полной очистке раствора от органического субстрата. Однако использование медиаторных систем при решении практических задач для очистки стоков от органических субстратов не рационально, так как в этом случае биоанод работает, как правило, в проточном режиме, что увеличивает расход медиаторов и, следовательно, удорожает технологию. Поэтому для повышения эффективности очистки стоков от органических веществ с помощью безмедиаторных биоанодов стоит вести поиск новых клеток, в том числе и других клеток рода *Shewanella*, с обязательной иммобилизацией клеток на поверхности электрода с целью повышения электрического контакта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучено биоэлектрокаталитическое окисление разных органических субстратов (глюкозы, лимонной кислоты и сахарозы) с помощью бактериальных клеток *S. xiamenensis*. Показано, что скорость биоэлектрохимического окисления исследуемых органических субстратов не зависит от концентрации введенного в систему медиатора (метиленового синего) — перенос электронов от клеток на электрод осуществляется в результате прямого контакта клеток с поверхностью электрода. Наибольшую электрохимическую активность исследуемая биоэлектрохимическая система проявляла в присутствии в качестве органического субстрата сахарозы.

2. На примере модельной системы глюкоза—клетки *S. xiamenensis* показана зависимость скорости процесса и количества отданного электричества от концентрации субстрата — глюкозы. Экспериментально получены уравнения, показывающие зависимость скорости биоэлектрохимического окисления глюкозы в отсутствие медиатора с помощью клеток *S. xiamenensis* от концентрации субстрата.

3. Сравнительный кинетический анализ показал, что клетки *S. xiamenensis* являются менее эффективным биологическим катализатором процесса окисления глюкозы по сравнению с микроорганизмом *E. coli* в присутствии медиатора.

4. Определены кинетические характеристики реакции окисления глюкозы на стационарном углеграфитовом электроде в условиях интенсивного перемешивания, содержащем 7.5×10^{-4} М медиатора и бактериальной суспензии 5 мг вл. веса/клеток *E. coli*. Установлено, что порядок реакции окисления по глюкозе на биоаноде равен единице, величина константы скорости этой реакции составляет 0.0214 мин^{-1} , время полупревращения глюкозы — 33 мин.

5. При решении практических задач для повышения эффективности очистки стоков от органических веществ необходима оптимизация биоэлектрохимической системы по концентрации бактериальных клеток *S. xiamenensis*, либо нужно вести поиск новых штаммов, в том числе и других клеток рода *Shewanella*, с обязательной иммобилизацией клеток на поверхности электрода с целью повышения их электрического контакта с электродом.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Logan, E. and Rabaey, K., Conversion of Wastes into Bioelectricity and Chemicals by Using Microbial Electrochemical Technologies, *Science*, 2012, vol. 337, p. 686.
- Angenent, L.T., Karim, K., Al-Dahhan, M.H., Wrenn, B.A., and Domiguez-Espinosa, R. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater, *TRENDS in Biotechnology*, 2004, vol. 22, no. 9, p. 478.
- Казаринов, И.А. *Введение в биологическую электрохимию*. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2012. 216 с. [Kazarinov, I.A., *Introduction to biological electrochemistry* (in Russian), Saratov: Izd-vo Sarat. un-ta, 2011. 216 p.]
- Katz, E., Shipway, A.N., and Willner, I., *Handbook of fuel cells – Fundamentals, Technology and Application*, Vielstich, W., Gasteiger, H.A., and Lamm, A., Eds, London: John Wiley&Sons. Ltd., 2003, vol. 1, p. 2–27.
- Shukla, A.K., Suresh, P., Berchmans, S., and Rajendran, A., Biological fuel cells and their applications, *Current Science*, 2004, vol. 87, no. 4, p. 455.
- Davila, D., Esquivel, J., and Vignes, N., Development and Optimization of Microbial Fuel Cells, *J. New Mater. Electroch. Systems*, 2008, vol. 11, p. 99.
- Bulter, J.I., A diheme c-type cytochrome involved in Fe(III) reduction by *Geobacter sulfurreducens*, *J. Bacteriol*, 2004, vol. 186, p. 4042.
- Methe, B.A., Genome of *Geobacter sulfurreducens*: metal reduction in subsurface environments, *Science*, 2003, vol. 302, p. 1967.
- Rabaey, K., Microbial ecology meets electrochemistry: electricity driven and driving communities, *ISME J.*, 2007, vol. 1, p. 9.
- Lovley, D.R., Microbial energizers: fuel cells that keep on going, *Microbe*, 2006, vol. 1, p. 323.
- Myers, C.R., Localization of cytochromes to the outer membrane of anaerobically grown *Shewanella putrefaciens* MR-1, *J. Bacteriol*, 1992, vol. 194, p. 3429.
- Myers, C.R., Role of outer membrane cytochromes OmcA and OmcB of *Shewanella putrefaciens* MR-1 in reduction of manganese dioxide, *Appl. Environ. Biotechnol.*, 2001, vol. 67, p. 260.
- Kim, H.J., A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium *Shewanella putrefaciens*, *Enzyme Microb. Technol.*, 2002, vol. 30, p. 145.
- Kim, B.H., Direct electrode reaction of Fe(III)-reducing bacterium *Shewanella putrefaciens*, *J. Microbiol. Biotechnol.*, 1999, vol. 9, p. 127.
- Градсков, Д.А., Игнатов, В.В., Казаринов, И.А. Биоэлектрохимическое окисление глюкозы с помощью бактерии *Escherichia coli*. *Электрохимия*. 2001. Т. 37. С.1397. [Gradskov, D.A., Ignatov, V.V., and Kazarinov, I.A., Bioelectrochemical oxidation of glucose using the bacterium *Escherichia coli*, *Russ. J. Electrochem.*, 2001, vol. 37, p. 1216.]
- Кузьмичева, Е.В., Степанов, А.Н., Казаринов, И.А., Игнатов, О.В. Изучение кинетики окисления глюкозы бактериальными клетками *Escherichia coli* с помощью метода вращающегося дискового электрода. *Электрохим. энергетика*. 2007. Т. 7. С. 200. [Kuzmicheva, E.V., Stepanov, A.N., Kazarinov, I.A., and Ignatov, O.V., Study of the kinetics of glucose oxidation by *Escherichia coli* bacterial cells using the rotating disk electrode method, *Elektrokhimicheskaya energetika* (in Russian), 2007, vol. 7, p. 200.]
- Казаринов, И.А., Кузьмичева, Е.В., Игнатова, А.А. Оценка эффективности работы экзогенных редокс медиаторов в биоэлектрохимической системе глюкоза-клетки *Escherichia coli*-медиатор. *Электрохим. энергетика*. 2011. Т. 11. С. 60. [Kazarinov, I.A., Kuzmicheva, E.V., and Ignatova, A.A., Evaluation of the efficiency of exogenous redox mediators in the bioelectrochemical system glucose-cells *Escherichia coli*-mediator, *Elektrokhimicheskaya energetika* (in Russian), 2011, vol. 11, p. 60.]
- Казаринов, И.А., Игнатова, А.А., Наумова, М.Н. Кинетика электрокаталитического окисления глюкозы клетками бактерий *Escherichia coli* в присутствии экзогенных медиаторов. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 97. [Kazarinov, I.A., Ignatova, A.A., and Naumova, M.N., Kinetics of the electrocatalytic oxidation of glucose by *Escherichia coli* bacterial cells in the presence of exogenous mediators, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 87.]

УДК 541.136/.136.88

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА УДЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМООБРАБОТАННОГО НЕФТЯНОГО КОКСА

© 2023 г. Е. В. Кузьмина^а, *, Н. В. Чудова^а, В. С. Колосницын^а

^аУфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, 450054 Россия

*e-mail: kuzmina@anrb.ru

Поступила в редакцию 16.03.2022 г.

После доработки 20.06.2022 г.

Принята к публикации 05.07.2022 г.

Приводятся результаты сопоставительных исследований влияния плотности тока на величины среднего разрядного напряжения и удельной разрядной емкости углеродных электродов на основе термически обработанного нефтяного кокса и графита. Установлено, что углерод, полученный термообработкой нефтяного кокса, обладает лучшими кинетическими характеристиками, чем графит. Увеличение плотности тока с 0.2 мА/см² (36 мА/г) до 2 мА/см² (364 мА/г) приводит к уменьшению разрядной емкости термообработанного нефтяного кокса на 26%, а графита — на 93%. При восстановлении плотности тока до 0.2 мА/см² разрядная емкость углеродных электродов восстанавливается до начального значения. Исследования показали, что увеличение плотности тока также приводит к увеличению среднего разрядного напряжения литий-углеродных ячеек. Так при увеличении плотности тока с 0.2 до 2 мА/см² среднее разрядное напряжение литий-углеродных ячеек с активным компонентом углеродного электрода ТНК увеличивается с 0.39 до 0.62 В, а для графита — с 0.14 до 0.35 В.

Ключевые слова: нефтяной кокс, графит, неупорядоченный углерод, отрицательный электрод, литий-ионный аккумулятор, интеркаляция лития

DOI: 10.31857/S0424857023020068, **EDN:** NFCFPF

ВВЕДЕНИЕ

В первых коммерческих литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) использовали твердый углерод в качестве активного материала отрицательного электрода и LiCoO₂ — положительного [1, 2]. Позднее твердые углероды были заменены на графит, поскольку он обладает большей удельной емкостью (372 мА ч/г) и более низким потенциалом электрохимической интеркаляции катионов лития (0.15–0.25 В относительно литиевого электрода сравнения) [3–5].

Однако, вследствие невысокой скорости электрохимической интеркаляции катионов лития в графит [6] даже относительно небольшое увеличение плотности тока приводит к существенному возрастанию перенапряжения и достижению потенциала выделения металлического лития. В этом случае на графитовых электродах металлический литий электрохимически осаждается в виде мелкодисперсных осадков, которые могут приводить к увеличению скорости восстановительной деструкции компонентов электролитных

систем и внутренним замыканиям. В худших случаях образование мелкодисперсных осадков лития может вызвать возгорание, разгерметизацию и даже взрыв аккумуляторов.

В высокомоощных литий-ионных аккумуляторах в качестве активных материалов отрицательных электродов используют титанаты лития, поскольку они способны к обратимой электрохимической интеркаляции катионов лития при высоких токовых нагрузках. Катионы лития интеркалируются в титанаты лития при потенциалах 1.5 В относительно литиевого электрода сравнения [7], поэтому возможность электрохимического выделения металлического лития практически сводится к нулю. Благодаря этому, литий-ионные аккумуляторы с отрицательными электродами на основе титанатов лития обладают высокой безопасностью даже при высоких токовых нагрузках. Однако из-за высокого потенциала электрохимической интеркаляции/деинтеркаляции катионов лития и относительно низкой электрохимической удельной емкости титанатов лития их применение в качестве активных материалов от-

рицательных электродов приводит к существенному уменьшению удельной энергии ЛИА.

Поэтому актуальна разработка активных материалов для отрицательных электродов, способных обратимо интеркалировать ионы лития при потенциалах более положительных, чем потенциал осаждения металлического лития при высоких токовых нагрузках. Такие материалы могут быть созданы на основе структурно-неупорядоченных углеродов, получаемых термообработкой нефтяного кокса. В отличие от графита и других упорядоченных углеродов, неупорядоченные углеродные материалы не имеют дальнедействующей периодической структуры в плоскости или вдоль направления упаковки. Они образованы случайно ориентированными графитовыми микродоменами с sp^2 -гибридизацией, частично сшитыми sp^3 -гибридизованными атомами углерода [6]. При высокотемпературной обработке (1500–3000°C) структурно-неупорядоченные углероды приобретают упорядоченную структуру, т.е. графитизируются. Электрохимическая интеркаляция катионов лития в структурно-неупорядоченные углероды, осуществляется в широком диапазоне электродных потенциалов 1.5–0 В относительно литиевого электрода сравнения [8].

Структурно-неупорядоченные углероды могут быть получены термообработкой нефтяного кокса в различных условиях. Нефтяной кокс (НК) является крупнотоннажным продуктом вторичной переработки нефти. Он доступен, относительно дешев. Нефтяные коксы относятся к мягким углеродам. Ранее было показано, что нефтяные коксы могут быть использованы в качестве материалов отрицательных электродов ЛИА [9–11].

Ранее нами было показано, что интеркаляция катионов лития в термообработанный нефтяной кокс осуществляется в широком диапазоне потенциалов, что позволяет достичь высокую зарядную емкость (200–250 мА ч/г) при окончании катодного заряда при потенциале 50–100 мВ относительно литиевого электрода для предотвращения возможности электрохимического выделения металлического лития [12].

Помимо удельной емкости, важной характеристикой перспективных электродных материалов для ЛИА является скорость электрохимической интеркаляции ионов лития, т.е. зависимость удельной емкости электродных материалов от плотности тока.

Поэтому с целью разработки дешевых, доступных и безопасных материалов для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов нами были проведены сопоставительные исследования влияния плотности тока на удельные энергетические характеристики термообработанного нефтяного кокса и графита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нефтяной кокс электродный (ТУ 0258-098-00151807-98 с изм. 1-4, ТУ 38.1011320-90 с изм. 1-4, Новоуфимский НПЗ г. Уфа, Россия) подвергали термической обработке в собственных парах, выдерживая образцы при 1000°C в течение 10 ч в закрытом керамическом тигле, заполненном углеродом на 2/3 от его объема. Скорость нагрева составляла 10°C/мин. По достижении заданной температуры образец выдерживали в течение 10 ч, затем выключали нагрев и, не открывая тигель, охлаждали до 600°C, переносили в эксикатор и охлаждали до комнатной температуры.

Графит (Dianshi, Китай) использовали без предварительной обработки.

Удельную площадь поверхности углеродных материалов оценивали методом сорбции красителей по метиловому оранжевому [13, 14]. Удельное объемное сопротивление измеряли в кондуктометрических ячейках с блокирующими электродами, изготовленными из нержавеющей стали, при фиксированном давлении 6.4×10^4 кг/см².

Кислотно-основные свойства углеродов определяли кислотно-основным титрованием с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

Исследование электрохимических свойств углеродных материалов проводили в двухэлектродных дисковых разборных ячейках типа Swagelok cell®. Давление поджима электродного блока составляло 0.3 кг/см².

Углеродные электроды изготавливали отливкой водной суспензии смеси, состоящей из 94 мас. % активного материала (термообработанный нефтяной кокс (ТНК) или графит), 1 мас. % сажи (Super P, Китай) и 5 мас. % связующего LA-132 (Китай), на медную фольгу, толщиной 16 мкм. После отливки суспензии на медную фольгу электроды сушили при 40°C в течение 1 ч. Затем каландрировали и вырубали в размер. Готовые электроды сушили в статическом вакууме при 40°C над молекулярными ситами 4 Å не менее 24 ч. Содержание термообработанного нефтяного кокса или графита в электродах составляло 5.5 мг/см².

Литиевые электроды вырубали из металлической литиевой фольги, толщиной 100 мкм (China Lithium Energy Ltd., Китай), в размер.

В качестве сепаратора использовали комбинацию из 2 слоев нетканого полипропилена и 1 слоя микропористого полипропилена (Celgard®3501).

Электролитом был 1М раствор LiPF_6 в смеси диметилкарбоната (DMC), этилметилкарбоната (EMC) и этиленкарбоната (EC) (20 : 45 : 20 мас. %) с добавкой винилкарбоната (VC, 1%). Количество электролита в ячейках составляло 30 мкл/см².

Все операции по сборке электрохимических ячеек выполняли в перчаточном боксе в атмосфере сухого воздуха (содержание воды не превышало 2 ppm).

После сборки все электрохимические ячейки помещали в воздушный термостат и выдерживали при 30°C 1 ч до стабилизации их характеристик и затем измеряли их электрохимический импеданс. Электрохимический импеданс регистрировали на гальваностат-потенциостате SP-200 (BioLogic, Франция) в диапазоне частот 0.01 Гц–7 МГц, амплитуда возмущения была 4 мВ.

Гальваностатическое зарядно-разрядное циклирование ячеек осуществляли с помощью батарейного тестера BCS-800 (BioLogic, Франция). Один цикл состоит из катодного заряда (интеркаляция лития в углерод) и анодного разряда (деинтеркаляция катионов лития из углерода) литий-углеродных ячеек.

Ячейки циклировали в диапазоне потенциалов 50–1000 мВ отн. Li/Li⁺. Плотность тока варьировалась в диапазоне 0.1–2.0 мА/см² (18–364 мА/г).

Все электрохимические исследования проводили при температуре 30 ± 0.1°C.

Коэффициенты диффузии ионов лития оценивали методом спектроскопии электрохимического импеданса [15–18] для нелитированных и литированных углеродных электродов, изготовленных из графита или термически обработанного нефтяного кокса. Коэффициент диффузии рассчитывали по уравнению 1.

$$D = \left[\frac{RT}{\sqrt{2}AF^2\sigma_w c} \right]^2, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии ионов лития, м² с^{−1}; R — универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж К^{−1} моль^{−1}; T — температура, К; A — габаритная площадь электрода, м²; F — постоянная Фарадея, 96486 Кл моль^{−1}; σ_w — коэффициент, Ом/(м² с^{0.5}); c — концентрация ионов лития, моль м^{−3}.

Коэффициент σ_w определяли, как тангенс угла наклона прямой зависимости мнимой составляющей импеданса ячеек от обратного корня частоты в диапазоне частот 10–150 мГц.

Следует отметить, что уравнение (1) расчета коэффициента диффузии справедливо для идеальных систем. Существуют разные способы учета неидеальности систем, и как следствие коэффициенты диффузии катионов лития в углеродных материалах, определенные различными методами, плохо совпадают между собой [19]. Поскольку целью работы была только сопоставительная оценка коэффициентов диффузии в различных углеродных материалах, нами был вы-

бран простой в исполнении метод, широко описанный в научной литературе.

Для ячеек с нелитированными углеродными электродами концентрацию ионов лития в поверхностном слое углеродных материалов принимали равной концентрации соли в растворе 1 М.

Литирование углеродных электродов осуществляли электрохимически. Для этого собирали ячейки с металлическим литиевым электродом, которые катодно поляризовали плотностью тока 0.1 мА/см². Интеркаляцию ионов лития проводили до достижения напряжения на ячейках, равного 50 мВ. Затем литий-углеродные ячейки переносили в перчаточный бокс, разбирали, извлекали из них литированные углеродные электроды, с которыми собирали симметричные углерод/углеродные ячейки. Ячейки помещали в термостат при 30 ± 0.1°C до стабилизации их характеристик и затем измеряли электрохимический импеданс в диапазоне частот 10 мГц–7 МГц, амплитуда возмущающего сигнала была 4 мВ.

Концентрацию катионов лития в углеродных электродах рассчитывали, исходя из величины электрохимической емкости, по уравнению:

$$c_{\text{Li}^+} = \frac{Q \times 100\%}{FAh(100 - P)}, \quad (2)$$

где c_{Li^+} — концентрация ионов лития, моль/м³; Q — зарядная емкость, А ч; F — постоянная Фарадея, 26.8 А ч; A — габаритная площадь электрода, м²; h — толщина электродного слоя, м; P — пористость электродного слоя, %.

Все эксперименты проводили не менее 3 раз. Экспериментальная ошибка измерений не превышала 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Некоторые свойства термообработанного нефтяного кокса и графита суммированы в табл. 1. По сравнению с графитом термообработанный нефтяной кокс обладает меньшим удельным объемным сопротивлением, большими удельной площадью поверхности и коэффициентами диффузии ионов лития. В отличие от графита, ТНК обладает кислотными свойствами.

Годографы импеданса симметричных ячеек с нелитированными углеродными электродами (рис. 1а) представляют собой вырожденную полуокружность, переходящую в дугу. Размер вырожденной полуокружности существенно меньше дуги. Годограф плохо поддается обработке методом эквивалентных схем. Сопротивление переноса заряда на электродах можно оценить с ошибкой соизмеримой с диаметром полуокружности.

Годографы импеданса симметричных углерод-углеродных ячеек с литированными углеродными

Таблица 1. Физико-химические свойства термообработанного нефтяного кокса и графита

Показатели	Термообработанный нефтяной кокс	Графит
Удельное объемное сопротивление, Ом см	0.03	0.53
Удельная площадь поверхности по МО, м ² /г	6.8	1.2
Коэффициент диффузии Li ⁺ в поверхностном слое нелитированного углеродного материала, м ² /с	12×10^{-12}	3.4×10^{-12}
Коэффициент диффузии Li ⁺ в литированном углеродном материале, м ² /с	12×10^{-16}	8×10^{-16}
Кислотность (c_{H^+}), ммоль/г(С)	0.013	$\ll 0.001$
Основность (c_{OH^-}), ммоль/г(С)	$\ll 0.001$	$\ll 0.001$

материалами состоят из двух вырожденных полуокружностей, переходящих в дугу (рис. 1б). Сопротивление переноса заряда на литированных электродах из ТНК составляет 8.5 ± 0.5 Ом, а на электродах из графита — 15.8 ± 0.6 Ом.

Сопротивление переноса заряда оценивали по эквивалентной схеме, представленной на рис. 1б.

Формы годографов импеданса литий-углеродных ячеек подобны для графита и ТНК и имеют классическую форму (рис. 1в) и представляют собой вырожденную полуокружность, переходящую в дугу. Сопротивление электролита во всех ячейках было 1.6 ± 0.2 Ом, сопротивление переноса заряда на электродах литий-углеродных ячеек составило для ТНК 32 ± 2 Ом, для графита 40 ± 5 Ом. Различие в сопротивлении переноса заряда ячеек невелико и близко к разбросу экспериментальных данных. Годографы импеданса литий-углеродных ячеек с литированными углеродными электродами подобны годографам импеданса ячеек с нелитированными углеродными электродами и состоят из вырожденной полуокружности, переходящей в дугу. Сопротивление переноса заряда на электродах литий-углеродных ячеек составляет 18 ± 1 Ом. После литирования ячеек сопротивление электродов уменьшилось вдвое.

Таким образом, можно заключить, что термообработанный нефтяной кокс обладает лучшими транспортными свойствами по сравнению с промышленным графитом: большим коэффициентом диффузии, меньшим сопротивлением переноса заряда и меньшим удельным сопротивлением. Хорошие транспортные свойства термообработанного нефтяного кокса могут быть обусловлены несколькими факторами: особенностью строения кристаллической решетки (что требует дополнительных исследований), а также большей площадью поверхности.

Формы зарядно-разрядных кривых (рис. 2) электродов на основе нефтяного кокса и графита

различны. При катодном заряде электродов на основе термообработанного нефтяного кокса потенциал ячеек плавно уменьшается. Примерно при 500 мВ наблюдается слабовыраженный перегиб. Анодные разрядные кривые электродов на основе ТНК подобны зарядным: происходит плавное увеличение потенциала с перегибом около 200 мВ.

Электрохимическое восстановление мягких неупорядоченных углеродов в литий-ионных системах осуществляется по нескольким механизмам одновременно: интеркаляция, адсорбция, заполнение полостей (дефектов) и пор, взаимодействие с гетероатомами и функциональными группами, содержащимися на поверхности, а также накопление на границе раздела фаз [6]. Пологая форма зарядной и разрядной кривой нефтяного кокса может быть объяснена именно этим.

В идеальном случае внедрение лития в углерод полностью обратимо. Однако на практике при катодном заряде на первом цикле затрачивается большее количество электричества, чем в последующем анодном процессе. Разница между количеством электричества катодного ($Q_{кат}$) и анодного ($Q_{ан}$) полуциклов составляет необратимую емкость ($Q_{необр}$). Причиной необратимой емкости являются побочные процессы, протекающие при катодной поляризации углеродного электрода: на поверхности углерода до и параллельно интеркаляции лития происходит электрохимическое восстановление компонентов электролитной системы, на что тратится определенное количество электролита [20]. Кроме того, если на поверхности углерода содержатся функциональные группы, то они также могут подвергаться электрохимическому восстановлению [21, 22]. Продукты восстановления формируют на поверхности углеродных частиц барьерный слой твердого электролита, обладающего проводимостью по ионам ли-

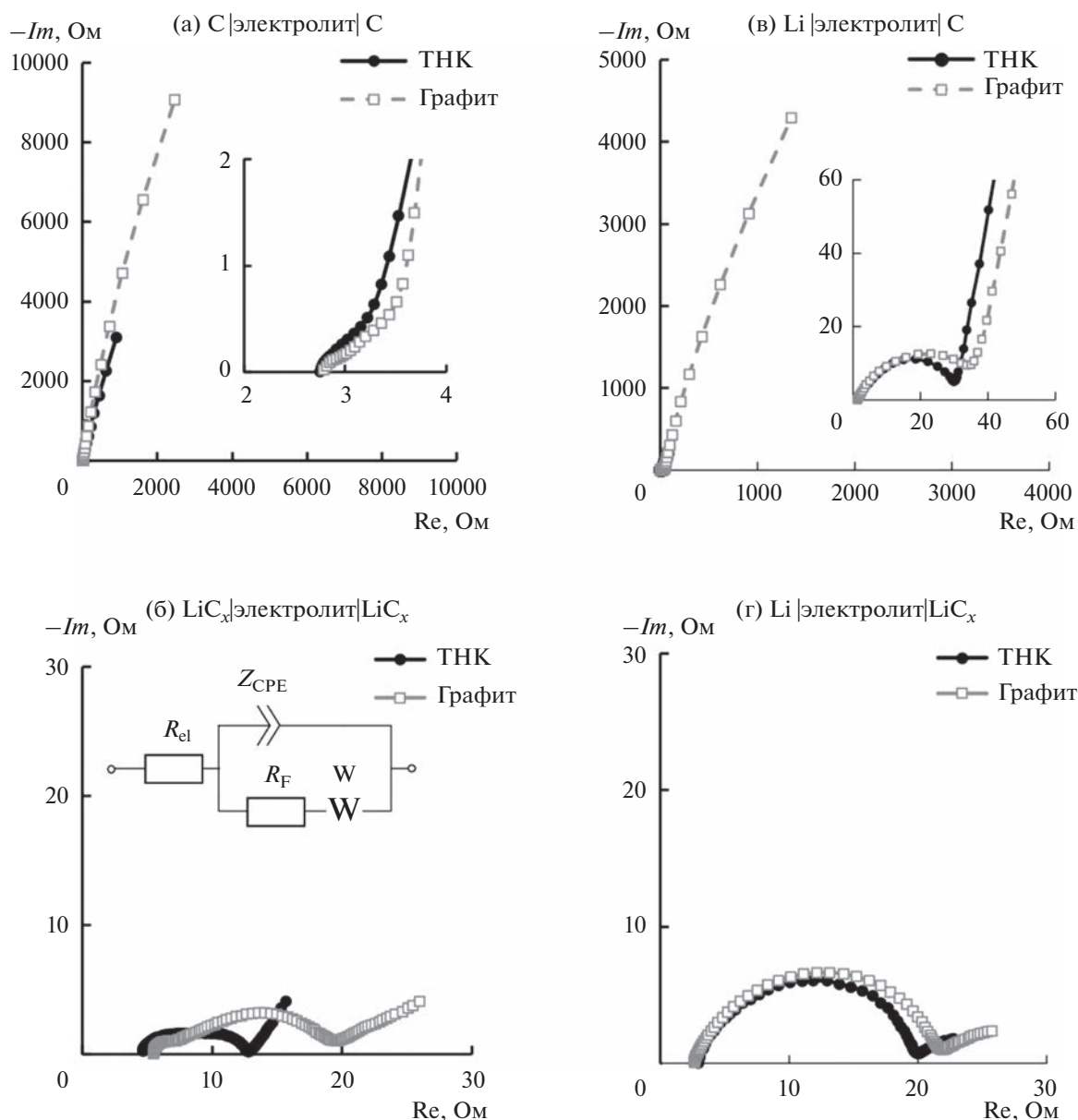


Рис. 1. Годографы импеданса симметричных ячеек с нелитированными (а) и литированными углеродными электродами (б) и литрий-углеродных ячеек с нелитированными (в) и литированными углеродными электродами (г). Активный материал электродов приведен в легенде. Углеродный материал: ● — нефтяной кокс, □ — графит. Элементы эквивалентной схемы: R_{el} — сопротивление электролита, R_F — сопротивление переноса заряда, CPE — элемент постоянной фазы, W — элемент Варбурга.

тия и предотвращающего дальнейшее восстановление компонентов электролитной системы [22].

При заряде на 1-м цикле зарядная катодная емкость составила 515 мА ч/г(C), а разрядная анодная емкость — 294 мА ч/г(C). Необратимая емкость составила 221 мА ч/г, т.е. 43% от зарядной емкости. Необратимая емкость ТНК обусловлена не только восстановлением компонентов электролитной системы, но и электрохимиче-

ским восстановлением функциональных групп, содержащихся на поверхности нефтяного кокса.

Для оценки вклада в необратимую емкость кислотных или основных групп, которые могут содержаться на поверхности углеродных материалов, нами были изучены кислотно-основные свойства термообработанного нефтяного кокса и графита (табл. 1). Исследования показали, что на поверхности ТНК содержание кислотных групп составило 0.013 ммоль/г(C). На поверхности гра-

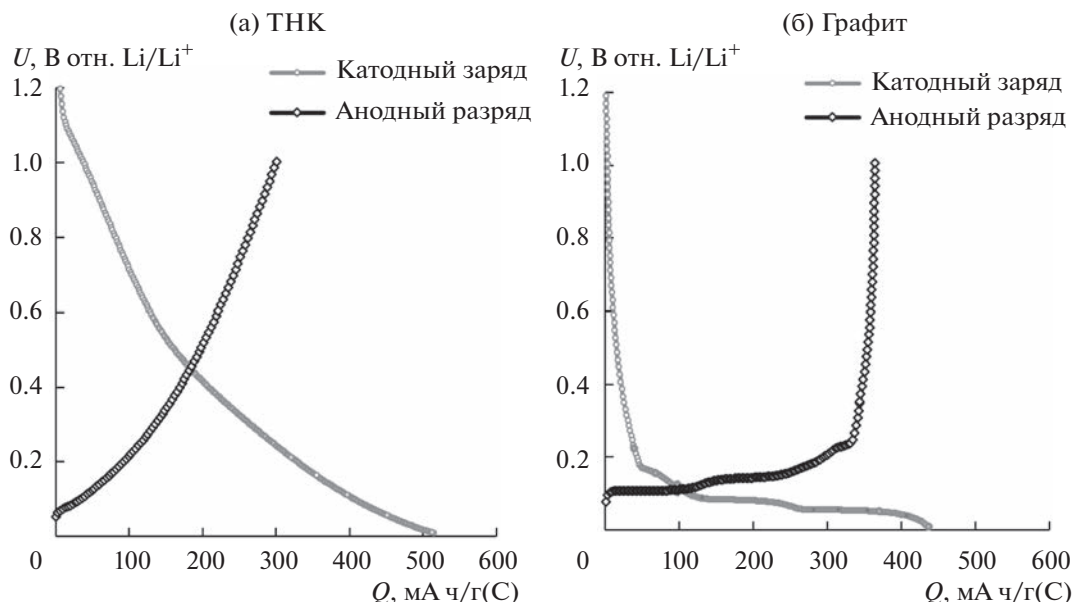


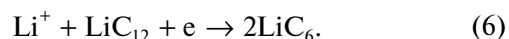
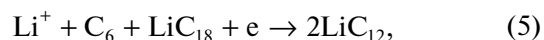
Рис. 2. Зарядные и разрядные кривые углеродных электродов на 1-цикле. Активный материал углеродного электрода: а – термообработанный нефтяной кокс, б – графит. Плотность тока 0.2 mA/cm^2 . Диапазон потенциалов 10–1000 мВ. Температура 30°C .

фита кислотные и основные группы определить не удалось. При первом катодном заряде содержащиеся кислотные группы могут подвергаться электрохимическому восстановлению, что также вносит свой вклад в необратимую емкость на первом цикле. Однако содержание кислотных групп невелико, и вклад в величину необратимой емкости небольшой. Например, если допустить, что протекает реакция по уравнению (3), то на эту реакцию будет затрачено только 0.35 mA h/g(C) , что существенно ниже необратимой емкости на первом цикле (221 mA h/g(C)). Таким образом, необратимая емкость обусловлена восстановлением компонентов электролитной системы



Форма зарядной кривой электродов на основе графита (рис. 2б) описана многократно в научной литературе, и механизм взаимодействия катионов лития с графитом подробно изучен [6]. В начале заряда графитовых электродов происходит восстановление примесей, содержащихся в электролитном растворе и сорбированных в электроде. Этому процессу соответствует резкое снижение напряжения на начальном участке зарядной кривой. Разрядная емкость этого участка составляет примерно 50 mA h/g(C) . По достижению примерно 0.2 V отн. Li/Li^+ наблюдается небольшая площадка, соответствующая восстановлению компонентов электролитной системы с формированием защитного слоя твердого электролита на поверхности графита. Длина площадки составляет примерно $30\text{--}40 \text{ mA h/g(C)}$. При продол-

жении заряда графитового электрода на зарядной кривой наблюдаются три площадки: примерно при 80 , 50 и 10 mV отн. Li/Li^+ , соответствующие электрохимической интеркаляции катионов лития в кристаллическую решетку графита с образованием соединений LiC_{18} , LiC_{12} и LiC_6 соответственно (уравнения (4)–(6)).



Необратимая емкость графитового электрода составила 73 mA h/g , т.е. 16% , что хорошо согласуется с литературными данными [6].

Поскольку процессы электрохимического восстановления компонентов электролитной системы гетерогенные, скорость реакции будет зависеть в том числе и от площади поверхности углеродного материала. Удельная площадь поверхности графита $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ по метиловому оранжевому, а ТНК $6.8 \text{ m}^2/\text{g}$. Необратимая емкость графитового электрода, приведенная к удельной площади поверхности графита по МО, составила 61 mA h/m^2 , для электродов на основе термообработанного нефтяного кокса – 31 mA h/m^2 . Сопоставление величин приведенной необратимой емкости к площади поверхности позволяет заключить, что на поверхности графита электрохимическое восстановление компонентов электролитной системы осуществляется более интенсивно.

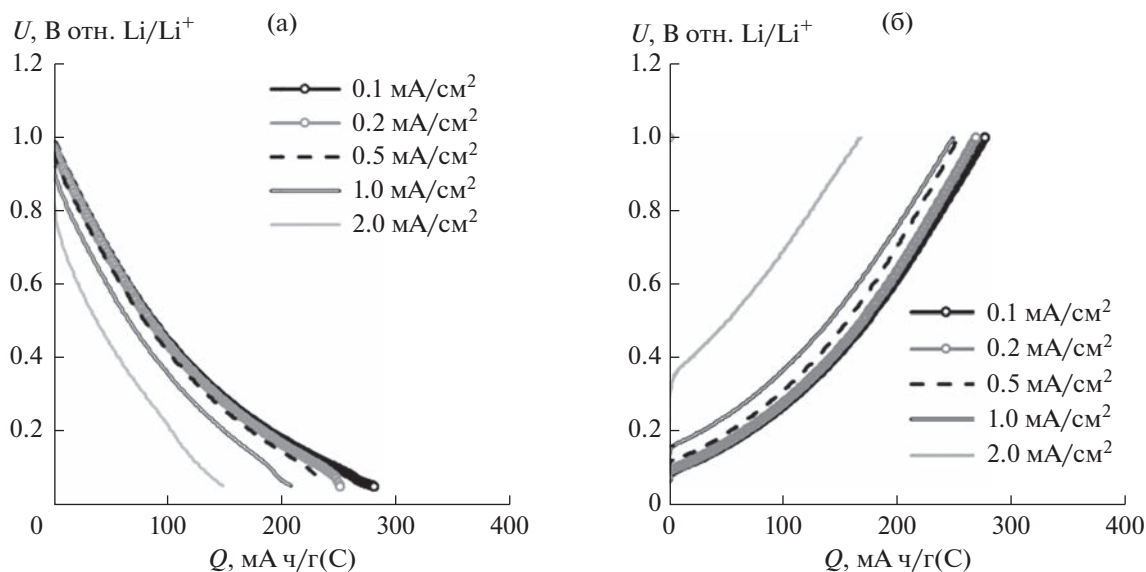


Рис. 3. Влияние плотности тока на форму зарядных (а) и разрядных (б) кривых электродов на основе термообработанного нефтяного кокса. Плотности тока: 0.1 mA/cm^2 (18 mA/g), 0.2 mA/cm^2 (36 mA/g), 0.5 mA/cm^2 (91 mA/g), 1 mA/cm^2 (182 mA/g), 2 mA/cm^2 (364 mA/g). Диапазон потенциалов 50–1000 мВ отн. Li/Li^+ .

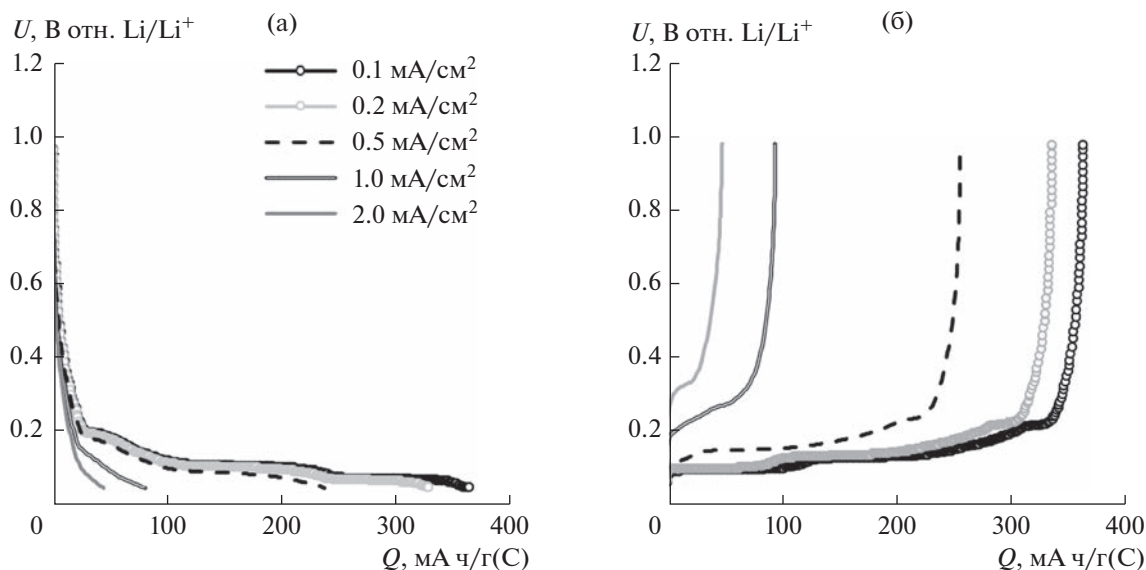


Рис. 4. Влияние плотности тока на форму зарядных (а) и разрядных (б) кривых электродов на основе графита. Плотности тока: 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 mA/cm^2 . Диапазон потенциалов 50–1000 мВ отн. Li/Li^+ .

Установлено, что плотность поляризующего тока не оказывает влияние на форму зарядно-разрядных кривых термообработанного нефтяного кокса (рис. 3). Наблюдается только некоторое увеличение перенапряжения.

Исследования показали, что увеличение плотности тока с 0.1 до 2 mA/cm^2 приводит к увеличению среднего напряжения разряда литий-углеродных ячеек с электродами на основе ТНК в 1.6 раз, с 0.39 до 0.62 В. За среднее напряжение

разряда литий-углеродных ячеек принимали напряжение на ячейках, соответствующее разряду ячеек на 50% от разрядной емкости.

Более сильное влияние плотность тока оказывает на форму зарядных и разрядных кривых графитовых электродов (рис. 4). При увеличении плотности тока с 0.1 до 0.5 mA/cm^2 (с 33 до 93 mA/g) происходит увеличение перенапряжения, но форма зарядных и разрядных кривых сохраняется неизменной. При дальнейшем увеличении плотности

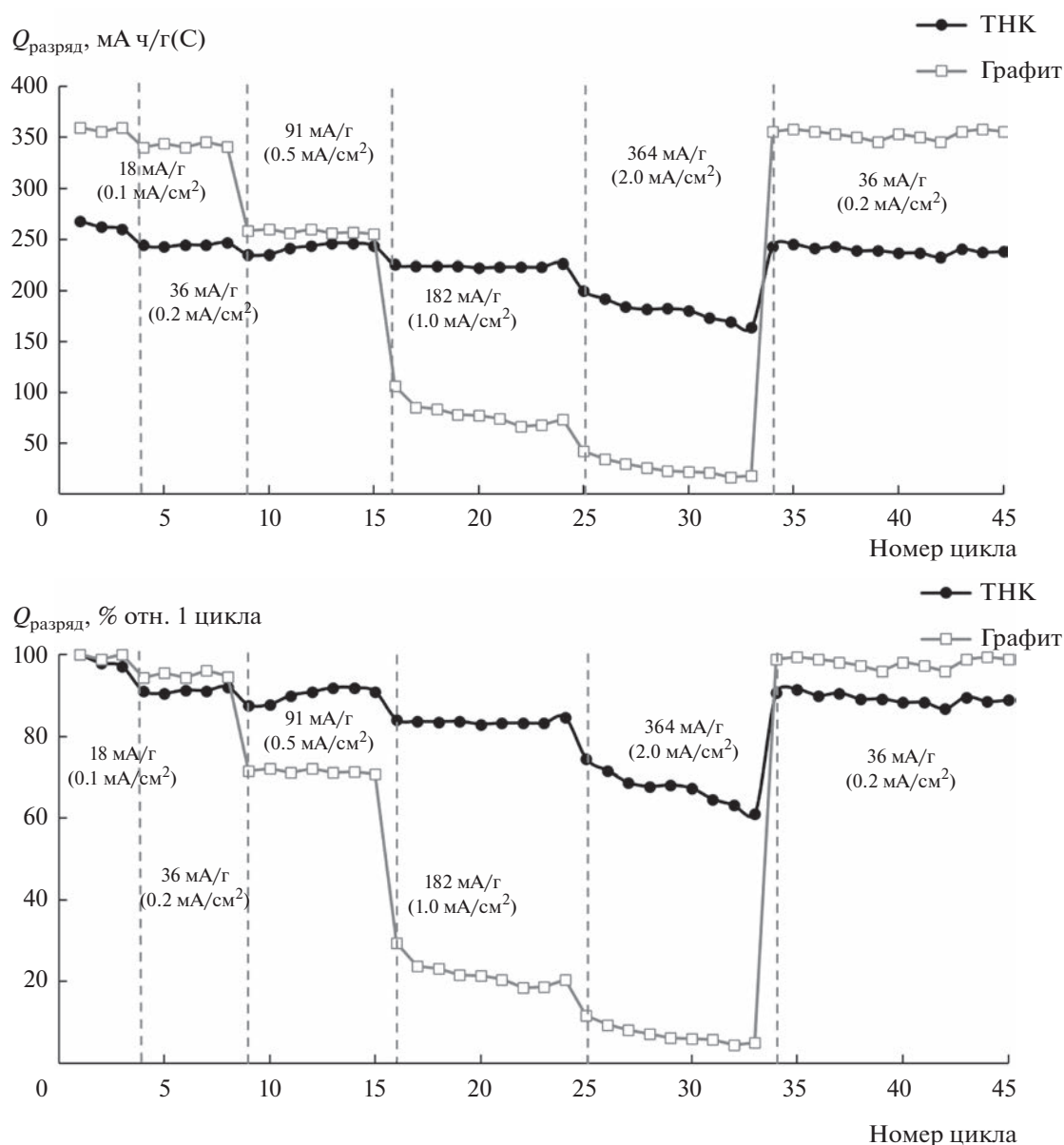


Рис. 5. Влияние плотности тока на величину обратимой разрядной емкости углеродных электродов в литий-углеродных ячейках. Плотность тока заряда и разряда указана в мА/г и мА/см². Углеродный материал: ● – нефтяной кокс, □ – графит.

тока на зарядной и разрядной кривых наблюдается только одна площадка. При этом среднее напряжения разряда литий-углеродных ячеек с электродами на основе графита увеличивается в 2.5 раза, с 0.14 до 0.35 В.

Увеличение плотности тока приводит к уменьшению зарядной и разрядной емкостей углеродных электродов (рис. 5). При увеличении плотности тока с 0.1 (18 мА/г(C)) до 1 мА/см² (364 мА/г(C)) разрядная емкость электрода на основе термообработанного нефтяного кокса уменьшается на 26%, с 245 до 180 мА ч/г(C), а

графитового электрода уменьшается на 93%, с 310 до 22 мА ч/г(C) (рис. 5). При восстановлении плотности тока 0.2 мА/см² (36 мА/г(C)) разрядная емкость углеродных электродов восстанавливается. Меньшее влияние плотности тока на емкость ТНК по сравнению с графитом может быть объяснено большим коэффициентом диффузии катиона лития в ТНК, меньшим удельным сопротивлением ТНК (табл. 1) и меньшим сопротивлением переноса заряда литированных электродов из ТНК (рис. 16).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе анализа влияния плотности тока на величину разрядной емкости углеродных электродов, величин коэффициентов диффузии катионов лития в углеродных материалах (термообработанный нефтяной кокс и графит), удельного объемного сопротивления углеродов показано, что углеродный материал, полученный термообработкой нефтяного кокса, обладает лучшими транспортными свойствами по сравнению с графитом и большей разрядной емкостью при высоких значениях плотности поляризующего тока. Это позволяет сделать вывод о перспективности использования нефтяного кокса в качестве активных материалов отрицательных электродов высокомоощных литий-ионных аккумуляторов и псевдоконденсаторов. Однако электроды на основе термообработанного нефтяного кокса обладают высокой необратимой емкостью на 1-м зарядно-разрядном цикле. Необходимы дополнительные исследования по ее уменьшению.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания: тема № 121111900148-3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Кузьмина Е.В., Колосницын В.С. придумали и разработали эксперимент. Чудова Н.В. синтезировала образцы и провела их электрохимическое исследование. Кислотно-основное титрование и определение площади поверхности сорбцией красителя Метиловый оранжевый выполнено Кузьминой Е.В. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Reddy, M.V., Mauger, A., Julien, C.M., Paolella, A., and Zaghib, K., Brief History of Early Lithium-Battery Development, *Materials*, 2020, vol. 13, p. 1884. <https://doi.org/10.3390/ma13081884>
- Broussely, M., Biensan, P., and Simon, B., Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries, *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 45, p. 3. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00189-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00189-9)
- Liu, Y., Li, W., and Zhou, X., An investigation of Li_2TiO_3 -coke composite anode material for Li-ion batteries, *RSC Advances*, 2019, vol. 9, p. 11710. <https://doi.org/10.1039/C9RA02611H>
- Maurin, G., Bousquet, C., Henn, F., Bernier, P., Al-mairac, R., and Simon, B., Electrochemical lithium intercalation into multiwall carbon nanotubes: a micro-Raman study, *Solid State Ionics*, 2000, vol. 136–137, p. 1295. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00599-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00599-3)
- Химические источники тока: Справочник / Под ред. Коровина, Н.В., Скундина, А.М. М.: Изд. МЭИ, 2003. 739 с. [*Chemical power sources: Handbook* (in Russian)/ under review N.V. Korovina, and A.M. Skundina. Moscow: MEI, 2003, 739 p.]
- Wang, G., Yu, M., and Feng, X., Carbon materials for ion-intercalation involved rechargeable battery technologies, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, vol. 50, 2388. <https://doi.org/10.1039/d0cs00187b>
- Zhao, B., Ran, R., Liu, M., and Shao, Z., A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives, *Mater. Sci. and Engineering: R: Reports*, 2015, vol. 98, p. 1. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.10.001>
- Moshtev, R.V., Zlatilova, P., Puresheva, B., and Manev, V., Material balance of petroleum coke/ LiNiO_2 lithium-ion cells, *J. Power Sources*, 1995, vol. 56, p. 137. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.10.001>
- Чуриков, А.В., Гридина, Н.А., Чурикова, Н.В., Солопова, Т.А., Форостяный, С.А., Левин, Ф.Ю. Разработка углеродного материала для отрицательно-го электрода литий-ионного аккумулятора. *Электрохим. энергетика*. 2001. Т. 1. С. 9. [Churikov, A.V., Gridina, N.A., Churikova, N.V., Solopova, T.A., Forostyanyj, S.A., and Levin, F.Yu., Development of carbon material for negative electrode of lithium-ion battery (in Russian), *Elektrohimich. energetika*, 2001, vol. 1, p. 9.]
- Alca'ntara, R., Lavela, P., Ortiz, G.F., Tirado, J.L., Stoyanova, R., Zhecheva, E., and Jimenez-Mateos, J.M., Modification of Petroleum Coke for Lithium-Ion Batteries by Heat-Treatment with Iron Oxide, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, p. A2113. <https://doi.org/10.1149/1.1814031>
- Concheso, A., Santamaría, R., Menéndez, R., Jiménez-Mateos, J.M., Alca'ntara, R., Ortiz, G.F., Lavla, P., and Tirado, J.L., Effect of oxidation on the performance of low-temperature petroleum cokes as anodes in lithium ion batteries, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, vol. 39, p. 899. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9735-8>
- Чудова, Н.В., Шакирова, Н.В., Кузьмина, Е.В., Колосницын, В.С. Влияние диапазона потенциалов заряда и разряда на электрохимическую емкость нефтяного кокса и графита. *Башкир. хим. журн.* 2021. Т. 28. С. 85. [Chudova, N.V., Shakirova, N.V., Kuzmina, E.V., and Kolosnitsyn, V.S., Influence of the range of charge and discharge potentials on the electrochemical capacity of petroleum coke and graphite, *Bashkirskij himicheskij zhurnal* (in Russian), 2021, vol. 28, p. 85.] https://doi.org/10.17122/bcj_2021-4-85-89
- Li, W., Li, Z., Zhang, C., Liu, W., Han, C., Yan, B., An, S., and Qiu, X., Hard carbon derived from rice husk as anode material for high performance potassium-ion batteries, *Solid State Ionics*, 2020, vol. 351, 115319. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115319>

14. Кузьмина, Е.В., Дмитриева, Л.Р., Карасева, Е.В., Колосницын, В.С. О возможности применения метода сорбции красителей для определения удельной поверхности углеродных материалов для литий-серных аккумуляторов. *Изв. Уфим. науч. центра РАН*. 2020. С. 29. [Kuzmina, E.V., Dmitrieva, L.R., Karaseva, E.V., and Kolosnitsyn, V.S., On the possibility of application of the method of sorption of dyes for determining the specific surface area of carbon materials for lithium-sulfur batteries, *Izvestiya Ufmskogo nauchnogo centra RAN* (in Russian), 2020, p. 29.] <https://doi.org/10.31040/2222-8349-2020-0-2-29-34>
15. Lewandowski, A., Biegun, M., Galinski, M., and Swiderska-Mocek, A., Kinetic analysis of $\text{Li}|\text{Li}^+$ interphase in an ionic liquid electrolyte, *J. Appl. Electrochem.*, 2012, vol. 43, p. 367. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0515-0>
16. Rui, X.H., Ding, N., Liu, J., Li, C., and Chen, C.H., Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 2384. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.096>
17. Kaspar, J., Graczyk-Zajac, M., and Riedel, R., Determination of the chemical diffusion coefficient of Li^+ ions in carbon-rich silicon oxycarbide anodes by electro-analytical methods, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 115, p. 665. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.184>
18. Vedalakshmi, R., Saraswathy, V., Song, H.-W., and Palaniswamy, N., Determination of diffusion coefficient of chloride in concrete using Warburg diffusion coefficient, *Corr. Sci.*, 2009, vol. 51, p. 1299. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.017>
19. Иванишев, А.В., Иванишева, И.А. Ионный транспорт в литиевых электрохимических системах: проблемы и решения. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 1002. [Ivanishchev, A.V. and Ivanishcheva, I.A., Ion transport in lithium electrochemical systems: problems and solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 907. <https://doi.org/10.1134/S1023193520100055> <https://doi.org/10.31857/S0424857020100059>
20. Fong, R., U. von Sacken and Dahn, J.R., Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, p. 1195. <https://doi.org/10.1149/1.2086855>
21. Weibing, X. and Dahn, J.R., Study of Irreversible capacities for Li insertion in hard and graphitic carbons, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, p. 1195. <https://doi.org/10.1149/1.1837572>
22. Peled, E., Golodnitsky, D., Ulus, A., and Yufit, V., Effect of carbon substrate on SEI composition and morphology, *Electrochim. Acta*, vol. 50, p. 391. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.130>

УДК 541.138.2

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ Ga^{3+} И In^{3+} НА АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ АЛ В РАСТВОРАХ КОН В ЭТАНОЛЕ

© 2023 г. К. В. Рыбалка^а, *, Л. А. Бекетаева^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: tamaison2000@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.04.2022 г.

После доработки 11.08.2022 г.

Принята к публикации 11.08.2022 г.

Рассмотрен процесс анодного растворения Al в растворах КОН в этаноле. Показано, что добавки соединений галлия и индия в 2 М раствор КОН в 96% этанола приводят к резкому увеличению тока анодного растворения Al вблизи потенциала разомкнутой цепи и его сдвигу на 300 мВ в сторону отрицательных значений. Разрядные гальваностатические кривые в растворах с добавками соединений галлия и индия демонстрируют плоское плато разряда при величинах плотности тока вплоть до 4 мА/см^2 . Измерена скорость выделения водорода в ряде растворов КОН в этаноле.

Ключевые слова: алюминий, КОН, этанол, галлий, индий, активация

DOI: 10.31857/S0424857023020093, **EDN:** NGEFCD

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий занимает первое место среди металлов по распространенности в земной коре. Объемная удельная емкость алюминия в качестве анодного материала (8.04 мА ч/см^3) значительно превышает аналогичную величину для лития (2.06 мА ч/см^3) и других используемых в источниках тока анодных материалов. В связи с этим, а также ввиду значительно большей безопасности использования алюминия по сравнению с литием, он представляется чрезвычайно перспективным анодным материалом для создания эффективных источников тока с неводным электролитом. Использование алюминиевого анода в водных электролитах осложняется активным выделением водорода, что обусловлено величиной стандартного потенциала алюминия (-1.66 В).

Несмотря на важность этой проблемы, в литературе содержится небольшое количество посвященных ей публикаций. В работе Матсуды (Matsuda) и др. [1] были рассмотрены особенности анодной поляризации алюминия в растворе AlCl_3 в ряде органических растворителей. В [1] было показано, что максимальная плотность анодного тока достигалась при использовании в качестве растворителя нитрометана и ацетонитрила, минимальная – в тетрагидрофуране. В [2] проведено сравнительное исследование анодного поведения Al и сплава Al–Mg–Hg в ряде неводных растворов, включая растворы на основе метанола. Изучено влияние концентрации LiCl и LiClO_4 , а также добавок воды на растворение Al и его сплава. Авторы пришли к выводу, что перспективной си-

стемой для создания источников тока с анодом из Al–Mg–Hg-сплава является система на основе растворов LiClO_4 в формамиде. Легирование алюминия индием, галлием, оловом приводит к уменьшению негативного влияния оксидных пленок на электроде. Стационарный потенциал при этом смещается на 400–600 мВ в отрицательную сторону [3]. Электрохимическое поведение алюминия в неводных растворах было подробно исследовано в работах Бэя (Bai) и Конвэя (Conway) [4, 5]. В [4] потенциодинамическим методом и методом измерения импеданса была рассмотрена кинетика анодного растворения Al в растворе AlCl_3 в безводном ацетонитриле. Перед началом измерений авторы обновляли поверхность вращающегося дискового электрода в рабочем растворе агаровым резцом. В момент обновления потенциал электрода скачкообразно изменялся от -0.63 до -1.15 В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения в рабочем электролите. Затем, после обновления, потенциал в течение нескольких секунд спадал до величины -0.66 В . Таким образом, в [4] было показано, что даже при очень малом содержании воды в электролите ($<1 \text{ ppm}$) поверхность обновленного электрода быстро покрывается тонкой пассивирующей оксидной пленкой. В [5] было рассмотрено анодное поведение Al и его сплавов – Al–Sn, Al–Ga и Al–In в растворах AlCl_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$, LiBr и LiClO_4 в ацетонитриле и пропиленкарбонате. Особое внимание было уделено исследованию Al–In-сплава в 1 М растворе AlCl_3 в ацетонитриле. Авторами [5] было показано, что на Al–In-сплаве, содержащем

небольшой процент индия, удается достичь высокой скорости анодного растворения алюминия в отсутствие эффекта пассивации электрода. Анодное растворение Al не было осложнено одновременным выделением водорода, как это имеет место в водных растворах. Стационарный потенциал при этом достигал величины -1.0 В относительно Ag/AgCl-электрода сравнения, размещенного непосредственно в рабочем растворе. По мнению авторов [5], раствор AlCl_3 в ацетонитриле может представлять интерес для разработки источников тока с Al-анодом в неводной среде. Анодное растворение Al в 1 М растворе LiAlCl_4 в пропиленкарбонате и в 1 М растворе LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана изучено в [6]. Предварительная химическая обработка алюминиевого электрода позволила получить стабильные разрядные кривые в растворе LiClO_4 при токе разряда 1 mA/cm^2 в течение 100 ч. Потенциал Al составлял -1.17 В относительно Ag/AgCl-электрода сравнения.

В [7] рассмотрено электрохимическое поведение Al в растворах КОН в этаноле, содержащем добавки воды. Показано, что увеличение концентрации КОН приводит к росту скорости анодного растворения. Вместе с тем рост концентрации КОН приводит к сдвигу потенциала разомкнутой цепи Al-электрода в сторону отрицательных значений. Одновременно авторами [7] весовым методом была определена скорость коррозии Al в изученных растворах.

В [8] исследовано поведение Al в кислых растворах NaCl в диапазоне pH от 1 до 4. Зависимость фарадеевской эффективности растворения Al от pH определяли при фиксированных значениях потенциала. Было показано, что одновременное введение в электролит добавок InCl_3 и ZnCl_2 даже при очень низкой концентрации индия (0.0005 M) приводит к смещению поляризационных кривых примерно на 300 мВ в сторону отрицательных значений потенциала. Введение ионов In^{3+} и Zn^{2+} приводит к значительному увеличению тока анодного растворения. Добавленные ионы In^{3+} и Zn^{2+} также повышают фарадеевскую эффективность растворения алюминия. Авторы [8] объяснили эти результаты синергическим эффектом добавок. Было показано, что эти добавки инкорпорированы в поверхностный слой алюминиевого анода с образованием сплава. Позднее в [9] наряду с влиянием In^{3+} дополнительно рассмотрено действие катионов Hg^{2+} , Ga^{3+} и Sn^{2+} на электрохимическое поведение алюминия в подкисленном (pH 2) 2 М растворе NaCl. Добавка HgCl_2 в электролит уже в концентрации 10^{-4} M приводит к сдвигу поляризационной кривой на 0.6 В в сторону отрицательных потенциалов. Растворение Al начинается при потенциале -1.5 В относительно насыщенного каломельного электрода. Кроме того, добавка

HgCl_2 приводит к увеличению перенапряжения водорода на электроде.

В упомянутых выше работах, выполненных в водных растворах, было установлено, что введением различных добавок в электролит удается существенно увеличить электрохимическую активность алюминиевого анода. В большинстве органических электролитов алюминий пассивен. Даже в тех электролитах, которые с успехом используются в литиевых источниках тока, Al не может быть использован из-за своей пассивности. В 1 М растворе LiClO_4 во всех изученных в [10] растворителях (пропиленкарбонат, ацетонитрил, диметоксиэтан и γ -бутиролактон) алюминий демонстрировал сильно выраженную пассивность. Ранее в [5] отмечалось, что ион ClO_4^{1-} может взаимодействовать с алюминием с образованием оксидной пленки, препятствующей его активному растворению. В [10–12] было установлено, что в двух электролитах — AlCl_3 в γ -бутиролактоне и $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ в ацетонитриле — Al вызывает достаточно высокую электрохимическую активность. Введение в электролит Hg^{2+} и In^{3+} сдвигает стационарный потенциал Al на 150, 250 мВ в сторону отрицательных значений и позволяет существенно увеличить электрохимическую активность алюминия.

В [13, 14] подробно исследовано влияние содержания воды в апротонном электролите на электрохимическое поведение Al-анода. Установлено, что в растворе AlCl_3 в γ -бутиролактоне и в растворе $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ в ацетонитриле введение воды оказывает противоположное действие. В растворе AlCl_3 в γ -бутиролактоне введение воды от 0 до 3% (по объему) приводит к росту поляризационного сопротивления от 100 до 400 Ом cm^2 и уменьшению скорости окисления алюминия. В 0.3 М растворе $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ в ацетонитриле введение воды, напротив, увеличивает активность алюминия.

Электрохимическое поведение Al зависит не только от применяемого электролита, но в значительной мере и от предварительной обработки его поверхности. В [4] перед опытом поверхность дискового вращающегося электрода полировали шлифовальной бумагой и оксидом алюминия с последующим обезжириванием ацетоном и промывкой растворителем — ацетонитрилом. После этого поверхность электрода обновляли в измерительной ячейке соскабливанием поверхностного слоя расположенным в ячейке агатовым резцом в течение всего времени проведения эксперимента. В [5] поверхность электрода обновляли, срезая тонкий слой металла алмазной пилкой. В [11, 15] электрод обрабатывали 10 М раствором КОН, отмывали водой, сушили, полировали алмазным надфилем и обезжиривали ацетоном. Перед регистрацией разрядных кривых на Al-элек-

троде было проведено несколько циклов вольт-амперометрии в рабочем электролите.

Вышеупомянутые методы предварительной обработки позволяют сместить потенциал алюминия в сторону отрицательных значений и увеличить токи его окисления. Однако столь сложная предварительная обработка электродов затрудняет практическое использование алюминия в качестве анода в источниках тока.

В настоящем исследовании активацию алюминия проводили непосредственно в рабочем растворе, не прибегая к процедуре предварительной обработки его поверхности. Нами рассмотрены возможности повышения разрядных характеристик Al -электрода в растворах KOH в этаноле за счет использования различных активирующих добавок в электролит.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Al -электроды получали из алюминиевого листа чистоты 99.999%. Гладкие листы толщиной 0.5 мм разрезали на прямоугольники 5×10 мм с отводом для электрического контакта. Электрод был закреплен в тefлоновом держателе. Измерения проводили в небольшой (15 см^3) стеклянной трехэлектродной ячейке при температуре 25°C . Температуру в ячейке поддерживали с помощью термостата U-1. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод. Вспомогательный электрод был выполнен из платины. Поверхность Al -электрода перед измерением обрабатывали наждачной бумагой зернистости Р 400 и обезжиривали этиловым спиртом. Все измерения проводили после предварительной выдержки Al -электрода в рабочем растворе в течение 1 ч. Растворы электролитов получали с использованием химически чистых и особо чистых реагентов. В качестве растворителя использовали абсолютированный этанол, содержание воды не превышало 0.2%.

Линейную вольтамперометрию, потенциостатические и гальваностатические измерения проводили с использованием потенциостата IPC2000 Pro (EKONIKS, Россия). Потенциодинамические кривые регистрировали при скорости развертки потенциала 1 мВ/с в направлении от потенциала разомкнутой цепи электрода в сторону положительных значений.

При выборе оптимального состава электролита имеет значение не только величина электродного потенциала алюминия при разомкнутой цепи и его активность при анодном растворении, но и скорость газовой выделения. Мы использовали традиционный метод измерения скорости выделения газа в рабочем электролите. Небольшой образец алюминиевого листа, используемого нами для изготовления электродов, помещали в сосуд с исследуемым раствором. Выделяющийся на алюминиевом образце газ поступал в перевернутую вверх дном бюретку, заполненную водой, для из-

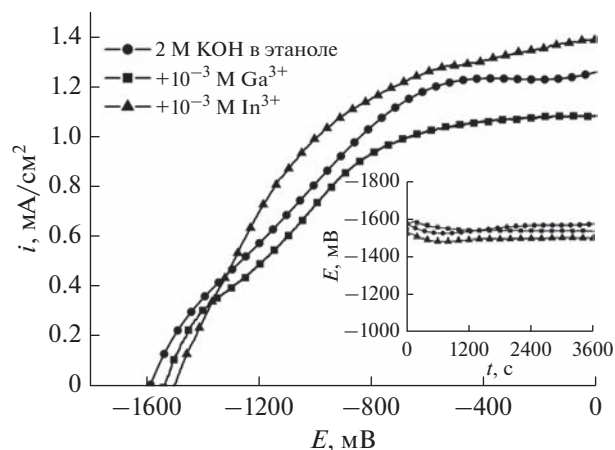


Рис. 1. Зависимость тока анодного растворения Al от потенциала в 2 М растворе KOH в чистом этаноле и с добавками нитрата галлия и индия. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с. На врезке приведены зависимости ПРЦ Al -электрода от времени нахождения в растворе до начала регистрации поляризационных кривых.

мерения выделившегося газа по объему вытесненной воды. Объем выделившегося газа за каждый промежуток времени приводили к нормальным условиям, применяя соотношение $V = V_m \times \times 273(P - P_w)/(760 \times (273 + t))$. Здесь V — объем газа, приведенного к нормальным условиям, V_m — измеренный объем выделившегося газа, P — атмосферное давление, P_w — парциальное давление водяных паров в условиях опыта, t — температура в $^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе все исследования проведены в спиртовых растворах гидроксида калия. Известно, что OH^- -ионы ускоряют растворение алюминия в водных растворах [16]. Вместе с тем одновременно имеет место активное выделение водорода на алюминиевом электроде. Последнее обстоятельство существенно ограничивает возможности практического применения алюминия в источниках тока. Спиртовые растворы были нами выбраны с целью уменьшения газовой выделения на алюминиевом аноде.

На рис. 1 представлены потенциодинамические кривые анодного растворения алюминия в 2 М растворе KOH в этаноле: без добавок в электролит и с добавками $0.001 \text{ M Ga}(\text{NO}_3)_3$ и $0.001 \text{ M In}(\text{NO}_3)_3$. Перед началом регистрации этих кривых электрод выдерживали в течение 1 ч в рабочем электролите. Соответствующие зависимости потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) от времени приведены на врезке рис. 1. Как следует из рис. 1, добавки соединений галлия и индия в раствор мало влияют на величину ПРЦ Al -электрода и тока его растворения. Добавки ионов галлия приводят к некоторому снижению активности Al . В присутствии ионов индия она немного возрастает. Обе добавки приводят к небольшому сдвигу по-

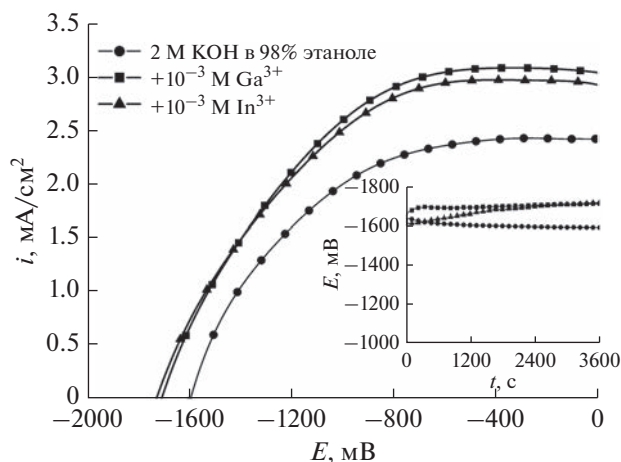


Рис. 2. Зависимость тока анодного растворения Al от потенциала в 2 М растворе КОН в 98%-ном этаноле без добавок и с добавками нитрата галлия и индия. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с. На врезке приведены зависимости ПРЦ Al-электрода от времени нахождения в растворе до начала регистрации поляризационных кривых.

тенциала разомкнутой цепи Al в сторону положительных значений.

Как видно из результатов, представленных на рис. 1, в растворе КОН в абсолютном этаноле не удается достичь существенной скорости растворения алюминия при его анодной поляризации. Токи анодного растворения даже при значительном смещении потенциала в сторону положительных значений не превышают 1.4 мА/см². Следует также отметить большие величины поляризационного сопротивления для всех трех кривых, представленных на рисунке. В отсутствие добавок поляризационное сопротивление равно 385 Ом см², при введении ионов Ga³⁺ и In³⁺ величины поляризационного сопротивления составляют 243 и 312 Ом см² соответственно.

Введение в раствор небольшого количества воды (2%) приводит к двукратному увеличению анодного тока, но не изменяет величину потенциала разомкнутой цепи. Добавка ионов Ga³⁺ и In³⁺ смещает потенциал разомкнутой цепи электрода на 130 мВ в сторону отрицательных значений (рис. 2) и увеличивает ток анодного растворения алюминия. Поляризационное сопротивление в этом растворе существенно снижается. В отсутствие добавок Ga³⁺ и In³⁺ оно равно 123 Ом см². Введение в раствор ионов Ga³⁺ и In³⁺ в концентрации 10⁻³ М приводит к его увеличению до 141 и 168 Ом см² соответственно.

Увеличение количества введенной в раствор воды до 4% приводит к дальнейшему росту электрохимической активности алюминиевого электрода. На рис. 3 приведены поляризационные кривые анодного растворения Al в 2 М растворах КОН в 96%-ном этаноле. Введение ионов Ga³⁺

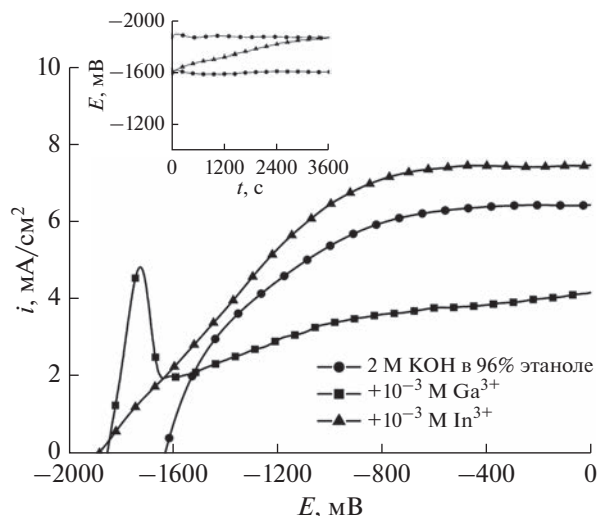


Рис. 3. Зависимость тока анодного растворения Al от потенциала в 2 М растворе КОН в 96%-ном этаноле без добавок и с добавками нитрата галлия и индия. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с. На врезке приведены зависимости ПРЦ Al-электрода от времени нахождения в растворе до начала регистрации поляризационных кривых.

приводит к изменению характера поляризационных кривых. Резко возрастает ток анодного растворения Al вблизи ПРЦ. На поляризационной кривой появляется хорошо выраженный максимум, обусловленный пассивацией алюминия, ограничивающей дальнейший рост тока. Наблюдается снижение поляризационного сопротивления. Оно уменьшается от 40 Ом см² в отсутствие добавок до 22 Ом см² в присутствии ионов Ga³⁺. Как следует из рис. 3, введение в электролит ионов Ga³⁺ приводит к сдвигу потенциала разомкнутой цепи Al на 220 мВ в сторону отрицательных значений. В [17] было показано, что при значительной катодной поляризации Al в водных галоидных растворах (–2.0 В относительно насыщенного каломельного электрода), содержащих ионы галлия, удается нанести галлий на поверхность электрода. Это достигается, по мнению авторов, за счет процесса подщелачивания, который способствует образованию гидролизированных разновидностей галлия и его осаждению на поверхности алюминия. Как следует из врезки на рис. 3, Al-электрод при погружении в 2 М раствор КОН в 96%-ном этаноле в присутствии ионов Ga³⁺ сразу же достигает достаточно высоких отрицательных значений потенциала в отсутствие внешней поляризации. Это вызвано, по-видимому, осаждением галлия на поверхности электрода. В отсутствие добавок воды, как показано на рис. 1, введение ионов Ga³⁺ практически не влияет на величину потенциала разомкнутой цепи.

Добавки ионов In³⁺ смещают потенциал разомкнутой цепи алюминиевого электрода на 260 мВ в

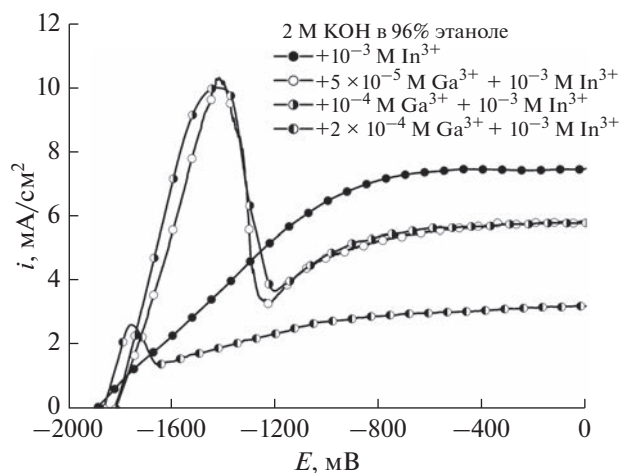


Рис. 4. Зависимость тока анодного растворения Al от потенциала в 2 М растворе KOH в 96%-ном этаноле с добавками нитрата галлия и индия. Скорость разрядки потенциала 1 мВ/с.

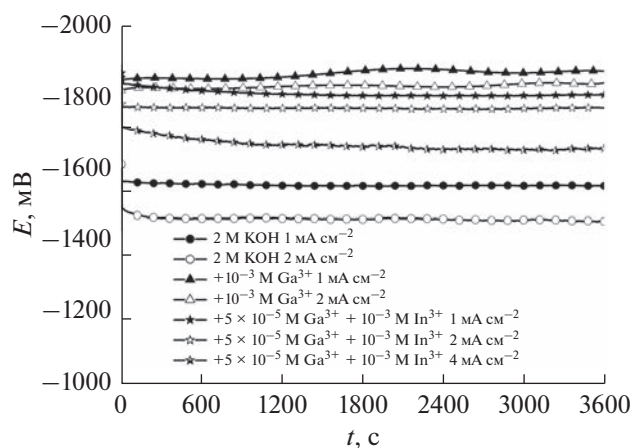


Рис. 5. Гальваностатические разрядные кривые на Al -электрод в 2 М растворе KOH в 96%-ном этаноле без добавок и с добавками $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$.

сторону отрицательных значений. Вместе с тем их введение приводит к росту поляризационного сопротивления от 40 до 115 Ом cm^2 , что обуславливает медленный рост тока растворения Al при его анодной поляризации.

Введение в раствор совместно с ионами In^{3+} ионов Ga^{3+} приводит к существенному изменению характера поляризационных кривых (рис. 4). Величина поляризационного сопротивления при этом снижается от 115 Ом cm^2 для добавки 10^{-3} М In^{3+} до 32–44 Ом cm^2 в зависимости от концентрации введенных ионов Ga^{3+} . Следует отметить, что для такого воздействия достаточно введения в раствор чрезвычайно малых (вплоть до 10^{-5} М) концентраций ионов Ga^{3+} .

На рис. 5 и 6 представлены кривые гальваностатического разряда, полученные на алюминиевом электроде в исследованных нами растворах. Все использованные добавки приводят к смеще-

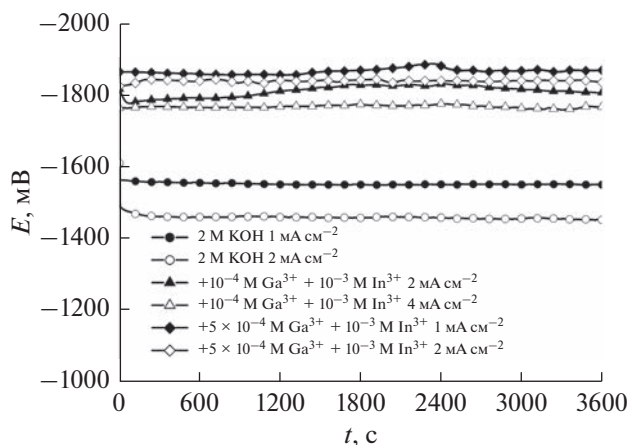


Рис. 6. Гальваностатические разрядные кривые на Al -электрод в 2 М растворе KOH в 96%-ном этаноле без добавок и с добавками $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{In}(\text{NO}_3)_3$.

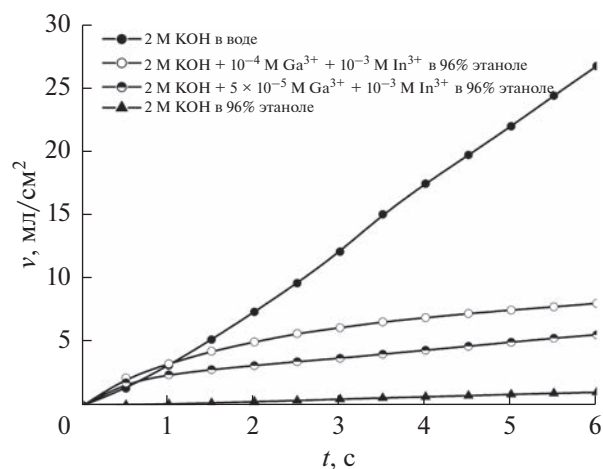


Рис. 7. Зависимости объема водорода, выделяющегося на Al -электрод от времени его нахождения в растворе.

нию разрядных кривых на 200–300 мВ в сторону отрицательных значений потенциала. В присутствии ионов Ga^{3+} и In^{3+} в растворе разрядные кривые демонстрируют плоское плато разряда вплоть до плотности тока 4 mA/cm^2 .

На рис. 7 представлены зависимости объема водорода, выделяющегося на алюминии, от времени его нахождения в ряде использованных нами растворов. Для сравнения приведены результаты в водном растворе. Минимальная скорость выделения водорода наблюдается в 2 М растворе KOH в 96%-ном этаноле в отсутствие добавок. Она оказалась в 26 раз меньше скорости выделения водорода в водном растворе, составляя 0.17 $\text{мл ч}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Добавки ионов Ga^{3+} и In^{3+} приводят к ее увеличению. В растворе, содержащем добавки 5×10^{-5} М Ga^{3+} + 10^{-3} М In^{3+} , водород выделяется со скоростью 0.9 $\text{мл ч}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Увеличение концентрации ионов Ga^{3+} в 2 раза увеличивает скорость до 1.3 $\text{мл ч}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

Для оценки возможного использования алюминия в качестве анода в источниках тока в рассмотренных выше электролитах были проведены измерения на макете источника тока. Макет включал Al-анод в виде диска и MnO_2 -катод таких же размеров. Катодная активная масса состояла из 85% MnO_2 , 10% ацетиленовой сажи и 5% политетрафторэтилена. Измерения были проведены в 2 М растворе КОН в 96%-ном этаноле, содержащем добавки ионов галлия и индия в концентрации 5×10^{-5} и 10^{-3} М соответственно. Напряжение разомкнутой цепи системы Al/ MnO_2 в указанном выше растворе составляет 1.8 В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Введение соединений галлия и индия в раствор КОН в этаноле, не содержащем добавок воды, практически не влияет на электрохимическое поведение Al. Активирующее влияние $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ проявляется лишь в присутствии добавок воды в растворе.

2. Введение в раствор добавок $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ приводит к резкому увеличению анодного тока вблизи потенциала разомкнутой цепи в растворе КОН в 96%-ном этаноле. Активирующий эффект зависит от концентрации этих добавок в растворе. Активирующее воздействие ионов галлия наиболее эффективно при их содержании в растворе в пределах 10^{-5} – 10^{-4} М. Рост тока ограничивается пассивацией электрода уже на удалении (~400 мВ) от потенциала разомкнутой цепи.

3. Разрядные гальваностатические кривые в растворах КОН в 96%-ном этаноле с добавками соединений галлия и индия при величинах плотности тока вплоть до 4 мА/см² демонстрирует плоское плато разряда.

4. Скорость выделения водорода на Al в 2 М растворе КОН в 96%-ном этаноле в 26 раз меньше, чем в водном растворе КОН той же концентрации. Добавки соединений галлия и индия приводят к увеличению скорости выделения водорода, зависящему от концентрации добавок.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matsuda, Y., Ouchi, Y., and Tamura, H., Anodic polarization of aluminium in organic electrolytes, *J. Appl. Electrochem.*, 1974, vol. 4, p. 53.
2. Гонтмахер, Н.М., Григорьев, В.П., Нечаева, О.Н., Беркман, Е.А., Гутерман, В.Е., Петрова, Г.М. Рас-

творение Al и сплава Al–Mg–Hg в органических и водноорганических средах. *Электрохимия*. 1984. Т. 20. С. 80. [Gontmakher, N.M., Grigoriev, V.P., Nechaeva, O.N., Berkman, E.A., Guterman, V.E., and Petrova, G.M., Dissolution of aluminum and Al–Mg–Hg alloys in organic and aqueous-organic solvents, *Sov. Electrochem.*, 1984, vol. 20, p. 76.]

3. Скундин, А.М., Осетрова, Н.В. Использование алюминия в низкотемпературных источниках тока. *Электрохим. кинетика*. 2005. Т. 5. № 1. С. 3. [Skundin, A.M., and Osetrova, N.V., The use of aluminum in low-temperature current sources, *Electrochemical kinetics*, 2005, vol. 5, no. 1, p. 3.]
4. Bai, L. and Conway, B.E., Complex behavior of Al dissolution in non-aqueous medium as revealed by impedance spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, no. 12, p. 3737.
5. Bai, L. and Conway, B.E., Role of indium in promoting anodic dissolution of Al–In alloys in non-aqueous electrolyte, *J. Appl. Electrochem.*, 1992, vol. 22, p. 131.
6. Rybalka, K.V. and Beketaeva, L.A., Anodic dissolution of aluminium in nonaqueous electrolytes, *J. Power Sources*, 1993, vol. 42, p. 377.
7. Shao, H.B., Wang, J.M., Wang, X.Y., Zhang, J.O., and Cao, C.N., Anodic dissolution of aluminum in KOH ethanol solutions, *Electrochem. Comm.*, 2004, vol. 6, p. 6.
8. Burri, G., Luedi, W., and Haas, O., Electrochemical properties of aluminum in weakly acidic sodium chloride solutions, Part I. Influence of the electrolyte additives In^{3+} , and Zn^{2+} , *J. Electrochem. Soc.*, 1989, vol. 136, no. 8, p. 2167.
9. Equey, J.F., Müller, S., Desilvestro, J., and Haas, O., Electrochemical properties of aluminum in weakly acidic sodium chloride solutions. II. Influence of electrolyte additives Hg^{2+} , In^{3+} , Ga^{3+} and Sn^{3+} , *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139, no. 6, p. 1499.
10. Levitin, G., Tel-Vered, R., Yarnitzky, C., and Licht, S., Organic solvents for anodic aluminum electrochemistry, *Rev. Anal. Chem.*, 1999, vol. 18, p. 269.
11. Licht, S., Tel-Vered, R., Levitin, G., and Yarnitzky, C., Solution activators of aluminum electrochemistry in organic media, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 496.
12. Tel-Vered, R., Levitin, G., Yarnitzky, C., and Licht, S., Analytical determination of In activation of aluminum anodes in the organic phase, *Rev. Anal. Chem.*, 1999, vol. 18, no. 5, p. 249.
13. Licht, S., Levitin, G., Tel-Vered, R., and Yarnitzky, C., The effect of water on the anodic dissolution of aluminum in non-aqueous electrolytes, *Electrochem. Commun.*, 2000, vol. 2, p. 329.
14. Levitin, G., Tel-Vered, R., Yarnitzky, C., and Licht, S., Analytical determination of water effects on the anodic dissolution of aluminum in nonaqueous electrolytes, *Rev. Anal. Chem.*, 2000, vol. 19, p. 235.
15. Licht, S., Levitin, G., Yarnitzky, C., and Tel-Vered, R., Organic phase for aluminum batteries, *Electrochemical and solid-state letters*, 1999, vol. 2, p. 262.
16. Despic, A. and Parkhutik, V.P., *Electrochemistry of Aluminum in Aqueous Solutions and Physics of its Anodic Oxide*, in *Modern Aspects of Electrochemistry*. Conway, B.E., Bockris, J., O'M., and White, R.E., Eds, N.Y.: Plenum Press, 1991, vol. 20, p. 401.
17. Breslin, C.B. and Carroll, W.M., The Electrochemical behavior of aluminum activated by Gallium in Aqueous Electrolytes, *Corros. Sci.*, 1992, vol. 33, p. 1735.