

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А.Д. Кустовська
« ____ » _____ 2022 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ БАКАЛАВР

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології альтернативних
енергоресурсів»

**Тема: «Біфункціональність діоксидманганового каталізатору для літій-
повітряного джерела струму»**

Виконавець: Чухно Сергій Олександрович, групи АП – 407Б _____

Керівник: Сокольський Георгій Володимирович. доц., д.х.н., _____

Нормоконтролер: доцент, к.х.н. Максимюк М.Р. _____

КИЇВ 2022

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

А.Д. Кустовська

«_____» _____ 2022 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Чухна Сергія Олександровича

1. Тема роботи: «Біфункціональність діоксидманганового каталізатору для літій-повітряного джерела струму» затверджена наказом ректора від 20 квітня 2022р. №417/ст

2. Термін виконання роботи: з 23.05.2022 року по 19.06.2022 року.

3. Вихідні дані до роботи: робота полягає у необхідності заміни вичопних палив альтернативними, що може з успіхом зробити ХДС метал-повітряної системи, де використовується кисень повітря. Проблема біфункціональності повітряного електроду має бути розв'язана перед тим, як реалізовувати практично дану систему.

4. Зміст пояснювальної записки:

Вступ. Розділ 1. Хімічні джерела струму: принцип дії, електричні характеристики та класифікація.

Розділ 2. Методики досліджень. Кисень як паливо для повітряного електроду хімічних джерел струму.

Розділ 3. Літій-повітряне джерело струму як постлітій-йонна система.

Розділ 4. Діоксид мангану як каталізатор кисневого електроду.

Розділ 5. Шляхи забезпечення біфункціональності повітряного електроду на основі оксидів мангану

Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу

Блок-схема – класифікація хімічних джерел струму, ілюстрації схематичної будови гальванічного елемента, хімічного джерела струму, в тому числі літій-повітряного.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	23.05.2022	
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми	24.05.- 29.05.2022	
3.	Вибір об'єктів та методів дослідження	30.05.- 31.05.2022	
4.	Проведення експериментальних досліджень	01.06.- 06.06.2022	
5.	Обробка експериментальних даних	07.06.- 09.06.2022	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи	10.06.- 13.06.2022	
7.	Підготовка доповіді та презентації.	14.06.- 15.06.2022	
8.	Захист дипломної роботи	16.06.2022	

Дата видачі завдання: 23 травня 2022р

Керівник дипломної роботи Сокольський Г.В., доц., д.х.н. _____

Завдання прийняв до виконання: Чухно С. О. _____

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи:

«Біфункціональність діоксидманганового каталізатору для літій-повітряного джерела струму»: містить 67 с., 15 рис., 4 табл., 52 літературних джерел.

Метою роботи є встановити умови найбільш ефективного використання діоксиду мангану як біфункціонального електрокаталізатора повітряного електрода літій-повітряних джерел струму.

Предмет дослідження — повітряний електрод на основі діоксиду мангану у літій-повітряному джерелі струму.

Об'єкт дослідження – його біфункціональність

Методи дослідження: статистичні, теоретичне узагальнення, аналіз наукових джерел, систематиза.

В роботі розглянуті переваги використання вторинних джерел струму в сучасній техніці, в тому числі як основу «зеленої енергетики». Показано, що хімічне джерело струму літій-повітря поєднує в собі риси паливного елемента та акумулятора та своїми теоретичними характеристиками наближається до викопних палив. Основну проблему, яку потрібно вирішити, це набуття біфункціональності повітряним електродом системи, щоб працювати одночасно в режимі відновлення та окиснення кисню. В роботі запропоновано критерії біфункціональності каталізатора повітряного електроду.

ЗМІСТ

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА АБРЕВІАТУР.....	7
ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1. ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ: ПРИНЦИП ДІЇ, ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА КЛАСИФІКАЦІЯ.....	10
1.1 Первинні хімічні джерела струму.....	11
1.2 Гальванічні елементи.....	11
1.3 Вторинні хімічні джерела струму (акумулятори).....	16
1.3.1 Свинцево-кислотні акумулятори.....	16
1.3.2 Літій-йонні акумулятори.....	17
1.3.3 Цинк-повітряні джерела струму.....	20
1.4 Висновки до розділу.....	22
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ. КИСЕНЬ ЯК ПАЛИВО ДЛЯ ПОВІТРЯНОГО ЕЛЕКТРОДУ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ.....	23
2.1. Методики дослідження.....	23
2.2. Процеси за участю кисню (РЕК/) на оксидних матеріалах Мангану(IV).....	24
2.3 Електрохімія кисню в неводних електролітах.....	32
2.4 Висновки до розділу.....	33
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	34
РОЗДІЛ 3. ЛІТІЙ-ПОВІТРЯНЕ ДЖЕРЕЛО СТРУМУ ЯК ПОСТЛІТІЙ-ЙОННА СИСТЕМА.....	34
3.1 Літій-повітряні хімічні джерела струму.....	35
3.2.1 ЛПА з апротонним електролітом.....	38
3.2.2 ЛПА з водним електролітом.....	41
3.2.3 Змішаний ЛПА з водним/апротонним електролітом.....	41
3.2.4 ЛПА з твердим електролітом.....	42

3.3	Принцип роботи літій-повітряних хімічних джерел струму.....	43
3.4.	Електрокаталізатори в літій-повітряних хімічних джерел струму.....	45
3.5	Висновки до розділу.....	47
РОЗДІЛ 4. ДІОКСИД МАНГАНУ ЯК КАТАЛІЗАТОР КИСНЕВОГО ЕЛЕКТРОДУ.....		48
4.1.	Поліморфні видозміни оксидів мангану(IV).....	48
4.2.	Застосування двоокису марганцю.....	52
4.3.	РЕК(РВК) електрокаталіз на MnO.....	52
4.4	Висновки до розділу.....	54
РОЗДІЛ 5. ШЛЯХИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ БІФУНКЦІОНАЛЬНОСТІ ПОВІТРЯНОГО ЕЛЕКТРОДУ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ МАНГАНУ.....		55
5.1.	Електрокаталізатори в літій-повітряних хімічних джерел струму.....	55
5.2.	Проблема створення біфункціональних оксидних матеріалів Мангану(IV) та іншої природи.....	56
5.3	Висновки до розділу.....	61
ВИСНОВКИ.....		62
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....		64

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА АБРЕВІАТУР

ЕРС — електрорушійна сила хімічного джерела струму, В.

ЛІА — літій-іонні акумулятори;

ЛПА — літій-повітряні акумулятори;

ПЕ — паливний елемент;

РЕК — реакція вивільнення(еволюції) кисню (OER — oxygen evolution reaction);

РВК — реакція відновлення кисню (ORR — oxygen reduction reaction);

ХДС — хімічне джерело струму.

РВ — реакцією відновлення активного кисню.

РО — реакцією окислення кисню

ВСТУП

Проблема забезпечення потреб споживача автономними джерелами живлення набуває все більшого значення. Розвиток портативної техніки, тенденція до її мініатюризації призвели до значного прогресу у розумінні створення джерел живлення різних систем, однак відомі на сьогодні системи не завжди відповідають вимогам, що пред'являються. Перетворення енергії з відновлювальних джерел є перспективним рішенням щодо зменшення залежності від викопного палива, зниження викидів парникових газів. Так звана відновлювальна та "зелена" електроенергія, вироблена з природних джерел, таких як сонячна або вітряна, є нестабільною через різні погодні та інші умови, вимагає великих накопичувачів енергії, щоб врівноважити її коливання.

Хімічні джерела струму (ХДС) є електрохімічною або гальванічною коміркою, де енергія хімічних реакцій перетворюється у електричну енергію. В основі роботи електрохімічної комірки є хімічний окисно-відновний процес із індивідуальними термодинамічними характеристиками, таким як електродні потенціали, електрорушійна сила (ЕРС) тощо. Наразі не має системи, що була б універсальною та задовольнила б всім вимогам споживачів. Найкращі питомі характеристики виявляють системи на основі літію з огляду на його легкість та найнижчий електродний потенціал. Однак прогрес щодо питомих електричних характеристик хімічних джерел струму є стрімким та невпинним. Серед декількох наступних поколінь ХДС, запропонованих дослідниками останнім часом, літій-повітряна має ряд суттєвих переваг.

ХДС на основі металічних анодів та кисневого електрода як катода використовують кисень повітря, що дозволяє забезпечити набагато більш високу густину енергії, ніж в традиційних водних і літій-іонних системах [1]. Крім цього, такі джерела струму безпечні, мають велику ємність, тривалий термін зберігання, в них відсутні токсичні речовини.

Літій-повітряні ХДС не реалізовані на практиці. Для стабільної роботи такого ХДС в режимі акумулятора необхідно забезпечити біфункціональність

повітряного електрода даної системи а отже здатність бути ефективним електрокаталізатором як окиснення так і відновлення кисню. Ця ідея становить актуальність завдань у дипломній роботі.

Отже, **метою роботи** є встановити умови найбільш ефективного використання діоксиду мангану як біфункціонального електрокаталізатора повітряного електрода літій-повітряних джерел струму.

Предмет дослідження — повітряний електрод на основі діоксиду мангану у літій-повітряному джерелі струму.

Об'єкт дослідження – його біфункціональність.

Проблема полягає у необхідності заміни викопних палив альтернативними, що може з успіхом зробити ХДС метал-повітряної системи, де використовується кисень повітря. Проблема біфункціональності повітряного електроду має бути розв'язана перед тим, як реалізовувати практично дану систему.

Практична цінність — літій-повітряні ХДС за своїми теоретичними питомими енергетичними характеристиками досягають таких для викопних палив, тому проблема впровадження технології літій-повітряних акумуляторів(ЛПА) у практику є дуже нагальною.

Наукова новизна — запропоновано нові критерії біфункціональності повітряного електроду ЛПА, що можуть застосовуватися для визначення найбільш перспективних електрокаталізаторів.

Методи дослідження: статистичні, теоретичне узагальнення, аналіз наукових джерел, систематизація

РОЗДІЛ 1. ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ: ПРИНЦИП ДІЇ, ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА КЛАСИФІКАЦІЯ

Хімічні процеси, унаслідок перебігу яких утворюється електрична енергія (електричний струм) або, навпаки, коли вони виникають під дією електричного струму, називаються електрохімічними. В основі таких процесів реалізується потенціал окисно-відновних реакцій, де має місце переміщення електронів як носіїв енергії.

Атоми металів здатні вільно віддавати валентні електрони й утворювати вільні позитивно заряджені іони. При цьому вільні метали в хімічних реакціях можуть виступати тільки в ролі відновників. Такі окисно-відновні взаємодії супроводжуються спрямованим переміщенням електронів або звільненням енергії, що зумовлено внутрішньою структурою металів, у вузлах кристалічних ґраток яких розміщуються іонізовані атоми, а на зовнішньому енергетичному рівні перебуває незначна кількість електронів, здатних активно видалятися. Таким чином, метали мають можливість проводити електричний струм.

Здатність різних металів віддавати електрони особливо помітна під час реакцій витіснення певного металу з його солі іншим, більш активним металом, або внаслідок його взаємодії з кислотами-неокисниками. Завдяки обміну металів зарядженими частинками в хімічній реакції виникає електричний струм.

Перетворення хімічної енергії окисно-відновних реакцій в електричну відбувається в хімічних джерелах струму (ХДС) – пристроях різної конструкції, це, зокрема *гальванічні елементи, акумулятори й паливні елементи.*

Слід зазначити, що функції деяких ХДС (наприклад, акумуляторів), крім перетворення хімічної енергії в електричну, супроводжуються також

процесами електролізу, тобто виникнення хімічних реакцій під дією зовнішнього джерела електричного струму.

У сучасній енергетиці застосування хімічних джерел струму визнано однією з найбільш перспективних технологій [2].

1.1 Первинні хімічні джерела струму

До первинних відносять пристрої, які допускають лише одноразове використання розміщених у них активних матеріалів, при розряді віддавання електричної енергії може здійснюватись за один або декілька циклів підключення. Повністю розряджене первинне ХДС до повторного використання непридатне.

1.2 Гальванічні елементи

Гальванічними елементами називають пристрої, що реалізують пряме окисно-відновне перетворення хімічної енергії наявних там реагентів в електричну. Реагенти (окисник і відновник) у процесі роботи таких елементів витрачаються повністю й безповоротно, а відтак являють собою джерела струму одноразової дії [2].

Появу перших джерел постійного струму пов'язують з ім'ям італійського вченого Алессандро Вольта (1745-1827), який зацікавившись роботами Луїджі Гальвані (1737-1798) із «тваринної електрики», відкриває наявність контактної різниці потенціалів у різних пар металів та, помістивши між цинковою й мідною пластинками «вологий провідник» (просочену розчином кислоти тканину), одержує перше хімічне джерело струму. 20 березня 1800 року Вольта демонструє перший у світі генератор електричного струму - вольтів стовп, або батарею електричних елементів.

Внаслідок хімічної реакції мідний та цинковий електроди розчиняються у розчині сірчаної кислоти, віддаючи йому іони металу, так що надлишкові електрони, залишаючись у металі, заряджають його негативно. Але внаслідок

того, що надлишок електронів, значить і різниця потенціалів між міддю та кислотою менша, ніж між цинком та кислотою, то між двома різнорідними металами (електродами) й виникає різниця потенціалів. Проте, досить швидко з'ясувався суттєвий недолік елемента Вольта. При замиканні зовнішнього кола, іони водню рухаються від цинкового електрода до мідного, тому після тривалої роботи мідний електрод, перетворюється на «водневий». Товстий водневий шар збільшує внутрішній опір елемента, а новоутворений електрод здатний створювати додаткову електрорушійну силу (ЕРС), протилежну до дії ЕРС самого елемента. Це негативне явище було досліджене Йоганом Ріттером (1776-1810) і Борисом Якобі (1801-1874) та назване електролітичною поляризацією [3].

Якщо занурити цинкову пластину в розчин купрум (II) сульфату, то її поверхня покриється плівкою металевої міді. При цьому відбувається окисновідновна реакція, описана таким рівнянням:



Як бачимо, має місце перенесення електронів від цинку до іонів купруму, тобто окиснення цинку й відновлення купруму. Якщо тепер фізично розділити ці дві напівреакції, зануривши цинкову пластину в розчин цинк сульфату, а мідну – у розчин купрум (II) сульфату, а потім з'єднати ці два напівелементи іонним провідником – «соляним містком», і металевим провідником, то одержимо оригінальний електрохімічний гальванічний елемент Даніеля-Якобі, схему якого зображено на рис. 1.1 [2].

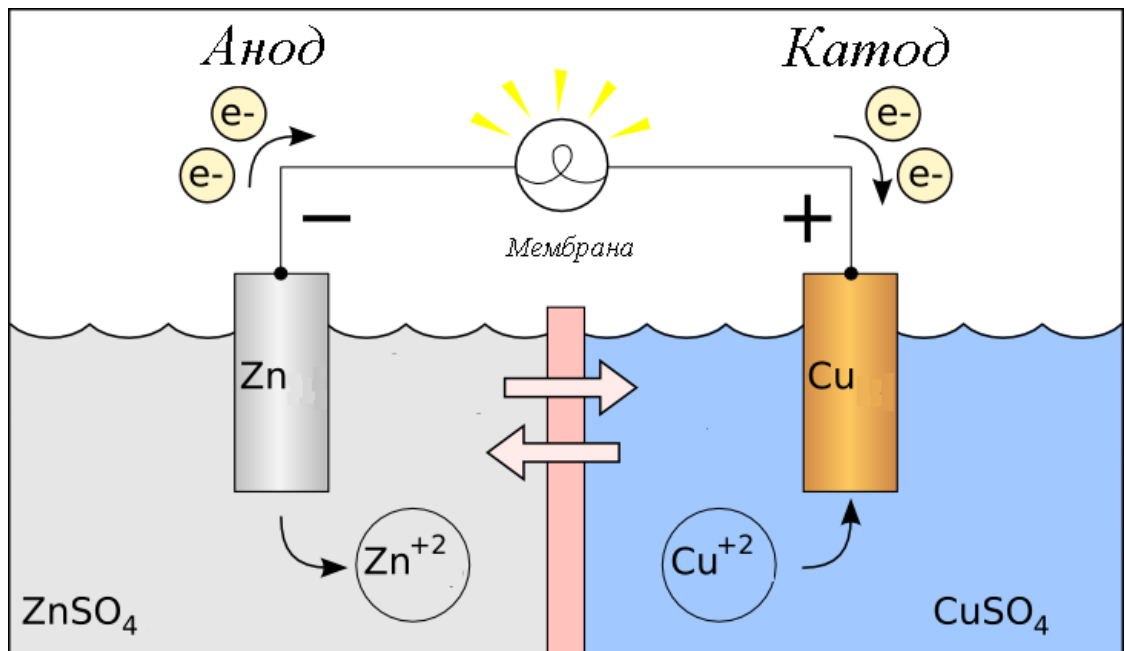


Рис. 1.1 Принцип дії оригінального гальванічного елемента Данієля-Якобі[4].

Принцип дії гальванічного елемента базується на різній хімічній активності двох, наявних у ньому металевих напівелементів, або електродів.

У такому пристрої відбуваються реакції окиснення й відновлення, вони фізично відділені одна від одної, так що електрони мають рухатися по зовнішньому колу, і це дозволяє вимірювати їхню енергію перенесення від цинку до купруму. Соляний місток, що з'єднує два напівелементи, складається із скляної трубки, заповненої агар-агаром (рослинною желеподібною речовиною), змішаним з електролітом KCl. Ця суміш створює контакт між двома розчинами і являє собою електричний провідник, по якому іони можуть рухатися із середовища одного напівелемента в порожнину іншого. Металеві провідники, з'єднуючи електроди з вольтметром, замикають електричне коло.

Електрод називають **анодом**, коли на ньому відбувається реакція окиснення, тобто

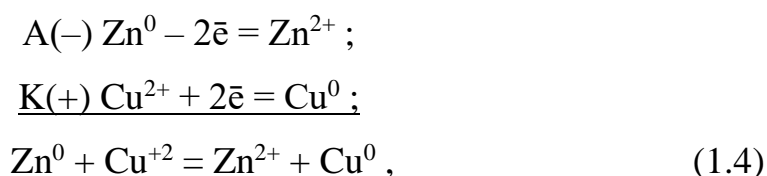


і **катодом**, де проходить реакція відновлення, а саме:



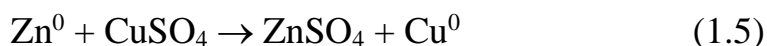
Напруга елемента, вимірювана вольтметром, показує, з якою енергією відбуваються описані реакції залежно від реальних величин іонної концентрації розчину солі.

Сумарну реакцію, що характеризує роботу купрум-цинкового елемента, можна сформулювати шляхом алгебраїчного додавання рівнянь двох реакцій, що проходять на електродах, тобто



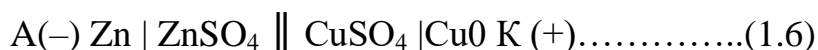
де Zn^0 – відновник, а Cu^{2+} – окисник.

Молекулярне хімічне рівняння такої реакції має такий вигляд:



Як бачимо, у роботі розглянутого гальванічного елемента задіяно окисновідновну реакцію між цинком і купрумом.

Для позначення суті процесу в гальванічних елементах часто використовується символічна схема, що надзвичайно спрощує їх розуміння. Наприклад, схема цинково-мідного елемента, зображеного на рис. 1, має такий вигляд:



Здатність кожного хімічного елемента піддаватися в гальванічному пристрої окисненню чи, навпаки, відновленню можна встановити, оцінюючи його електродний потенціал.

Наприклад, катод, потенціал якого має більш високу алгебраїчну величину (більш додатне значення), являє собою позитивний полюс зовнішнього кола гальванічного елемента, тоді як анод, маючи меншу величину цього потенціалу (більш від'ємне значення), буде негативним полюсом.

Перед початком роботи гальванічного елемента в обох розчинах кількість катіонів строго відповідає числу аніонів. У процесі експлуатації

гальванічного елемента в розчин $ZnSO_4$ безперервно надходять катіони Zn^{2+} , тому аніонів стає недостатньо для утворення молекулярної речовини, а з розчину $CuSO_4$ катіони Cu^{2+} постійно відновлюються на мідному катоді, відтак утворюється надлишок аніонів, які рухаються через сольовий місток або електрохімічний ключ від розчину $CuSO_4$ до розчину $ZnSO_4$.

У момент замикання провідником двох електродів між двома металами виникає потенціал, названий контактним [2].

Гальванічний елемент характеризується такими показниками як **електрорушійна сила (ЕРС)**, напруга, ємність й енергія, яку він може віддати у зовнішнє електричне коло.

Електрорушійна сила – це різниця потенціалів електродів гальванічного елемента, причому від більш додатного значення потенціалу віднімають більш від’ємне, а саме:

$$ЕРС = \varphi_k - \varphi_a > 0, \quad (1.7)$$

де φ_k – рівноважний електродний потенціал катода, φ_a – рівноважний електродний потенціал анода. Одиниця виміру ЕРС – вольт (В).

У загальному вигляді при зануренні металевого електрода в розчин, що містить однойменні з металом іони, на поверхні розподілу двох фаз встановлюється динамічна рівновага, тобто



де n – число електронів, що беруть участь в електродному процесі.

Між металом і розчином утворюється подвійний електричний шар, а в ньому відбувається певний стрибок потенціалу, названий електродним потенціалом (φ_{Me^{n+}/Me^0}).

Величина електродного потенціалу залежить від природи електродів, концентрації іонів, що беруть участь в електродному процесі, і температури середовища.

Ця залежність виражається *рівнянням Нернста*, а саме:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me^0} = \varphi^0_{Me^{n+}/Me^0} + \lg 0,059/n * [Me^{n+}], \quad (1.9)$$

де $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартний електродний потенціал металу, зануреного в розчин з концентрацією іонів металу 1 моль/л, $V; [\text{Me}^{n+}]$ – концентрація іонів металу в розчині, моль/л;

Концентрацію іонів металу в розчині можна визначити за такою формулою:

$$[\text{Me}^{n+}] = C_M \alpha k \quad (1.10)$$

де C_M – молярна концентрація розчину електроліту, моль/л; α – ступінь електролітичної дисоціації електроліту в частках одиниці; k – кількість іонів металу, що утворюються при дисоціації однієї молекули електроліту [2].

1.3 Вторинні хімічні джерела струму (акумулятори)

Вторинні ХДС або акумулятори, на відміну від первинних мають можливість перезаряду або циклування. Для них окрім параметрів, характерних для первинних джерел струму є ще параметр кількості циклів заряд–розряд, допустима напруга розряду, допустимі зарядні струми і т.д.

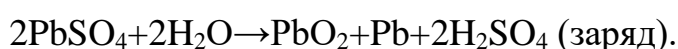
Свинцевий акумулятор – найбільш поширене вторинне ХДС. Він відрізняється дешевизною, надійністю в роботі, високою стабільною напругою [5].

1.3.1. Свинцево-кислотні акумулятори

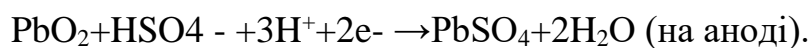
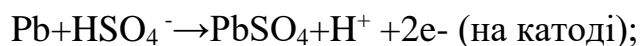
Активною масою позитивного електрода (анода) акумулятора служить перекис (діоксид) свинцю PbO_2 темно-коричневого кольору, а активною масою негативного електрода (катода) – чистий (губчастий) свинець Pb світло-сірого кольору. Електролітом є 25-34%-ний водний розчин сірчаної кислоти. Місткість акумулятора залежить від площі активної поверхні електродів (пластин) та від кількості пластин, з'єднаних паралельно. Негативних пластин завжди на одну більше, ніж позитивних, так як кожна позитивна розташовується між двома негативними. Це необхідно, щоб забезпечити рівномірну участь в електрохімічних реакціях обох поверхонь позитивної

пластини, оскільки при роботі лише однієї її поверхні тонка позитивна пластина жолобиться і може замкнутися із негативною.

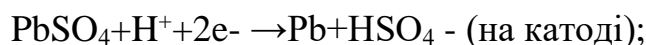
Принцип роботи свинцево-кислотних акумуляторів заснований на електрохімічних реакціях свинцю Pb (катод) та діоксиду свинцю PbO₂ (анод) у сірчано-кислотному (H₂SO₄) середовищі. Усього таких реакцій у свинцевому акумуляторі відбувається більше 60, але основна сумарна хімічна реакція при заряді/розряді, відповідно до загальноприйнятої теорії подвійної сульфатації, що описується наступною реакцією:



При розряді:



При заряді:

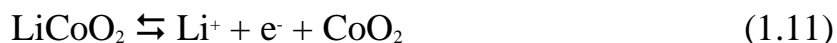


Малорозчинне сполука PbSO₄, що утворюється при розряді на обох електродах, сульфат свинцю, саме тому теорія, описує цей процес, називається теорією подвійної сульфатації. Оскільки при розряді сірчана кислота витрачається на утворення сульфатів, відбувається зниження її концентрації, тобто густини електроліту з 1,23-1,30 г/см³ зарядженого акумулятора до значення 1,02-1,03 г/см³. Це, у свою черга, призводить і до зниження напруги на електродах такого акумулятора від початкового значення 2,10-2,22 В (залежно від початкової концентрації сірчаної кислоти) до 1,95-1,70 наприкінці повного розряду[7].

1.3.2. Літій-іонні акумулятори

Протягом останнього десятиліття спостерігається стрімкий прогрес у технологіях літій-іонних акумуляторів. Вже стає реальністю їх застосування у

електричних і гібридних транспортних засобах . Сполуки на основі мангану є більш екологічно безпечними та дешевими порівняно з LiCoO_2 катодом. Позитивний електрод літій-іонного акумулятора при зарядженні акумулятора втрачає катіони літію в процесі деінтеркаляції і, навпаки, при розрядці в процесі інтеркаляції літію[8]:



Японські розробники, що вперше комерціювали технологію літій-іонних акумуляторів, використали кобальтат літію шаруватої структури з метою забезпечити високий ЕРС (до 4 В) і робочу напругу до 3 В. Японські виробники й сьогодні орієнтуються виключно на LiCoO_2 , що має високу вартість, з причини простоти і відтвореності його синтезу. В США основна увага приділяється матеріалам на основі оксидів мангану (літій-манганових шпінелей) з екологічної та економічної точок зору [9].

Сьогодні найбільшого поширення набувають полімерні літій-іонні акумулятори (Li-ion). Ідея їхнього створення появилася ще у 1912 р., але бажаного результату на протязі багатьох досягнути не вдавалося. Сьогодні все більшого поширення набувають літієві батареї. Літій давно вабив до себе розробників, в першу чергу, тим, що такі елементи мають підвищену напругу, і, залежно від матеріалу другого електрода, вона складає величину від 1,5 до 3,6 В. У перших літієвих елементах струми були невеликі, і елементи в основному призначалися для пристроїв з малим споживанням. Сьогодні Li-ion- акумулятори стали повноправними джерелами енергії і по піковій потужності не поступаються своїм конкурентам.

Основні переваги літієвих елементів наступні:

– можливість одержання більш високої напруги (для 3,6 В замість одного літієвого треба взяти три нікель-металогідридних елемента по 1,2 В і з'єднати їх послідовно);

- малий саморозряд не більше 5% на місяць (близько 20 % для Ni–MH);
- значна питома енергоємність на одиницю ваги, понад 100 Вт·год/кг (60 для Ni–MH).

У літій–іонному акумуляторі накопичення заряду відбувається за рахунок міграції іонів літію між катодом і анодом, розділених електролітом. Матеріалом катода служить кераміка зі значним вмістом літію (наприклад, LiCoO₂), в якій іони літію завдяки малим розмірам доволі рухливі. Матеріалом анода зазвичай служить графіт, в який іони літію можуть проникати й інтеркалюватися між шарами. При накладенні постійної напруги іони літію виходять із анода, проходять через електроліт й осідають в графіті, заряджаючи його. При відключенні напруги в електроліті утворюється подвійний шар, який не дозволяє іонам перебігти назад. Розрядка відбувається практично тільки за рахунок електричного струму через зовнішнє коло [6].

Недоліки. Акумулятори Li–ion схильні вибухового руйнування при перезаряді та / або перегріві. Для боротьби з цим явищем усі побутові акумулятори забезпечуються вбудованої електронної схемою, яка запобігає 123 перезаряду і перегріву внаслідок занадто інтенсивного заряду. За необережного поводження можуть мати більш короткий життєвий цикл у порівнянні з іншими типами акумуляторів. Глибокий розряд повністю виводить з ладу літій–іонний акумулятор.

Оптимальні умови зберігання Li–ion–акумуляторів досягають при 40%–вому заряді від ємності акумулятора при температурі близько 5°C. При цьому низька температура є більш важливим фактором для малих втрат ємності при довготривалому зберіганні. Середній термін зберігання (служби) літієвого АКБ складає в середньому 36 місяців, хоча може коливатися в інтервалі від 24 до 60 місяців. Суворі умови зарядки літій–іонних акумуляторів ускладнюють їх використання в альтернативній енергетиці. Це пов'язано з тим, що вітрогенератори і сонячні панелі не в змозі забезпечити постійний струм на всьому протязі циклу заряду [5].

1.3.3. Цинк-повітряні джерела струму

У метал-повітряних елементах утворення електричної енергії відбувається в результаті реакції між киснем повітря та металом негативного електрода у лужному розчині. Продуктом реакції є оксид або гідроксид металу, що використовується. Численні зусилля дослідників спрямовані на пошук та створення порівняно недорогого позитивного кисневого електрода, який забезпечував би високу швидкість електрохімічного процесу відновлення кисню без участі шляхетних металів та їх сполук як каталізаторів. Зазвичай як такі застосовують срібло, платинові метали, або вуглецеві матеріали. Перші - дорогі, другі-менш ефективні, оскільки їх каталітична активність невелика. Для таких джерел струму використовують також сполуки оксидного характеру, переважно шпинелі, що містять оксиди кобальту, алюмінію, марганцю. Діоксид марганцю набув найбільшого поширення як електрокаталізатор у таких системах..

Основна перевага мініатюрних цинк-повітряних елементів - це подвоєний ресурс у порівнянні зі срібними та ртутними елементами тих же розмірів, тому заміна останніх цинк-повітряними є перспективною в таких галузях застосування як фото- та телепередавальні пристрої, слухові апарати, калькулятори, годинники, іграшки та і т.д. Ще в 1980 елементи системи цинк-діоксид марганцю, повітря вважалися найбільш перспективними через високі значення питомої енергії протягом тривалого розряду і невисокої вартості в порівнянні з іншими електрохімічними системами. Однак при короткочасному режимі розряду на мале навантаження ємність елемента різко знижується, що зумовлено недостатньою швидкістю адсорбції кисню повітря порівняно зі швидкістю його споживання. Цей недолік частково усувається за рахунок того, що позитивний електрод є комбінацією діоксиду марганцю-цинкового та

киснево-цинкового електродів: у період збільшення струму розряду, коли швидкість реакції обмежується умовами дифузійного контролю за киснем, починає протікати розряд діоксиду марганцю[10].

Як відомо, електровідновлення кисню складний двостадійний процес, де основною струмогенеруючою реакцією є:



а проміжна реакція –



Вже зазначалося, що процеси, що мають місце у ХІТ діоксид марганцю, повітря-цинку, електрокаталітичній природі. Це означає незмінність складу електродного матеріалу під час реакції, і навіть вплив будівлі останнього на кінетику електрохімічного процесу. Однак насправді ХІТ діоксид марганцю, повітря-цинк є елементом змішаної деполяризації: поряд з відновленням кисню за певних умов може проходити електропостачання діоксиду марганцю[11].

Робота елементів такого роду значною мірою визначається поведінкою цинкового анода у лужному середовищі. Досі актуальною є проблема корозії. Відомі такі шляхи її подолання:

- використання цинку дуже високої чистоти (до 99%); при цьому сліди корозії можуть бути відсутніми після зберігання протягом 2-х років;

- створення захисної плівки на поверхні цинкового електрода, шляхом введення в електроліт біхромат-іона, або органічних сполук [12];

- заміна анодного матеріалу, наприклад, алюмінієм. Його високий електрохімічний еквівалент (2.98 г/А*ч) у поєднанні з малою швидкістю корозії може бути успішним вирішенням цієї проблеми.

Обнадійливі результати отримані під час використання магнієвого анода. Випробування сухої батареї магнію діоксид марганцю показали, що в порівнянні з системою діоксид марганцю -цинк ємність в останньому випадку

зростає в два рази. Ширше використання магнієвого електрода гальмує ще ряд невирішених проблем [13].

Однак найбільш надійним в даний час способом є амальгамування цинку. У цьому випадку в цинковий порошок вводять невелику кількість сулеми, яка реагує з цинком:



Металева ртуть, що виділяється, амальгамує поверхню цинку, внаслідок чого різко зростає перенапряга виділення водню. Однак застосування сулеми має суттєві недоліки: вона є сильною отрутою та дорого коштує [14].

1.4. Висновки до розділу

Хімічні джерела струму завдяки своїй безпечності, високим питомим електричним характеристикам та різноманітності типів набули широкого використання як джерела автономного живлення від мобільних телефонів в побуті до водночас в гігантському масштабі енергогенерації за принципами сучасної «зеленої енергетики».

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ. КИСЕНЬ ЯК ПАЛИВО ДЛЯ ПОВІТРЯНОГО ЕЛЕКТРОДУ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

2.1. Методики дослідження

В цьому підрозділі нами стисло описано деякі необхідні методики характеристики електрокаталізатора електродного матеріалу ЛПХДС, а саме діоксиду мангану. Розглянемо методику поляризаційних досліджень.

Основним інструментом встановлення електрокаталітичної активності матеріалу є вольтамперометричні дослідження. Вони проводяться в трьохелектродній комірці (Рисунок. 2.1—2.2) з лужним електролітом.

Електроліт насичується киснем 120 хв. до кожного експерименту, на потенціостаті–гальваностаті IPC–PRO (ТОВ “Volta”, Росія).

Робочим електродом слугувала мідна дротина в силіконовій тубі, на яку була механічно напресована катодна маса ($S = 0,45 \text{ см}^2$). Капіляр Луггіна підводили на максимально близьку відстань впритул до торця електроду з активною масою. Допоміжний електрод був скловуглецевий та порівняння — хлорид-срібний. Катодна маса складалась з МДО / графіту у співвідношенні 70 / 30 з додаванням 0,3М розчину лугу та політетрафлуоретиленової (ПТФЕ) емульсії як пластифікатора.

Для електроду порівняння використовували насичений розчин КСІ (кваліфікація х.ч.). Для приготування агар-агарових електролітичних містків 3 г агар-агару розчиняли при нагріванні та безперервному перемішуванні в 50 мл дистильованої води. Після додавали 50 мл насиченого розчину КСІ.

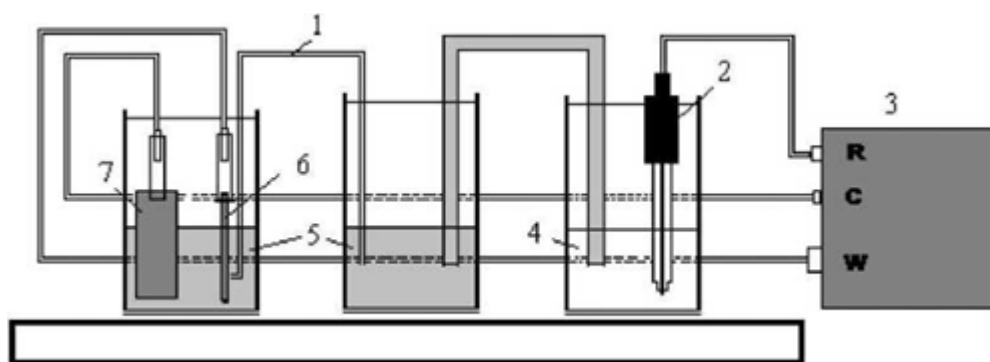


Рис. 2.1. Стандартна трьохелектродна комірка для електрокаталітичних досліджень: 1 - капіляр Луггіна; 2 - електрод порівняння (хлорсрібний), 3 - потенціостат-гальваностат IPC-PRO; 4 - розчин KCl; 5 - розчин електроліту; 6 - робочий електрод; 7 – допоміжний електрод.

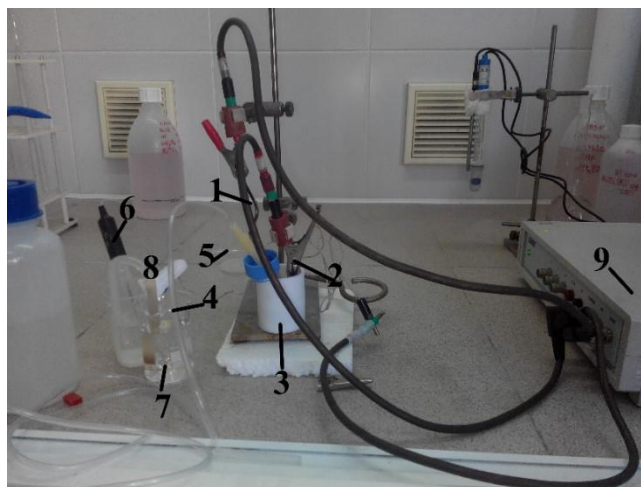


Рис. 2.2. Загальний вигляд трьохелектродної комірки: 1 – робочий електрод, 2 – скловуглецевий електрод, 3 – тefлоновий стакан з 0,3М KOH, 4 – трубка подачі кисню, 5 – капіляр Луггіна, 6 – хлорид-срібний електрод порівняння, 7 – стакан з 0,3М KOH, 8 – сольовий місток, 9 - потенціостат – гальваностат IPC – PRO, STC “Volta”).

2.2. Процеси за участю кисню (РЕК/) на оксидних матеріалах Мангану(IV)

Термодинамічний потенціал кисневої реакції дорівнює(2.1):

$$1,229 - 0,059pH \text{ (при } T = 298,15 \text{ K)} \quad (2.1)$$

Застосування лужного середовища для реакцій за участю кисню пов'язано із низкою причин: стабільністю електрокаталізатора, високою електропровідністю лугів, КОН зокрема; меншою перенапругою процесів. Отже, її стандартний електродний потенціал в 0,1 М КОН складає 0,456 В у водневій шкалі (0,6 В відносно ХСЕ).

Анодна реакція виділення кисню. Відбувається на поверхні металічних та оксидних електродів в області високих анодних потенціалів. Однак, виділення кисню протікає зі значною перенапругою. Серед загальних особливостей реакції виділення кисню можна відмітити наступне:

1. Виділення кисню може відбуватись як з молекул води, так і з гідроксид-іонів в залежності від рН розчину.

2. Виділення кисню відбувається в області анодних потенціалів, тому навіть у тих випадках, коли розглядають цю реакцію на металічних електродах, слід враховувати, що поверхня металу вкрита плівкою фазового оксиду. Пористі оксиди, що утворюються на поверхні електрода, відіграють ключову роль в кінетиці виділення кисню. В ряді випадків вони можуть каталізувати реакцію електрохімічного виділення кисню. В експериментах з ізотопом кисню ^{18}O було доведено, що атоми Оксигену, що входять до складу оксидної плівки, переходять в газоподібний кисень, що виділяється на аноді.

3. Проміжні продукти електроокиснення, такі як H_2O_2 , HO_2 в незначних кількостях утворюються при електрохімічному виділенні кисню. Вихід за струмом гідроген пероксиду залежить від рН середовища та складу розчину.

На поверхні електроду з благородних металів існує плівка фазового оксиду межі розділу метал – розчин. Ступінь заповнення поверхні, наприкінці, платинового електроду хемосорбованим киснем залежить від потенціалу електрода. На платині заповнення хемосорбованим киснем досягає моношару до потенціалу 1,4 – 1,5 В . Характер зв'язку оксигену з

платиною в більшій мірі залежить від потенціалу: якщо при $E < 1,1$ В на поверхні електроду існують лише адсорбовані (ОН, О), то вище цього значення починається формування поверхневого оксиду платини за механізмом «обміну місцями», що відбувається між адсорбованими на поверхні електрода частинками та атомами платини, які залишають свої місця в кристалічній ґратці металу.

Швидкість реакції виділення кисню суттєво залежить від матеріалу електроду. В роботі показано, що існує пряма лінійна кореляція між швидкістю реакції виділення кисню на благородних металах та ентальпією адсорбції частинок ОН⁻ на них. В проаналізовані експериментальні дані щодо швидкості реакції виділення кисню на великій кількості оксидних матеріалів. При цьому була виявлена «вулканоподібна» залежність між ентальпією реакції переходу з нижчої ступені окиснення металу, що утворює оксид, в вищу та перенапругою виділення кисню. Найменшою перенапругою виділення кисню характеризуються IrO₂- та RuO₂-електроди.

Формальний потенціал для оксиду MnO₂ за даними роботи E_ф ~0,92 В.

На підставі значень граничного дифузійного струму та/або загального числа електронів, що переносяться, в роботі зроблений висновок щодо збільшення активності для нанодротів різних кристалічних модифікацій MnO₂ в наступному ряді: $\alpha > \beta > \gamma$. Для серії оксидів мангану на золотій підкладці в роботі вказано, що активність збільшується в такому ряду:



Електрокаталіз реакції виділення та відновлення кисню на оксидах манган(IV). Далеко не всі модифікації манган діоксиду мають достатню електропровідність. ЕДМ як типова нестехіометрична сполука має склад MnO_x, де $1,9 < x < 2,0$, складається

з фрагментів ланцюжків тунельних структур рамделіту та піролюзиту, а також містить інші типи дефектів. Вказується на те, що модифікація манган діоксиду може здійснювати суттєвий вплив на кінетичні параметри реакції відновлення кисню. В даній роботі проведено порівняння електрохімічних властивостей C/MnO_2 електродів на основі $\alpha-MnO_2$ и $\epsilon-MnO_2$ в реакції електровідновлення кисню в лужному середовищі. Показано, що електрокаталітична активність $\epsilon-MnO_2$ суттєво вище порівняно з $\alpha-MnO_2$. Відмічається, що для електроду на основі $\epsilon-MnO_2$ суттєва частка Оксигену відновлюється по двохелектронному шляху. Утворення гідроген пероксиду (іонів HO_2^-) пов'язують з присутністю структурних дефектів на поверхні оксидного електроду. Не виключено, що кристалографічні модифікації манган діоксиду здійснює вплив на кінетичні параметри реакції виділення кисню.

Велику цікавість представляє встановлення природи активних центрів діоксидманганових анодів в реакції відновлення Оксигену. В висунуто припущення, що виділення кисню відбувається на активних центрах $Mn(III)$. Сполуки $Co(III)$ можуть адсорбуватись на цих активних центрах, що призводить до суттєвого збільшення швидкості виділення кисню, тобто до електрокаталізу. Роль сполук кобальту підтверджується тим, що навіть невелика адсорбція $Co(III)$ призводить до суттєвого збільшення швидкості анодного виділення кисню.

Реакція електровідновлення кисню. Механізм, запропонований на підставі експериментальних даних для серії перовскітів, представлений загальною схемою (Рис.2.3), де B – перехідний метал. В рамках цієї схеми для оксиду мангану можна записати рівняння (2.2) - (2.5):

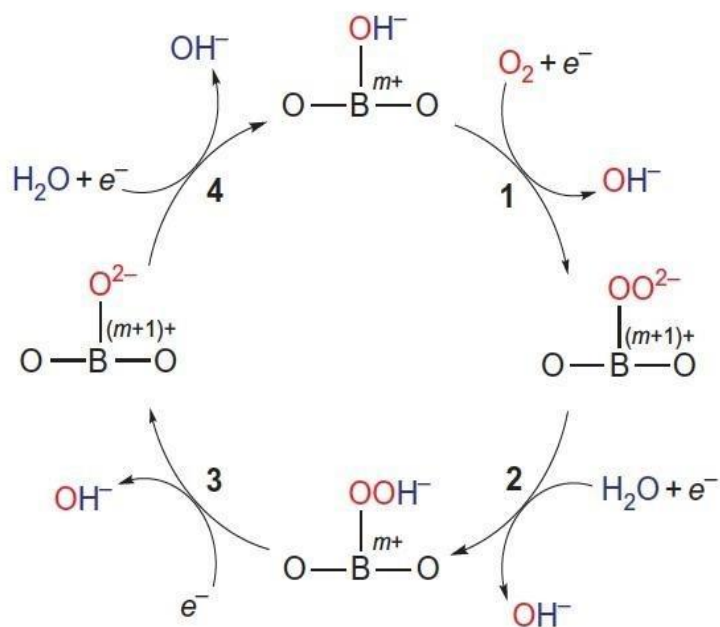
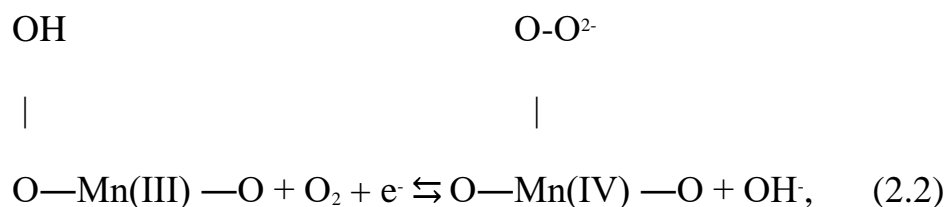
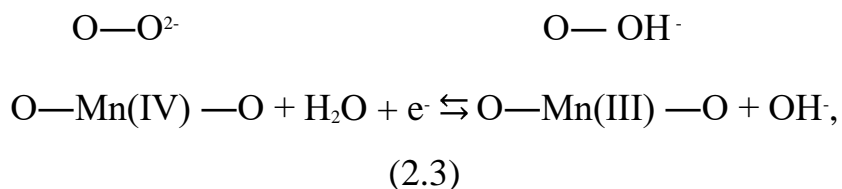


Рис 2.3. Стадійна схема відновлення кисню на оксиді перехідного металу.

адсорбція O_2 в комбінації з перенесенням заряду



протонування OO^{2-} та відновлення до Mn(III)

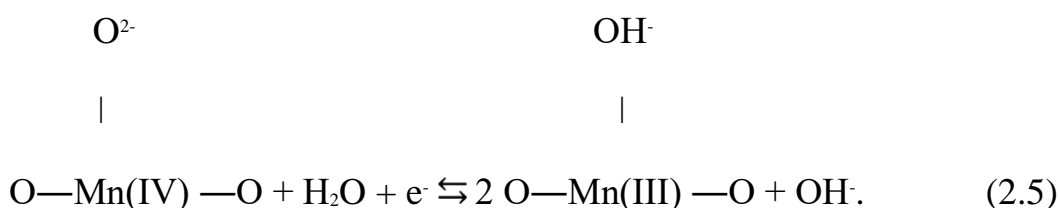


окиснення Mn(III) та дифузія OH^- в об'єм розчину



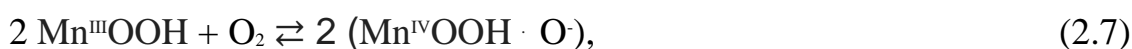
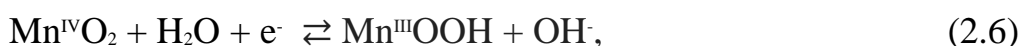


відновлення Mn(IV) до Mn(III) з повторним утворенням OH⁻ на заключній стадії



Припускають, що в залежності від виграшу в енергії повільною реакцією може бути (2.2) або, якщо відбувається утворення міцного зв'язку Mn-O₂²⁻, то швидкістю визначальною реакцією є реакція (2.5)

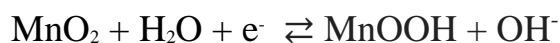
В роботі повідомляється, що відновлення кисню супроводжується редокс-перетвореннями MnO₂. При вивченні реакції відновлення кисню на MnO₂ в розчинах з концентрацією від 0.1 до 8 М КОН запропонований механізм, в якому відновлення кисню відбувається через окиснення йонів Mn(III) (реакція (2.7)) на поверхні, що утворюються по реакції на поверхності, образується по реакції (2.6):



Таблиця 2.1.

Механізми для процесу відновлення кисню в 0,1 КОН на

MnO₂ електроді.



Механізм 1	Механізм 2
$2\text{MnOOH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2(\text{MnOOH}\cdots\text{O}) \quad (2.9)$	$\text{MnOOH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MnOOH}\cdots\text{O}_2 \quad (2.11)$
$(\text{MnOOH}\cdots\text{O}) + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + \text{OH}^- \quad (2.10)$	$\text{MnOOH}\cdots\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + \text{HO}_2^- \quad (2.12)$

Суттєвий вплив на електрохімічні властивості діоксиду мангану здійснюють структура та морфологія каталізатору на провідній підкладці.

Основні фактори, що характеризують активність оксидів мангану в реакції відновлення кисню. Спроби знайти оптимальний критерій, що відповідає за активність в реакціях відновлення кисню на оксидах перехідних металів, мають місце давно. Автори роботи вважають, що активність в реакції виділення кисню повинна збільшуватись з довжиною зв'язку М-ОН.

Оксиди мангану в більш високій ступені окиснення більш активні в реакції відновлення кисню. Більш високу активність MnO_2 і Mn_3O_4 , ніж MnO , пов'язують з наявністю в них Mn в більш високих ступенях окиснення та процесами відновлення Mn(IV) до Mn(III), з подальшим перенесенням електрона від Mn(III) до кисню.

Так як процес відновлення кисню включає відновлення та окиснення катіонів мангану на поверхні, то кількість катіонних центрів на поверхні повинно бути важливим фактором, що впливає на каталітичну активність оксиду.

Проблема створення функціональних оксидних матеріалів Мангану(IV) полягає у необхідності забезпечити контроль фазового та хімічного складу із заданими концентраціями дефектних станів поверхні та об'єму, що включають для даної системи різновалентні катіони Мангану(II, III, IV) в однакових кристалографічних позиціях,

катіонні вакансії, ОН-групи, дефекти вrostання тунелів різного розміру в загальну матрицю тунельної структури поліморфу Mn(IV) оксиду та інші дефекти. Відомо, що метод електрокристалізації створює унікальні умови осадження, що можуть бути розширені із залученням підходів електролітичного допування. На основі концепції електролітичного допування та результатів випробовування електрокаталітичної активності в РВК/РЕК реакції проведено синтез полікатіонно-допованих Fe²⁺, Co²⁺, NH₄⁺ оксидних матеріалів Мангану(IV) з флуоровмісних електролітів. Встановлено зменшення виходу за струмом при введенні добавок Fe²⁺ та Co²⁺ в базовий електроліт та протилежний ефект з NH₄⁺. Максимальний вплив демонструє катіон Fe²⁺, адже зразки, які отримані з 0,1М Fe²⁺ електролітів, мають найнижчий вихід за струмом в межах 0,08 – 0,26%.

Встановлено ефекти РВК/РЕК реакції в лужному середовищі, насиченому киснем, для електролітично допованих оксидів мангану шляхом порівняння ЦВА, зареєстрованих в насиченому киснем електроліті, повітряній атмосфері та насиченою аргоном. Монодоповані Ферумом(II) або Кобальтом(II) манган(IV) оксиди зі структурою рамсделіту продемонстрували максимальні струми ORR-реакції та деякі відмінності перебігу процесу порівняно з стандартним промисловим зразком ХДМ тієї ж структури.

Описано кореляції густин струму лінійних ділянок процесів ORR/OER у Тафелівських координатах з вмістом компонентів полікатіонної добавки Co²⁺ + Fe²⁺ та/або NH₄⁺ в електролітах та у складі зразків.

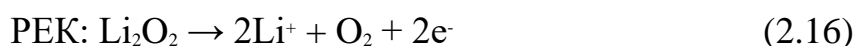
Визначений найкращий біфункціональний електрокаталізатор для ORR/OER процесів, синтезований з електроліту складу 0,7М MnSO₄; 1,5М (NH₄)₂SO₄; 0,01М FeSO₄; 0,1М CoSO₄ за результатами аналізу максимального сумарного струму при мінімальній перенарузі. Проаналізовано вплив електропровідної добавки вуглецевих нанотрубок на перебіг реакцій РВК/РЕК.

2.3. Електрохімія кисню в неводних електролітах

Електрохімічні дослідження по реакції РВК в органічних розчинниках продемонстрували, що можна відновити молекулярний кисень, до супероксиду (O_2^-) в неводному середовищі. Сьогодні РВК/РЕК в наведених електролітах Li^+ отримали велику увагу, тому що реакції проходять з утворенням високої енергії великої густини в літій-повітряних батареях. Це має вирішальне значення для розуміння механізмів реакції O_2 в наведених електролітах.

Тим не менш, катіони лужних металів, такі як Li^+ , які є сильними кислотами, не можуть ефективно стабілізувати O_2^- . Таким чином, диспропорціювання, Li_2O_2 з нестійкого LiO_2 відбувається в присутності іонів літію. Сильний іонний зв'язок між Li^+ та іонами супероксидів призводить до їх осадження на поверхні електродів, які пасивують електрод і призводять до зниження інтенсивності процесу, роблячи реакцію незворотною. На противагу цьому, тетрабутиламоній розчинний у електроліті, а окисновідновна реакція оборотна. Встановлено, що іони супероксиду можна ефективно стабілізувати катіонами без диспропорціювання з утворенням пероксиду. На відміну від цього, сильні катіони, такі як Li^+ і Na^+ сприяють диспропорціюванню супероксида металу з утворенням пероксиду металу, поступаючи необоротному двохелектронному процесу. Цікаво, що неводні $K-O_2$ і $Na-O_2$ батареї продемонстрували набагато більшу оборотність, ніж літій-повітряні батареї. Ефект розчинника спостерігається також у неводній системі, а полярність наведених розчинників впливає на процес РВК в зв'язку з кислотно-основною взаємодією.

На основі цього РВК і РЕК в Li^+ -вмісних електролітах є наступними:



Термодинамічний потенціал (U_0) літій-повітряних батарей з неводним електролітом можна розрахувати із рівняння Нернста (2,96 В). Як правило, літій-повітряні батареї представлені малим перенапруженням розрядки ($\sim 0,3$ В), але набагато більшим перенапруженням ($\sim 1,0-1,5$ В) для зарядки. Цей великий розрив напруги приводить до низької ефективності зарядкирозрядки ($<70\%$), це означає, що потрібно більше енергії, щоб зарядити акумулятор, ніж при розряді.

Для процесу РВК у водному електроліті, новий двоступінчастий процес розкладання Li_2O_2 був запропонований Shao-Horn і Lu (Рис.2.4) [15].

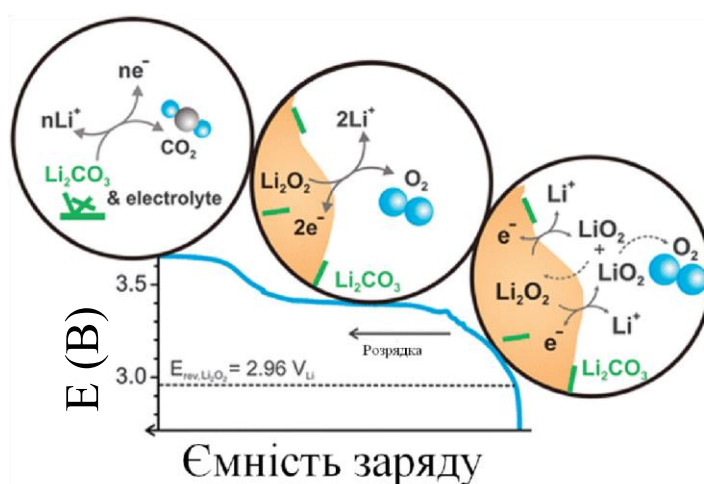


Рис. 2.4. Запропонований механізм зарядки Li-O₂.

2.4 Висновки до розділу

Кисень повітря завжди приваблював як паливо для повітряного електроду хімічних джерел струму з причини відсутності будь-яких операцій з його виділення у випадку наявності електрокаталітично активного матеріалу РВК з високою селективністю.

ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

РОЗДІЛ 3. ЛІТІЙ-ПОВІТРЯНЕ ДЖЕРЕЛО СТРУМУ ЯК ПОСТЛІТІЙ- ЙОННА СИСТЕМА

Ефективність і продуктивність метал-повітряних ХДС багато в чому визначають характеристики повітряного електрода, на який припадає велика частина падіння напруги в елементі. Ефективність роботи газодифузійного електрода залежить від властивостей і структури електрокаталізатора і, у зв'язку з цим, від конструкції самого електрода. Пошук дешевих, стабільних і ефективних електрокаталізаторів кисневої реакції є однією з важливих проблем, вирішення яких дозволить наблизити комерціалізацію метал-повітряних ХДС, зокрема, літій-повітряних.

Теоретичні значення ЕРС пари Li-O₂ і літій-повітряного елемента (ЛПЕ) у водних розчинах є досить високими: 3.72 В у кислотному електроліті і 2.98 В у лужному. Від активності електрокаталізатора в цих реакціях – відновлення кисню (РВК) і виділення, або «еволюції» кисню (РЕК) – залежать швидкості розряду і заряду цього ХДС. Активні електрокаталізатори з високою швидкістю РВК та РЕК є важливими для вирішення цілої низки проблем енергетики та екології. Швидке відновлення O₂ потрібно для збільшення ефективності ХДС, паливних елементів (ПЕ) при розряді; швидке виділення O₂ – для збільшення ефективності заряду ПЕ і ХДС, які можна перезаряджати тощо. Здатність електрокаталізатора катоду до багатократного циклування пристрою обумовлюють високі значення кінетичних параметрів і корозійна стійкість.

Обмежують практичне застосування ХДС і ПЕ з повітряним електродом, завдяки чому залишається актуальною проблема вартості, довговічності і ефективності електрокаталізаторів даних реакцій низькі значення кінетичних параметрів електродних реакцій відновлення і окислення

за участі різних форм кисню, а також асиметрія реакцій відновлення/окислення на досліджуваних матеріалах.

Енергії зв'язування поверхнею матеріалу проміжних сполук у реакціях окислення і відновлення для найбільш активних каталізаторів РВК і РЕК не є однаковими. Тому найкращий каталізатор РВК зазвичай не дає кращого каталізу РЕК, і навпаки. Наслідком асиметрії реакцій окислення і відновлення за участю різних форм кисню є значна різниця в напрузі розряду і заряду, що знижує ефективність накопичення енергії в елементі. У зв'язку з цим найбільш цікавими об'єктами наукового пошуку в цьому напрямку є електродні матеріали, що проявляють максимальну активність як у реакції відновлення, так і в реакції виділення кисню, причому за однакової величини і енергії адсорбції кисню. Тобто бажано, щоб це був один і той самий матеріал.

Слід зазначити, що в історії розвитку ЛПЕ і літій-повітряних ХДС, які можна перезаряджати, з 1996 року важливим етапом був інтенсивний розвиток у 2012–2015 роках саме оксидних біфункціональних каталізаторів (Co_3O_4 -шпінелі, перовскіти і змішані оксиди свинцю і вісмуту з рутенієм), що дозволило збільшити енергоефективність за низької щільності струму до 75% [15].

3.1. Літій-повітряні хімічні джерела струму

Концепція літій-повітряного ХДС запропонована в [16], де в якості електроліту використовували водний лужний розчин. Однак проблеми, пов'язані з низькою ефективністю за рахунок паразитичної реакції літію з водою і, головне, питання безпеки використання такого джерела струму, що виникають за рахунок виділення H_2 в результаті цієї паразитичної реакції, привели до відмови від цієї концепції в 1980-х роках.

У 1996 році у роботі [17] запроваджено варіант із заміною водного електроліту на неводний полімерний електроліт, що дало новий імпульс до вивчення цієї системи. Акумулятор на основі пари Li/O_2 (повітря) принципово відрізняється від водних метал-кисневих джерел струму, а також є

радикальним відходом від традиційних літій-іонних акумуляторів, в яких в якості катодного матеріалу використовують сполуки, що інтеркалюють літій (TiS_2 , V_6O_{13} , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 та ін.).

Серед різних технологій зберігання енергії, вторинні ХДС є одними з найбільш ефективних, простих і надійних систем, які можуть перетворити електричну енергію безпосередньо в хімічну енергію або навпаки оборотною електрохімічною реакцією підходом в технології акумуляторних батарей, є заміна матеріалу, що забезпечує інтеркаляцію на катод із каталітичною реакцією відновлення активного кисню (РВ) і реакцією окислення кисню (РО). Ці батареї називаються метал-повітряні акумулятори, літій-повітряні батареї є найбільш привабливим варіантом.

Метал-повітряні батареї генерують електрику через окисно-відновні реакції між металом і киснем повітря. Катод являє собою відкриту до повітря не герметичну пористу структуру гідрофобного шару, яка допускає подачу на катод активного кисню, безперервно і майже нескінченно із зовнішнього джерела (повітря). У зв'язку з тим, що катодом є кисень з повітря, а анодом тонкий шар металу система метал-повітря має значно більшу теоретичну ємність, в порівнянні з іншими традиційними батареями, таких як первинний Zn-MnO_2 (Zn-Mn), акумулятори свинцево-кислотні, нікель-метал гідридні (Ni-MH) і LIBs. Серед метал-повітряних акумуляторів, Zn-повітряні батареї вивчені найбільш докладно. Останнім часом багато зусиль присвячено дослідженню літій-повітряних батарей (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Переваги та недоліки метал-повітряних джерел струму

Переваги	Недоліки
Висока густина енергії	В залежності від умов навколишнього середовища
Рівномірна напруга розрядки	

Великий термін зберігання	- висихання, обмежений термін зберігання після відкриття на повітрі; - електроліт обмежує вихідну потужність
Не токсичні	Обмежена густина потужності
Низька вартість	Обмежений діапазон робочих температур

У зв'язку з неводним механізмом реакції і легкістю металевого елемента літію, його теоретична питома енергія становить приблизно 11680 Вт год / кг (рис. 3.1), майже еквівалентна бензини.

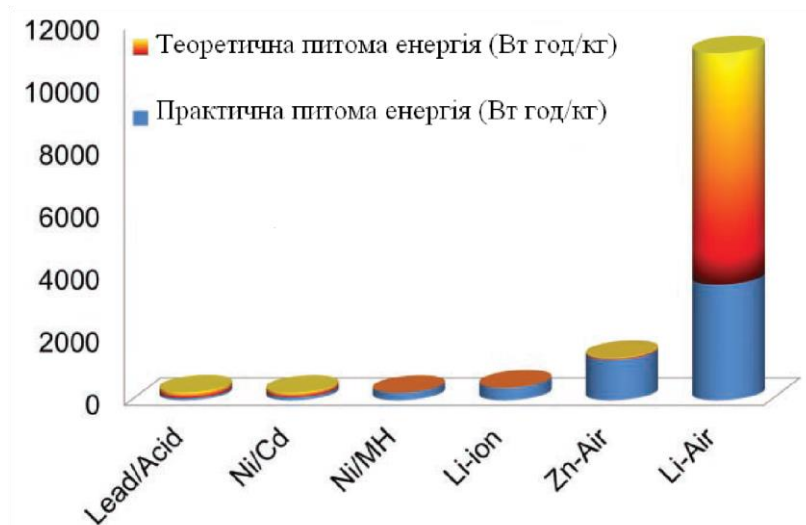


Рис. 3.1 Теоретична і практична питома енергія різних видів джерел струму

Безсумнівно, літій-повітряні батареї є потенційними пристроями зберігання енергії наступного покоління [18].

3.2 Види літій-повітряних хімічних джерел струму

Літій-повітряні акумулятори (які також часто називають літій-повітряними напівпаливними комітками) являють собою тонкоплівкові осередки, в якості анода в яких використовують тонку літійову фольгу, яку відокремлює від катода тонка полімерна мембрана твердого електроліту, що проводить іони літію. За нею розташований шар вуглецю з високою площею поверхні, на якому відбувається відновлення кисню (електроактивного катодного матеріалу), що надходить з навколишнього середовища (повітря). Органічна полімерна мембрана служить сепаратором, що розділяє анод і катод, а також є середовищем, через яке транспортуються іони літію від літійового анода до кисневого катода під час розряду. Використання неводного електроліту дає можливість перезаряду такої Li/O₂ комітки. Таким чином, альтернативний підхід полягає в заміні електрода інтеркаляції пористим електродом, на якому протікає пряма взаємодія між літієм і киснем повітря [19].

Зусилля в створенні літій-повітряних батарей були зосереджені на чотирьох різних хімічних конструкціях. Всі конструкції мають свої переваги і значні технічні труднощі Табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Переваги і недоліки різних видів літій-повітряних джерел струму

Вид	Реакції (ЕРС, В)	Переваги	Недолік
Апротонний	$O_2 + 2e^- + 2Li^+ \rightarrow Li_2O_2$ (3,10 В)	Надзвичайно висока теоретична густина енергії, можливості	Нерозчинні продукти, великі матеріальні затрати (стабільні)

		багаторазового використання	електроліти, ефективні каталізатори)
Водний	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{Li}^+ \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$ (2,90В) $4\text{Li} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{LiOH}$ Н (лужний електроліт) $4\text{Li} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Li}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ (кислотний електроліт)	Відсутність забруднення катода (продукти розряду розчинні у водній системі)	Відсутність ефективної іонної провідної мембрани, не визначено поведінку при зарядці.
Водний/ апротонний	$4\text{Li} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{LiOH}$ Н (лужний електроліт) $4\text{Li} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Li}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ (кислотний електроліт)	Не впливає ні один з методів забруднення, утворення на металевому аноді природного TME	Відсутність твердої літій-іонної провідної мембрани, не визначено поведінку при зарядці.
Твердотільний	$\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ (3,10 В)	Можливість використання повітря, стійкий до можливості перезарядки, уникнення небажаного утворення дендритів літію	Низька літій-іонна провідність в твердому електроліті, не бажана ємність і густина енергії.

3.2.1 ЛПА з апротонним електролітом

Найбільші зусилля витрачені на апротонні матеріали, які складаються з металевого літію-анода, рідкого органічного електроліту і пористого вуглецевого катода (Рис. 3.2). Електроліти можуть бути виготовлені з будьякого органічного розчинника, здатного сольватувати літієві солі, такі як LiPF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, і LiSO_3CF_3) як правило, складаються з карбонатів, простих ефірів, складних ефірів [20].

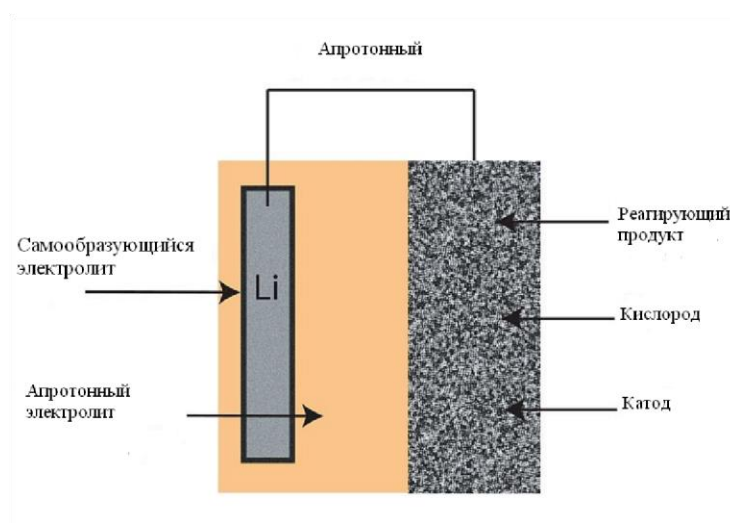


Рис. 3.2 Схема апрононного хімічного джерела струму

Катод зазвичай виготовляють з вугільного матеріалу, вуглецю з великою поверхнею з наноструктурованого оксиду металу каталізатора (зазвичай MnO_2 або Mn_3O_4). Основною перевагою є спонтанне утворення бар'єру між анодом і електролітом (аналогічно бар'єр, між анодами електроліту і вуглець-літій у звичайних літій-іонних батареях), який захищає літій метал від подальшого реакції з електролітом. Хоча [21] Li_2O_2 на катоді, як правило, нерозчинний в органічному електроліті, це призводить до його накопичення вздовж межі катод/електроліт. Це робить катоди в апрононних батареях, схильними до засмічення і об'ємному розширенню, яке поступово зменшує провідність і

знижує продуктивність батареї [22-24]. Інша проблема, органічні електроліти є легкозаймистими і можуть запалати, якщо елемент пошкоджений [25].

3.2.2 ЛПА з водним електролітом

ЛПА з водним електролітом складається з металевого літійового анода, водного електроліту і пористого вуглецевого катода (Рис. 3.3). Водний електроліт містить солі літію, розчинені у воді. Це дозволяє уникнути проблеми засмічення катода, оскільки продукти реакції розчиняються у воді [22]. Водний дизайн має більш високий практичний потенціал розряду, ніж його аналог апротонний.

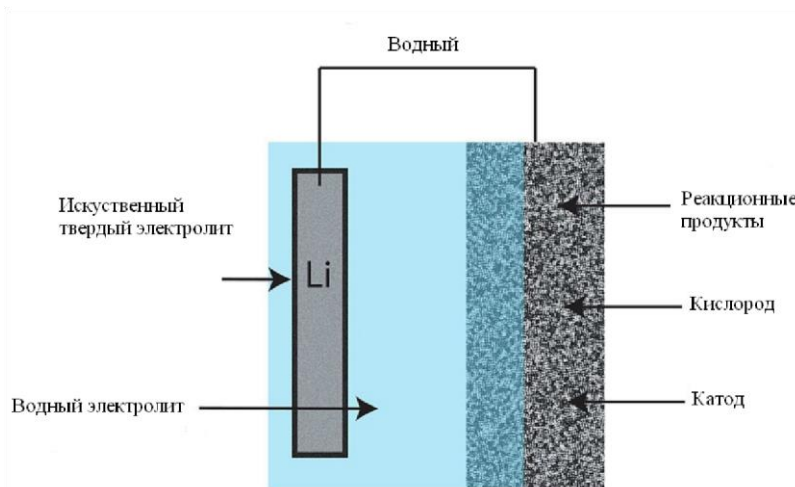


Рис. 3.3 Схема водного літій-повітряного джерела струму.

Тим не менш, металевий літій реагує з водою і, отже, «водна» конструкція вимагає твердого електроліту між літієм і електролітом. Як правило, використовується літій-провідна кераміка або скло, вони мають низьку провідність [23].

3.2.3 Змішаний ЛПА з водним/апротонним електролітом

Водний / апротонний або змішана конструкція літій-повітряної батареї намагається об'єднати переваги апротонних і водних батарей (Рис. 3.4).

Гібридна конструкцій складається з двох частин (одна частина водна і друга частина апротонна) електроліт поєднаний з літій провідною мембраною.

Анод примикає до апротонної сторони, а катод перебуває в контакті з водною стороною. Провідником літію зазвичай використовується керамічна мембрана, що з'єднує два електроліту [21,22].

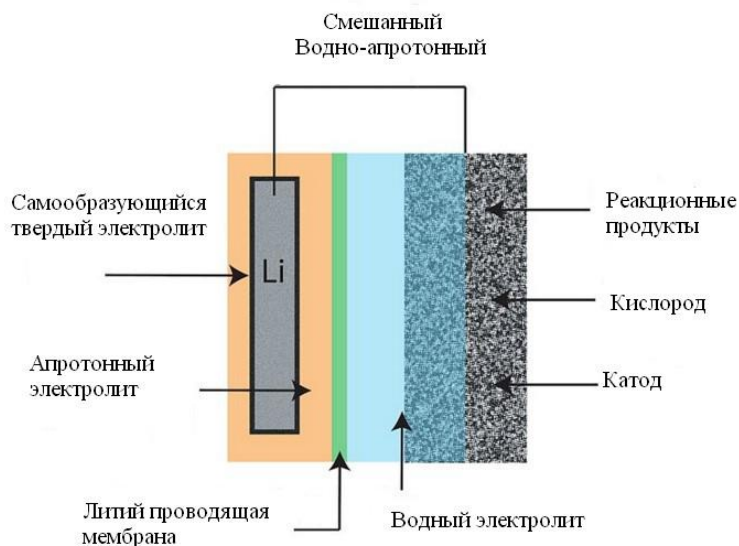


Рис. 3.4 Схема змішаної конструкції літій-повітряного хімічного джерела струму.

3.2.4 ЛПА з твердим електролітом

Твердотільний дизайн батареї (Рис. 3.5) є привабливим з точки зору безпеки, виключаючи можливість займання від розриву [25]. Сучасні твердотільні літій-повітряні батареї використовують літій анод, кераміку, скло або скло-кераміку, електроліт і пористий вуглець катода. Анод і катод зазвичай відділений від електроліту полімерної композит-керамікою, яка підвищує перенесення заряду на аноді та електрохімічної пари катода до електроліту.

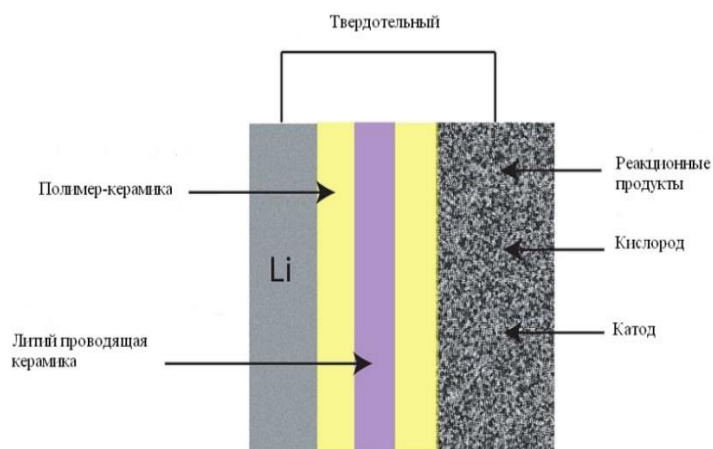


Рис. 3.5 Схема твердотельного літій-повітряного хімічного джерела струму.

Полімерні композиційні керамічні матеріали знижують загальний опір. Основним недоліком твердотільної конструкції батареї є низька теплопровідність більшості склокерамічних електролітів. Іонна провідність струму літій іонних провідників і раніше нижче, ніж альтернативні варіанти рідких електролітів [25].

3.3 Принцип роботи літій-повітряних хімічних джерел струму

У процесі розряду, анод — метал окислюється і вивільняє електрони в зовнішній ланцюг. У той же час, кисень приймає електрони від анода і відновлюється до кисневмісних сполук. Зі зменшенням вмісту кисню або дисоціацією, іони металу мігрують через електроліт і об'єднуються з утворенням оксидів металів. В процесі заряду металеве покриття знову утворюється на аноді, вивільнюється кисень на катоді (Рис. 3.6).

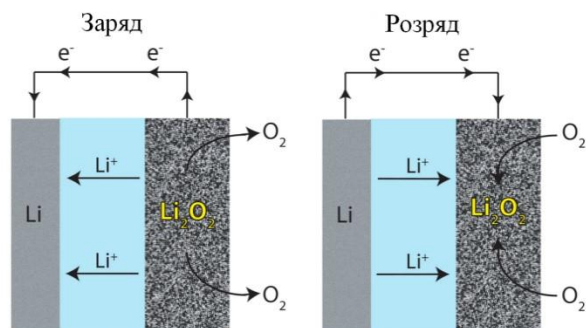


Рис. 3.6 Схема зарядки і розрядки літій-повітряного джерела струму

Типова розрядна-зарядна петля для метал-повітряних батарей представлена на (рис. 3.7)

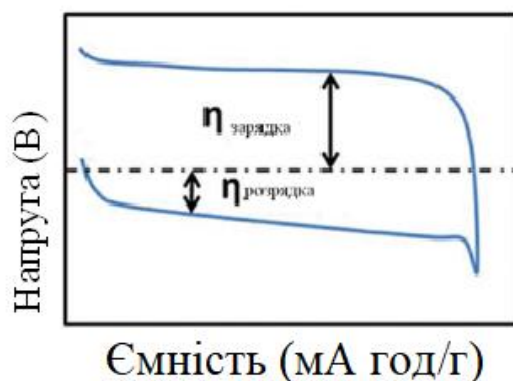


Рис. 3.7 Типова розрядна-зарядна крива для метал-повітряних батарей

Як правило, метал-повітряні батареї діляться на два типи відповідно з електролітом: один являє собою систему з використанням водного електроліту, а інший — представляє собою водні системи, використовуючи органічний електроліт, такий як в неводному ХДС літій-повітря. Тим не менш, для легкого металу, такого як літій, теоретичне значення напруги пари Li/Li^+ досить велике, що призводить до бурхливої реакції між літієм і водою і робить металевий літій небезпечним при роботі безпосередньо у водному середовищі. У результаті водна літій-повітряна система вимагає спеціально розробленого стабільного шару води або мембрани, щоб захистити анод літій, який можна додати до складної системи.

У той же час, введення неводного електроліту значно знижує корозію аноду і також підвищує напругу метал-повітряних елементів. У неводній системі, було доведено, що продукти відновлення можуть повертатись в у вихідні реагенти і мають перевагу в можливостях перезарядки. Крім того, теоретична питома енергія неводної системі літій-повітряної батареї вище, ніж водного літій-повітряної батареї з водою або кислотою. На сьогоднішній день,

неводні конфігурації привертають найбільшу увагу в усьому світі в порівнянні з іншими системами електроліту в літій-повітряних батареях.

На практиці, перетворення енергії в електрохімічних процесах часто обмежується високим активаційним бар'єром, який вимагає додаткової енергії, щоб подолати його. Ступінь бар'єру визначається перенапруженням або фарадеєвською ефективністю. З високим перенапруженням або низької фарадеєвською ефективністю призводить до втрати енергії у вигляді тепла

Визначимо основні фактори які впливають на продуктивність метал повітряних джерел струму:

- Більшість металів нестійкі до води і реагують з нею тим самим кородуючи, в результаті чого відбувається само розрядка;
- Поляризація електрода: різке падіння напруги з підвищенням струму із-за дифузійних обмежень кисню, що робить метал повітряні джерела струму підходящими для малопотужних додатків;
- Карбонізація електрода: Поглинання CO_2 приводить до кристалізації карбоната в повітряному електроді, закупорюючи пори і зменшуючи продуктивність;

Випаровування води з комірки або в комірку:

- Надмірне випаровування води може призвести до висихання елемента та передчасного виходу із строю;
- Надмірне збільшення води може розбавити електроліт.

3.4. Електрокаталізатори в літій-повітряних хімічних джерел струму

Електрокаталізатори, завжди застосовуються з модифікованим електродом, з тим щоб знизити енергію активації, і збільшити швидкість конверсії. Продуктивність електрокаталізатора може обмежити властивості електрохімічної системи, такі, як підвищення енергоефективності,

продуктивності, швидкості життя, і вартості, що робить його ключовим компонентом ефективного електрохімічного перетворення. Основні реакції Li-повітряних батарей виглядають наступним чином: $\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$. Реакційні процеси тут аналогічні до паливного елемента з окисненням H_2 на аноді. У цих випадках загальна проблема — електрохімія кисню. Встановлено, що кінетика електрохімічних реакцій кисню є дуже повільною, внаслідок чого обмежується практична питома енергія. Значні перенапруження РВК і РЕК значно зменшує вихідну потужність в обох напрямках і ефективність метал повітряних батарей. Таким чином, важливим елементом у досягненні цього завдання є відкриття ефективних і економічних каталізаторів для використання в електрохімічних процесах перетворення енергії, таких, як РО і РВ які займають головне місце в ефективності паливних елементів і металповітряних батареях. В принципі через схожість між паливними елементами низькотемпературними і метал-повітряними акумуляторами, більшість з каталітичних матеріалів є універсальними [19].

Безліч проблем все ще існує в кисневих електрокаталізаторах для метал-повітряних акумуляторів.

Електрокаталізатори для реакції відновлення кисню і реакції окиснення кисню відіграють ключову роль і визначають потужність, густина енергії та енергоефективність метал-повітряних акумуляторів, особливо для літійповітряних батарей.

Наприклад, сучасні батареї Li-повітря можуть заряджатися тільки при густині струму $0,1-0,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$ (для порівняння, $> 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$ для літій-іонного акумулятора, $> 1500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$ для полімерного електроліту мембранного паливного елемента), а зазор між напругою заряду і розряду більше, ніж $1,0 \text{ V}$, що призводить до низької ефективності напруги $< 70\%$ (у порівнянні з $> 90\%$ для літій-іонний акумулятор). Вони можуть бути в значній мірі пов'язані з поганою роботою повітря (кисню) електрода через слабку кінетики відновлення кисню. Для досягнення раціонального проектування ефективних

каталізаторів для РВ і РО, необхідно докладно вивчити механізм РВ і РВ в повітряних електродах. Хоча вивчення кисневого електрокаталізатора у водних системах було розроблено протягом останніх декількох десятиліть, цей процес тільки починається для наведених літій-повітряних осередків, і принципи проектування для хорошої РВ або каталізатора РВ поки не встановлені.

Останні роботи Giordani та ін. показали залежність між здатністю каталізаторів розкладання перекису водню і зарядом потенціалу літійповітряних елементів, залежність була побудована між каталітичною активністю серії матеріалів по відношенню до водного кисневого електроліту і неводному електроліті.

Попередні дослідження в основному зосереджені на водних системах, таких як паливний елемент і Zn-повітряних батарей, а також розвиток кисневих каталізаторів у водних системах останнім часом досягло значного прогресу. Тим не менш, для наведених Li-повітряних батарей, каталізатори кисню все ще на ранніх стадіях розвитку.

Слід зазначити, що більшість літій-повітряних батареї випробовуються в чистому кисні, щоб уникнути забруднення від повітря, так «Li-повітря» або «Li-O₂», як правило, використовується без поділу.

3.5 Висновки до розділу

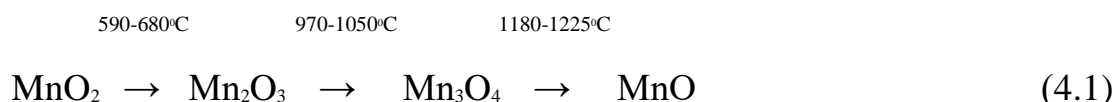
Враховуючи питомі енергетичні характеристики, літій-повітряне джерело струму наближається за цими показниками до викопних палив. Вона розглядається як постлітій-іонна система наступного покоління, однак має ряд проблем на шляху впровадження у виробництво.

РОЗДІЛ 4. ДІОКСИД МАНГАНУ ЯК КАТАЛІЗАТОР КИСНЕВОГО ЕЛЕКТРОДУ.

4.1. Поліморфні видозміни оксидів мангану(IV)

Оксидам мангану властива структурна різноманітність. Відомо про існування принаймні 17 кристалічних фаз в бінарній системі Mn – O [26 – 28]. Враховуючи велику кількість досліджень щодо поліморфних видозмін MnO₂, опубліковані відомості про фазові переходи між ними незначні.

Відомі оксигеновмісні сполуки мангану складу: MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, Mn₅O₈, MnO₂, MnO₃ та Mn₂O₇. Енергія зв'язку Mn—O в MnO є найвищою серед інших оксидів . Отже, термічний вплив призводить до такої дисоціації вищих оксидів з виділенням кисню [29]:



З цієї причини, термогравіметричний аналіз оксидних сполук мангану є цінним інструментом для виявлення вмісту Мангану нижчої валентності у вигляді дефектів різновалентного Мангану(+3), структурної води та ОН-груп, катіонних вакансії тощо [30].

Характерними особливостями структурної поведінки оксидів мангану(IV) є поліморфізм та наявність сімейства тунельних структур, стабілізованих тунельними катіонами та молекулами для крайніх членів так званих відкритих структур [31]. До тунельних структур відносять фази: β- піролюзит), рамделіт , α- (голандит), тодорокіт [32]. Існують шаруваті структури δ- (бірнесит), бусеріт, λ- (шпінелі) та ін.

Також відомо, що найбільш розповсюджені структури представлені піролюзитом (β-), голандитом (α-), рамделітом (R), бірнеситом(δ-), λ- та γ- яка є вrostанням β- та R з різною часткою β /R – доменів та двійникуванням)

[34]. Побудовані просторові моделі кисневих октаедрів Mn(IV) шести структур показані на Рисунку 4.1. [35]. Всі структури складаються з октаедрів MnO₆ зі спільними кутами та гранями які мають гексагонально щільноупакований кисень в підгратці у випадках з β, α, R, γ та O1- зріз δ; або гранецентровано-кубічну оксигенову підгратку у випадку λ та O3- зріз δ [36]. Октаедри MnO₆ створюють безліч порожнин, утворюючих підгратки структурно еквівалентних міжплощинних просторів, які дозволяють інтеркаляцію катіонів та води в каркас MnO₂. [33].

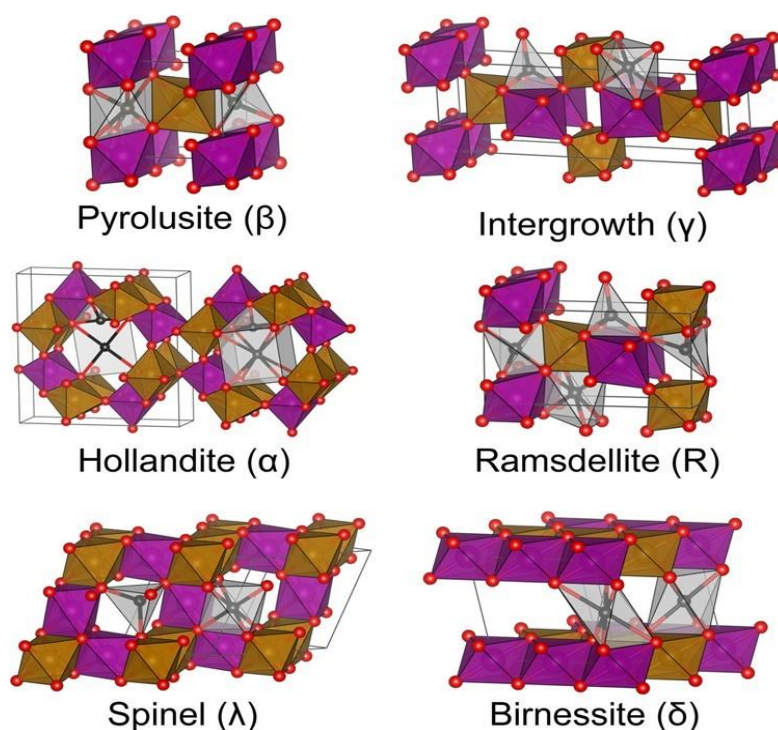


Рис 4.1. Загальний вигляд фрагментів структури поліморфних видозмін MnO₂ (сірим кольором вказані елементарні комірки кристалічної ґратки). Рожеві та коричневі сфери та оточуючі їх октаедри – атоми Mn з обертанням вгору та вниз та октаедри MnO₆ [34], чорні сфери та оточуючі їх сірі багатогранники – катіонні вакансії в структурі для інтеркаляції атомів лужних та лужноземельних металів [35].

Іншою характерною ознакою оксидних фаз Mn(IV) є нестехіометричність складу [37]. Причини її виникнення у структурній близькості та термодинамічній стабільності або метастабільності більшості фаз за стандартних умов. За даними [38] теплота утворення діоксиду мангану

різних тунельних видозмін відрізняється на 6 кДж/моль. Те саме відноситься до споріднених ізоморфних структур мангану інших ступенів окиснення. Наприклад, ізоморфними є тетрагональні структури γ - $\text{MnO}(\text{OH})$ – β - MnO_2 ; орторомбічні β - $\text{MnO}(\text{OH})$ – рамсделіт. Як показано Р. de Wolff [39], структура поліморфної модифікації γ - MnO_2 не є однорідною, проте є когерентним вростанням структурних фрагментів двох тунельних фаз поліморфів піролюзиту та рамсделіту з однаковим розміром параметра c елементарної комірки кристалічної ґратки [31].

Оксид мангану зі структурою бірнеситу має шарувату структуру з двовимірними шарами, що сполучені гранями октаедрів MnO_6 з молекулами води та йонами металів між шарами. Деякі оксиди мангану зі структурою бірнеситу використовують як вихідні матеріали для переходу в інші тунельні структури [40, 41].

Існує 5 поліморфних модифікацій суто діоксиду мангану α -, β -, γ -, δ - MnO_2 . α - MnO_2 має тетрагональну симетрію [42]. Елементарна комірка α - MnO_2 – криптомелану та фрагмент цієї тунельної структури представлені на Рисунку 4.2. В структуру α - MnO_2 можуть входити катіони K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , NH_4^+ або Pb^{2+} , утворюючи сполуки складу $\text{A}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$, де $x < 2$ [43]. Структурні параметри цієї та інших поліморфних видозмін є такими: α - MnO_2 (голандит, криптомелан, просторова група I/mmm , $a = 0,453$ нм; $b = 0,927$ нм; $c = 0,286$ нм); β - MnO_2 (мінерал піролюзит, просторова група $P42/mnm$, $a = b = 0,44041$ нм; $c = 0,28765$ нм); γ - MnO_2 (рамсделіт, просторова група $Pnma$, $a = 0,445$ нм; $b = 0,9305$ нм; $c = 0,285$ нм).

В ХДС використовується 4 різновиди MnO_2 . Природна руда (піролюзит). Збагачена піролюзитова руда (змішування природної руди з оксидами, отриманими штучно) містить 85 – 90% β - MnO_2 та є найбільш дешевою сировиною, але відносно малоактивним електродним матеріалом. Вона майже не піддається самовільному розкладанню та забезпечує добру

збереженість елементів. Схеми кристалічних модифікацій MnO_2 представлені на Рисунку 4.2.

Як правило, це – електролітичний MnO_2 (ЕДМ), що отримують електроосадженням з водних розчинів манган (II) сульфату ($\gamma - MnO_2$). Завдяки цьому та можливості використання в якості вихідної сировини бідних марганцевих руд, ЕДМ знаходить все більш широке застосування. Рідше, це – штучний MnO_2 (ХДМ), що отримують хімічним шляхом (окиснення манган (II) хлориду або сульфату або відновлення манганатної кислоти та її солей, диспропорціонуванням нижчих оксидів Мангану під дією неорганічних кислот).

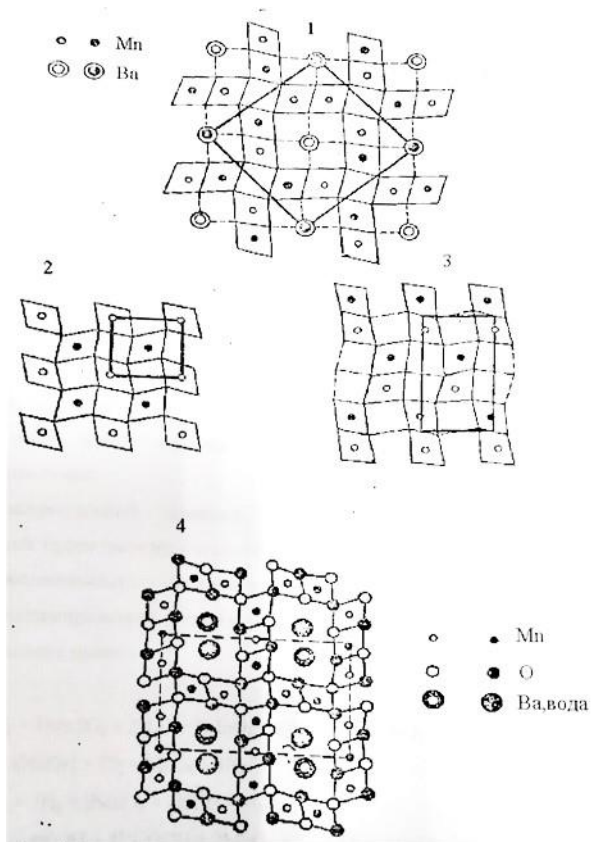


Рис 4.2. Структура кристалічних модифікацій MnO_2 (жирною лінією виділена елементарна комірка): 1 – криптомелан ($\alpha - MnO_2$); 2 – піролюзит ($\beta - MnO_2$); 3 – рамсделіт ($\gamma - MnO_2$); 4 – псиломелан.

В залежності від методу синтезу, його умов, утворюються продукти з різними властивостями. Велике значення має сильно гідратований ХДМ,

який отримують термічним розкладанням перманганатів. Він має досить стабільний розрядний потенціал. Одним з можливих способів добування MnO_2 є термічне розкладання манган (II) нітрату ($170 - 500\text{ }^\circ\text{C}$) [44] .

4.2.Застосування двоокису марганцю

Коріння застосування природного діоксиду марганцю сягають часів неандертальця У минулому столітті MnO_2 (насамперед $\gamma\text{-}MnO_2$) використовувався як катодний матеріал в цинк-вуглецевих акумуляторах з сухими елементами. Лужні батареї, що використовують синтетичний електролітичний оксид Mn, все більше стають домінувати на ринку. Можна також згадати сухі елементи Leclanché (винайдені та запатентовані Leclanché в 1866), лужні та повітряно- MnO_2 первинні батареї. Сполуки системи оксиду марганцю (IV) також привернули увагу як недорогі попередники катодного матеріалу в нещодавно винайденій технології літій-іонних акумуляторів.

Інші приклади їх практичного використання включають селективне виділення літію з морської води та іммобілізацію деяких радіоактивних катіонів як частину системи зберігання відходів. Було показано, що при високих тисках мінерали польового шпату перетворюються на голландитоподібну структуру, що робить цю фазу потенційно важливим структурним типом у нижній корі та верхній мантії Землі.

Висока селективність та активність щодо каталітичного окислення CO та летких органічних сполук також були згадані в ряді досліджень. Також відзначено електрокаталітичну активність оксидів марганцю(IV) в реакціях анодного окислення [45]

4.3. РЕК(РВК) електрокаталіз на MnO

Чим нижча перенапруга і вища щільність струму при однаковому електродному потенціалі, тим більш перспективним є матеріал електрода для різних застосувань, включаючи реакції відновлення кисню (РВК) і окислення кисню(РЕК). Процеси виділення та відновлення кисню є важливою складовою сталого виробництва електроенергії та технологій розщеплення води. Процес

реакції виділення кисню знайшов широке застосування в багатьох пристроях перетворення енергії, таких як паливні елементи, металево-повітряні батареї та регенеративні паливні елементи.

Незважаючи на їх чудові електричні характеристики, нові відкриття та розробки в технології літій-повітряних акумуляторів (ЛПА) мають вирішальне значення. Останнім часом великий інтерес до реакції відновлення кисню був зосереджений на нанопроводах α - MnO_2 голландиту, а також інших поліморфах двоокису марганцю як високоактивних електрокаталізаторів. Нещодавно поліморф α - MnO_2 з морфологією нанодроту продемонстрував виняткову ємність $3000 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ для технології літій-повітряного акумулятора (ЛПА) Кристалічна структура цього поліморфу має здатність вміщувати як Li^+ , так і O^{2-} , або O^{2-}_2 у разі водних і неводних типів ЛПА. Синтез такого матеріалу, як α - MnO_2 зі спеціальною конструкцією, може забезпечити успішну стратегію. Новий тривимірний порожнистий каркас α - MnO_2 (3D α - MnO_2) з пористими стінками, зібраними ієрархічними нанопроводами α - MnO_2 , був підготовлений за допомогою гідротермальної реакції, індукованої шаблоном, і подальшої обробки відпалом. Така характерна структура пропонує деякі корисні властивості для Li-O_2 батарей, включаючи власну високу каталітичну активність α - MnO_2 , більше каталітичних активних центрів ієрархічних α - MnO_2 нанопроводів на 3D каркасі, безперервну порожнисту мережу та багату пористість. для зберігання вивантажених агрегацій продуктів і дифузії кисню.

Окисно-відновні пари Mn(III)/Mn(IV) та спотворені йони Mn(III) Ян-Теллера поверхневого шару кристалічної решітки є найбільш вірогідними активними центрами реакцій відновлення та окислення кисню (РВК(РЕК)). Як описано багатьма авторами, утворення кисневих вакансій у матеріалі підвищує його ефективність як повітряного електрода. Це стосується ієрархічних мікросфер із γ - MnO_2 , зібраних із наностержнями з великою кількістю дефектів кисню, синтезованих за допомогою простого підходу

термічної обробки як електрокаталізаторів відновлення кисню для Al-air батарей (Ge et al. 2020). Ієрархічні мікросфери γ -MnO₂, зібрані з наностержня, прожарені при 300 °C в атмосфері Ar, показали найкращі показники РЕК.

Електрокаталізатори реакції відновлення кисню не демонструють процес активної реакції окислення кисню і навпаки. Тому розробка біфункціонального РВК та РЕК каталізатора для технології ЛПА є досить складним і важливим завданням. Прикладом ефективною стратегією є контроль зростання невеликої кількості нанорозмірних оксидів перехідних металів на поверхні вугільного електрода. Цей підхід поєднує переваги поверхні, інтерфейсу та наноінженерії. На відновлений оксид графену (MnO₂=rGO) був нанесений вміст MnO₂ 9 вага., і частинки MnO₂ росли рівномірно на поверхні rGO з розміром частинок менше 20 нм. Каркас rGO має пористу багат шарову структуру. Нанорозмірний MnO₂ має дуже оголену поверхню, що покращує поверхневий транспорт видів LiO₂ і запобігає накопиченню продуктів розряду на поверхні електрода. Крім того, спостерігався перехід між літованим та нелітованим оксидом марганцю під час процесів розряду та заряду. Цей перехід сприяє переносу електронів між продуктами розряду та каталізатором, тим самим зменшуючи надпотенціал реакції виділення кисню [46].

4.4 Висновки до розділу

Діоксид мангану є одним з найбільш активних електрокаталізаторів РВК, причому активність в РЕК залишалася на відносно низькому рівні. Зараз зусилля дослідників зосереджені на реалізації одночасно високої активності РВК/РЕК для реалізації біфункціональності електрокатлізатора в акумуляторному режимі роботи.

РОЗДІЛ 5. ШЛЯХИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ БІФУНКЦІОНАЛЬНОСТІ ПОВІТРЯНОГО ЕЛЕКТРОДУ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ МАНГАНУ

5.1. Електрокаталізатори в літій-повітряних хімічних джерел струму

Електрокаталізатори, завжди застосовуються з модифікованим електродом, з тим щоб знизити енергію активації, і збільшити швидкість конверсії. Основні реакції Li-повітряних батарей виглядають наступним чином:



Реакційні процеси тут аналогічні до паливного елемента з окисленням H_2 на аноді. У цих випадках загальна проблема — електрохімія кисню. Встановлено, що кінетика електрохімічних реакцій кисню є дуже повільною, внаслідок чого обмежується практична питома енергія. Значні перенапруження РВК і РЕК значно зменшує вихідну потужність в обох напрямках і ефективність метал повітряних батарей. Таким чином, важливим елементом у досягненні цього завдання є відкриття ефективних і економічних каталізаторів для використання в електрохімічних процесах перетворення енергії, таких, як РВ і РО які займають головне місце в ефективності паливних елементів в метал-повітряних батареях. В принципі через схожість між паливними елементами низькотемпературними і металповітряними акумуляторами, більшість з каталітичних матеріалів є універсальними [44].

Електрокаталізатори для реакції відновлення кисню і реакції окислення кисню відіграють ключову роль і визначають потужність, густину енергії та енергоефективність метал-повітряних акумуляторів, особливо для літійповітряних батарей.

Наприклад, сучасні батареї Li-повітря можуть заряджатися тільки при густині струму 0,1-0,5 $\text{mA} \cdot \text{cm}^2$ (для порівняння, $> 10 \text{ mA cm}^2$ для ЛІА, $> 1500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$ для полімерного електроліту мембранного паливного елемента), а зазор між напругою заряду і розряду більше, ніж 1,0 В, що призводить до

низької ефективності напруги <70% (у порівнянні з > 90% для літій-іонний акумулятор). Вони можуть бути в значній мірі пов'язані з поганою роботою повітря (кисню) електрода через слабку кінетику відновлення кисню. Для досягнення раціонального проектування ефективних каталізаторів для РО і РВ, необхідно докладно вивчити механізм РО і РВ в повітряних електродах. Хоча вивчення кисневого електрокаталізатора у водних системах було розроблено протягом останніх декількох десятиліть, цей процес тільки починається для наведених літій-повітряних осередків, і принципи проектування для хорошої РВ або каталізатора РВ поки не встановлені.

Попередні дослідження в основному зосереджені на водних системах, таких як паливний елемент і Zn-повітряних батарей, а також розвиток кисневих каталізаторів у водних системах останнім часом досягло значного прогресу. Тим не менш, для наведених Li-повітряних батарей, каталізатори кисню все ще на ранніх стадіях розвитку. Слід зазначити, що більшість літійповітряних батареї випробовуються в чистому кисні, щоб уникнути забруднення від повітря, так «Li-повітря» або «Li-O₂», як правило, використовується без поділу [44].

5.2. Проблема створення біфункціональних оксидних матеріалів Мангану(IV) та іншої природи

Проблема створення біфункціональних оксидних матеріалів Мангану(IV) полягає у необхідності забезпечити контроль фазового та хімічного складу із заданими концентраціями дефектних станів поверхні та об'єму, що включають для даної системи різновалентні катіони Мангану(II, III, IV) в однакових кристалографічних позиціях, катіонні вакансії, ОН-групи, дефекти вrostання тунелів різного розміру в загальну матрицю тунельної структури поліморфу Mn(IV) оксиду та інші дефекти. Відомо, що метод електрокристалізації створює унікальні умови осадження, що можуть бути розширені із залученням підходів електролітичного допування.

В роботі [47] на основі концепції електролітичного допування [48] та результатів випробовування електрокаталітичної активності в ORR/OER реакції проведено синтез полікатионно-допованих Fe^{2+} , Co^{2+} , NH_4^+ оксидних матеріалів Мангану(IV) з флуоровмісних електролітів. Показано, що присутність стехіометричного надлишку катіонів NH_4^+ в електроліті є визначальним для електрокристалізації голландитної фази при мінімальній концентрації Co^{2+} та Fe^{2+} (0,01M) добавок; при максимальній концентрації Co^{2+} та Fe^{2+} (0,1 M) утворюються рамделлітоподібні фази $\gamma\text{-MnO}_2$ та $\alpha\text{-},\beta\text{-MnOOH}$. Встановлено рентгенографічно нестационарність гальваностатичної електрокристалізації та збільшення фазового співвідношення голландит/аморфна фаза з часом в присутності катіонів NH_4^+ як результат одночасного розвитку двох шляхів фазових переходів та сповільненості шляху утворення голландитної фази. Для продуктів електрокристалізації з вмістом Феруму 2—6 мас.% показано за дублетною формою сигналу та ізомерним зсувом методу Месбауєрівської спектроскопії відсутність магнітної взаємодії та анізотропію оточення Fe^{3+} у сполуці (відсутність фази /доменів Fe^{3+}), ймовірно, присутніх як точкові дефекти.

Встановлено ефекти ORR/OER реакції в лужному середовищі, насиченому киснем, для електролітично допованих оксидів мангану шляхом порівняння ЦВА, зареєстрованих в насиченому киснем електроліті, повітряній атмосфері та насиченому аргоном. Монодоповані Ферумом(II) або Кобальтом(II) манган(IV) оксиди зі структурою рамделіту продемонстрували максимальні струми ORR-реакції та деякі відмінності перебігу процесу порівняно з стандартним промисловим зразком ХДМ тієї ж структури [49].

Проаналізовано зразки, доповані полікатионно Ферумом(II) та Кобальтом(II) в присутності катіонів амонію. Встановлено області потенціалів, стадій реакцій ORR/OER в Тафелевських координатах. Результати дозволяють припустити наявність чотириелектронного переносу у першій та одноелектронного – у другій стадії ORR/OER. Струми обміну для обох процесів знаходяться в межах від $0,04 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ до $29 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ відповідно

до літературних даних від $0,2 \cdot 10^{-4}$ А/см² до $30 \cdot 10^{-4}$ А/см². Описано кореляції густин струму лінійних ділянок процесів ORR/OER у Тафелівських координатах з вмістом компонентів полікатіонної добавки $\text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ та/або NH_4^+ в електролітах та у складі зразків.

Визначений найкращий біфункціональний електрокаталізатор для ORR/OER процесів, синтезований з електроліту складу 0,7М MnSO_4 ; 1,5М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0,01М FeSO_4 ; 0,1М CoSO_4 за результатами аналізу максимального сумарного струму при мінімальній перенапрузі (Рис. 5.1). **Отже, як критерій біфункціональності треба обирати максимальний сумарний струм РВК та РЕК при мінімальній перенапрузі РЕК та РВК.**

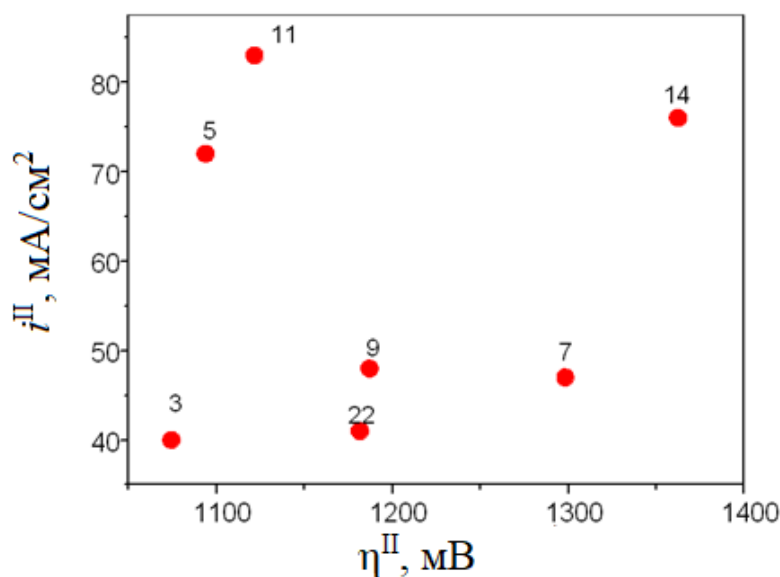


Рис 5.1. Залежність сумарної густини струму РВК+РЕК реакцій (i^{II} , мА/см²) зразків (номери зразків позначено на графіку) від їх сумарної перенапруги катодного та анодного процесів (η^{II} , мВ).

Для встановлення ефективності електрокаталізаторів, а також загальної активності, як в напрямку відновлення, так і в напрямку окиснення, автори [50] використовують вікно потенціалів між густиною струму 3 (РВК) і 10 (РЕК) мА·см⁻². Основними показниками активності біфункціонального

матеріалу, крім швидкості реакції (густина струму за заданого потенціалу), є величина перенапруги і стабільність циклування (достатня кількість розряд-зарядних циклів).

Незалежно від методу синтезу, перехідні метали та їхні оксиди при проходженні реакцій за участю кисню часто утворюють (окси)гідроксиди саме у лужних розчинах. Ці поверхневі структури відрізняються від структури об'ємних станів оксидів [51]. Такі структурні зміни в умовах електрокаталітичних реакцій значно ускладнюють дослідження на цих поверхнях. Крім цього, важливим є визначення активності в областях потенціалів, в яких досліджувані оксидні матеріали стабільні, та унеможливлення відновної деградації, характерної для багатьох оксидних катодів. Тому визначення меж стійкості матеріалу також є дуже важливим для відтворюваності кількісних показників електрокаталітичної активності. У Таблиці 5.1 представлено характеристики деяких оксидних матеріалів, досліджуваних як найбільш перспективних для використання в електрокаталітичних реакціях відновлення та окислення кисню за технічно прийнятною характеристикою циклування (кількість циклів без втрат в основних параметрах не менше 100). Для зміни електронного стану поверхні оксидів у бажаному напрямі використовують катіонне допування. В роботі [52] досліджували біфункціональний каталізатор на основі перовскіту LaNiO_3 , що володіє активністю як для РВК, так і для РЕК. Іон Ni^{3+} у В-центрі структури перовскіту має заповнену електронами орбіту і забезпечує сприятливу енергію зв'язку металу на В-центрі з киснем для обох реакцій. Крім цього, показано, що електрокаталітичну активність LaNiO_3 можна легко збільшити за рахунок збільшення відношення $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ шляхом заміни частини іонів Ni іонами Mg або Fe . Рис. 3. Визначення основних параметрів електрокаталітичної активності матеріалів у реакціях відновлення і окислення за участю кисню У дослідженні [52] при вивченні електрокаталітичних характеристик допированої іонами міді кобальтмарганцевої шпінелі максимум геометричній щільності заряду було встановлено для складу $\text{Mn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_2$

O4 . Останній характеризували найбільшим загальним числом електронів, задіяних у реакції на одну молекулу O2 , n, близьким до 4, і великим відношенням k1 (процес 4e⁻) / k2 (процес 2e⁻), а також унікальним і низьким нахилом Тафеля (-41 мВ дек-1).

Таблиця 5.1.

Властивості біфункціональних матеріалів для електрокаталізу реакцій відновлення/окиснення за участі кисню (у 0.1 М NaOH)

Склад	E_{10}	$E_3(1/2)$	ΔE
C/Co _x Mn _{3-x} O ₄	1.78	0.68	1.10
CoO/-Mn ₃ O ₄	1.60	0.70	0.90
Co ₃ O ₄ /NG	1.60	0.83	0.77
N-GT(FeCoNi)	1.54	0.89	0.65

NG – нанографен, GT – графенові трубки

Дослідження оксидних наноконкомпозитів із вуглецевими матеріалами (графен, нанотрубки, вуглецеві ксерогелі тощо) показали, що створення спільної структури при синтезі призводить до появи синергичного ефекту, як у провідності таких композитів, так і у корозійній стійкості. Зокрема, у дослідженні наноконкомпозит із вуглецевими нанорозмірними стрижнями BaMnO₃ @5%C продемонстрував втричі більшу щільність струму порівняно з вихідним оксидом BaMnO₃ . Корозійна стійкість вуглецевих матеріалів в атмосфері кисню і за умови високих значень електродного потенціалу є проблемним питанням, яке у низці інших (швидкість кисневої реакції тощо) стримує подальший розвиток і комерціалізацію метал-повітряних ХДС і лужних ПЕ. Створення наноконкомпозитів оксидів із вуглецевими матеріалами дозволяє вирішити завдання оптимізації морфології частинок, величини питомої поверхні, стійкості електроду, провідності. У синтезі таких наноконкомпозитів застосовують, зокрема, утворення ксерогелю, гідрогелю, гідротермальне осадження тощо. Наноконкомпозити на основі кобальтової і кобальтмарганцевої шпинелей є найбільш перспективними матеріалами для

застосування в метал-повітряних ХДС, які можна перезаряджати як із точки зору вартості, так і з точки зору електрокаталітичної активності і корозійної стійкості. Антикорозійні властивості також притаманні електродам на основі перспективних сплавів [52].

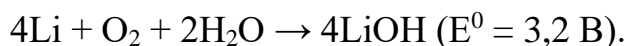
5.3 Висновки до розділу

Шляхи забезпечення біфункціональності повітряного електроду на основі оксидів мангану включають варіанти створення дефектних позицій на поверхні електрокаталізатора. Проблема оцінки біфункціональності вирішується по-різному. Це може бути максимальний сумарний струм РВК та РЕК при мінімальній перенапрузі РЕК та РВК як критерій біфункціональності. Для встановлення ефективності електрокаталізаторів, а також загальної активності, як в напрямку відновлення, так і в напрямку окиснення використовують також вікно потенціалів між густиною струму 3 (РВК) і 10 (РЕК) $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

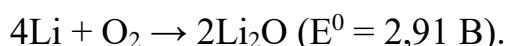
ВИСНОВКИ

1. ЛПА — це технологія вторинних хімічних джерел струму наступного покоління з акумулювання електричної енергії для електричних транспортних засобів та інтелектуальних електричних мереж. Для реалізації її потенціалу важливо досягти раціонального дизайну, високої активності недорогоцінних каталізаторів із хорошою стабільністю відновлення/окиснення кисню. Сучасний електротранспорт має обмежений діапазон їзди в основному завдяки низькій питомій густині енергії в доступних літій-іонних батареях — в найкращих ЛПА запасасться близько 180-190 Ватт-годин на кг ваги. Теоретична питома енергія Li-повітряної батареї з неводним електролітом — близько $11\,000\text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$, бензину для автомобілів — близько $13\,000\text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$ ($\sim 1700\text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$ після врахування всіх втрат енергії для обох випадків), що дозволяє стверджувати про співставність характеристик літій-повітряної батареї з традиційним паливом.

2. Встановлено, що на сьогодні відомі 4 типи ЛПА: з водним, неводним, змішаним та твердим електролітом. Для літій-повітряної батареї з водним електролітом загальна реакція може бути описана як:



та з неводним електролітом:



ЕРС є доволі високим (близько 3 Вольт) завдяки анодному процесу окиснення літію. Однак ЛПА слід експлуатувати тільки при відносно низькій густині струму $0,1\text{-}0,5\text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ (в порівнянні з близько $10\text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ для ЛПА тощо). Перенапруга процесів заряду/розряду більше 1,0 В, що призводить до низького ККД $< 70\%$ (в порівнянні з літій-іонним акумулятором $> 90\%$) з причини повільної кінетики процесів відновлення O_2 на повітряному (кисневому) електроді.

3. Електрокаталізатор у складі катодного матеріалу ЛПА на відміну від паливних елементів має бути біфункціональним щодо обох процесів відновлення/виділення кисню. Для реалізації масового виробництва літій-

повітряна технологія вимагає вирішення безлічі технічних і наукових завдань, серед яких створення ефективного каталізатора, літійового анода і стабільного твердого електроліту, потрібно розробити технологію нанесення каталізатора на поверхню катода, створити мембрану, яка б запобігала проникненню кисню, CO₂ та N₂ на літійовий анод, а також розробити методи виготовлення спеціальних пористих електродів.

4. Детальний механізм реакції відновлення кисню в літій-повітряних акумуляторах досі не з'ясований, однак встановлено, що перспективними каталітичними матеріалами є оксиди металів, зокрема MnO_x. Каталітична активність поліморфних видозмін MnO₂ визначається параметрами кристалічної структури (розміром внутрішніх структурних каналів) та електричною провідністю у такому ряду:



5. Запропоновано методику визначення біфункціональності повітряного електроду на основі оксидів мангану, що включає максимальний сумарний струм РВК та РЕК при мінімальній перенапрузі РЕК та РВК як критерій біфункціональності. Для встановлення ефективності електрокаталізаторів, а також загальної активності, як в напрямку відновлення, так і в напрямку окиснення використовують також вікно потенціалів між густиною струму 3 (РВК) і 10 (РЕК) мА·см⁻²

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.

1. Wang Y. J., Fang B., Zhang, D. et al. A Re-view of Carbon-Composited Materials as Air-Electrode Bifunctional Electrocatalysts for Metal-Air Batteries // *Electrochem. Energ. Rev.* – 2018. – 1. – P. 1–34.
2. Хімічні джерела струму. Методичні рекомендації до виконання індивідуальних завдань з хімії (розділ «Електрохімія») студентами напряму підготовки 6.070106 Автомобільний транспорт / О.Ю. Светкіна, С.М. Лисицька; М-во освіти і науки України, Нац. гірн. ун-т. – Д. : НГУ, 2014. – 33 с.
3. Царенко, Олег Миколайович. "Використання історичного матеріалу при вивченні теми «Електричний струм у рідинах»." (2009).
4. Москатов Е. А. Источники питания. — Киев : МК-Пресс ; СПб. : КОРОНА-ВЕК, 2011. — 208 с.
5. Бик, Михайло Володимирович, et al. "Технічна електрохімія. Частина 2. Хімічні джерела струму." (2018).
6. Гуревич, Владимир. "Свинцово-кислотные аккумуляторы: устройство, принцип действия, применение." *Силовая электроника* 5.38 (2012): 68-74.
7. Варыпаев В. Н. Химические источники тока: учеб. пособие для хим. – технол. спец. вузов / В. Н. Варыпаев, М. А. Дасоян, В. А. Никольский / Под ред. В. Н. Варыпаева. – М. : Высш. шк., 1990. – 240 с.
8. Whittingham S. M. Inorganic nanomaterials for batteries / S. M. Whittingham // *Dalton Trans.* — 2008. — 40. — P. 5424—5431.
9. Химические источники тока: Справочник / Под ред. Н.В. Коровина и А.М. Скундина. — М.: МЭИ, 2003. – 740 с.
10. Бузова З.М., Соболев Р.П. Состояние исследований двуокиси марганца, используемой в химических источниках тока // *Электротехническая промышленность. Хим. и физ. источн. тока.*-1982.-Вып.1(82), с.6-8.
11. Варыпаев В.И., Дасоян М.А., Никольский В.А. Химические источники тока.-М: Высшая школа, 1990, 203 с.
12. *Batteries for Cordless Appliances*, ed. by Ralph J Brodd.- 1987.-p.201.
13. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока.- М.: Энергия, 1981.-360 с.
14. Kozawa A., Powers R.A. The Manganese Dioxide Electrode in Alkaline Electrolytes. The Electron-Proton Mechanism for the Discharge Process from MnO₂ to MnO_{1.5} // *J. Electrochem.Soc.*-1966.-113.-P.870.
15. Т. Мальцева, В. Кублановський. Фізична хімія електрокаталіз кисневої реакції на складних оксидах перехідних металів // *Укр. хім. журн.* — 2020. — С. 103-123.

16. Momyer W.R., Littauer E.L. Development of a lithium-water-air primary battery. 1980. Energy to the 21st century; Proceedings of the Fifteenth Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Seattle, Wash., August 18-22, 1980. Volume 2. (A80-48165 21-44) New York, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc., 1980, p. 1480-1486.
17. Abraham K.M., Jiang Z. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery // J. Electrochem. Soc. — 1996. — 143. — P. 1-5.
18. Yuan Zhong. Lithium-Air Batteries: An Overview / Submitted as coursework for PH240, Stanford University, Fall 2011, December 3, 2011. <http://large.stanford.edu/courses/2011/ph240/zhong2/>
19. Коровин Н.В. Химические источники тока: Справочник / Под редакцией Н.В. Коровина и А.М. Скундина. — М.: Издательство МЭН, 2003. — 740 с., ил.
20. Xu, K. (2004). "Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries". Chemical Reviews 104 (10): 4303–417.
21. Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A. C.; Swanson, S.; Wilcke, W. (2010). "Lithium–Air Battery: Promise and Challenges". The Journal of Physical Chemistry Letters 1 (14): 2193.
22. He, P.; Wang, Y.; Zhou, H. (2010). "A Li-air fuel cell with recycle aqueous electrolyte for improved stability". Electrochemistry Communications 12 (12): 1686.
23. Ian Kowalczyk, Jeffery Read and Mark Salomon, "Li-air batteries: A classic example of limitations owing to solubilities". Pure and Applied Chemistry, Vol. 79, No. 5, pp. 851–860, 2007.
24. Li, Xianglin; Faghri, Amir (2012). "Optimization of the Cathode Structure of Lithium-Air Batteries Based on a Two-Dimensional, Transient, Non-Isothermal Model". Journal of Electrochemical Society 159 (10): A1747–A1754.
25. Kumar, B.; Kumar, J.; Leese, R.; Fellner, J. P.; Rodrigues, S. J.; Abraham, K. M. (2010). "A Solid State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium–Air Battery". Journal of the Electrochemical Society 157:A50. doi:10.1149/1.3256129.
26. Chang Y. F. Novel oxygen storage components for advanced catalysts for emission control in natural gas fueled vehicles / Y.F. Chang, J.G. McCarty // Catal. Today - 1996.- V. 30- P. 163170.
27. Grundy A. N. Assessment of the Mn-O System / A. N. Grundy, B. Hallstedt, L. J. Gauckler / Journal of Phase Equilibria- 2003.- V. 24- №1- P. 21-39.
28. <https://sites.google.com/site/catalcalphase/home/ellingham/o-mn>

29. Лазарев Н.В. Окислы марганца / под ред. Н.В. Лазарева и Э.Н. Левиной. – Л.: Изд-во медицинской литературы, 1962. – 176 с.
30. A.V.Gorodyskii, N.D.Ivanova, S.V.Ivanov, Y.I.Boldyrev. Surf. Coat. Technol.— 29, 59 (1986).
31. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3-х тт. — М.: Мир, 1987. — Т. 2. — 984 с.
32. Post J. E. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance / J. E. Post // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 1999. — Vol. 96. — P. 3447—3454.
33. Kozava A., Kordesh K. Silver-catalysed MnO₂ as hydrogen absorber // Electrochim. Acta. -1981. -26, №10. –P. 1489 – 1493.
34. Kitchaev, D. A.; Peng, H.; Liu, Y.; Sun, J.; Perdew, J. P.; Ceder, G. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2016, 93, 045132.
35. Daniil A. Kitchaev, Stephen T. Dacek Wenhao Sun, Gerbrand Ceder. Thermodynamics of Phase Selection in MnO₂ Framework Structures through Alkali Intercalation and Hydration / J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 2672–2681.
36. Delmas, C.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. Physica B+C 1980, 99, 81–85.
37. N.D. Ivanova, .EI. Boldyrev, G.V. Sokol'skii, I.S. Makeeva. Composition, properties, and electrochemical behavior of nonstoichiometric manganese dioxide obtained in fluoride-containing electrolytes // Russian journal of electrochemistry. – 2002. - 38 (9), 981-986
38. Nancy R Birkner, Alexandra Navrotsky, Thermodynamics of Manganese Oxides: Effects of Particle Size and Hydration on Oxidation-Reduction Equilibria Among Hausmannite, Bixbyite, and Pyrolusite // American Mineralogist 97(8-9), January 2011
39. De Wolff P. M. Interpretation of Some γ -MnO₂ Diffraction Patterns / P.M. De Wolff // Acta Crystallographica- 1959.- V. 12- P. 341-345.
40. Чухров В.Ф., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
41. Kanoh H., Tang W., Makita Y., Ooi K. Electrochemical intercalation of alkali-metal ions into birnessite-type manganese oxide in aqueous solution // Langmuir. 1997. Vol. 13. P. 6845-6849.
42. L. M. Reddy, M. M. Shaijumon, S. R. Gowda and P. M. Ajayan: ‘Multisegmented Au–MnO₂/carbon nanotube hybrid coaxial arrays for high-power supercapacitor applications’, J. Phys. Chem. C, 2009, 114C, 658–663.
43. Bystrom A., Bystrom A.M. X-ray diffraction study of manganese dioxide. – Acta Crystallography, 1950, №3, pp. 1946 – 1948.
44. Yuan Zhong. Lithium-Air Batteries: An Overview / Submitted as coursework for PH240, Stanford University, Fall 2011, December 3, 2011. <http://large.stanford.edu/courses/2011/ph240/zhong2/>

45. Boldyrev, Y.I., Ivanova, N.D., Sokolsky, G.V., Ivanov, S.V., & Stadnik, O.A. 2013. "Thin film nonstoichiometric chromium oxide-based cathode material for rechargeable and primary lithium batteries". *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17(8): 2213-2221.
46. Sokolsky, G., Zudina, L., Boldyrev, E., Miroshnikov, O., Gauk, N., & Kiporenko, O. 2018. "ORR Electrocatalysis on Cr³⁺, Fe²⁺, Co²⁺-doped Manganese(IV) oxides". *Acta Physica Polonica A*, 133(4):1097-1102.
47. Luiza Zudina, Georgii Sokolsky, Vitalii Chumak, Nadiia Haiuk. OER / ORR parameters of Fe²⁺ and Co²⁺-doped manganese dioxide electrode materials // *Materials Today: Proceedings* (accepted for publication)
48. G.V. Sokolsky, ND Ivanova, LV Zudina, NV Gayuk / Electrolytic doping and implementation of bifunctional electrochemical system (in Ukrainian) // *Modern Electrochemistry: achievements, problems and prospects: Monograph / IX Ukrainian Congress of Electrochemistry, September 21-23, 2021. Kyiv: MPBP "Gordon", 2021. P. 56-58.*
49. Sokolsky, G., Zudina, L., Boldyrev, E., Miroshnikov, O., Gauk, N., & Kiporenko, O. (2018). ORR Electrocatalysis on Cr³⁺, Fe²⁺, Co²⁺-Doped Manganese (IV) Oxides. *Acta Physica Polonica, A.*, 133(4).
50. Huang Z. F., Wang J., Peng Y., Jung C. Y., Fisher A., Wang X. Design of Efficient Bifunctional Oxygen Reduction/Evolution Electrocatalyst: Recent Advances and Perspectives // *Adv. Energy Mater.* – 2017. – 7, 23. – P. 1700544–1700565.
51. Doyle R. L.; Godwin I. J.; Brandon M. P.; Lyons M. E. G. Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – 15. – P. 13737–13783.
52. Yi. Wu, Wang T., Zhang Yi., Xin S., He X., Zhang D., Shui J. Electrocatalytic performances of gC₃N₄-LaNiO₃ composite as bi-functional catalysts for lithium-oxygen batteries // *Sci. Rep.* 2016. – 6. – 24314.