Поиск бифункциональных медиаторов разряда/заряда литий-кислородных аккумуляторов среди металлоорганических соединений p-металлов

**Дернов Г.В.1, Захарченко Т.К.2,3, Исаев В.В.1,3**

Студент, 3 курс бакалавриата

*1 Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*2 Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

*3 ФИЦ химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, 119991, Москва, Россия*

*E-mail: glebdernov@mail.ru*

Литий-кислородные аккумуляторы (ЛКА) в связи с их высокой теоретической плотностью энергии привлекли к себе большое внимание исследователей. Однако на данном этапе разработки таких ХИТ в ходе разряда и заряда ЛКА возникают существенные трудности, связанные с основным продуктом разряда пероксидом лития. В процессе разряда ЛКА происходит пассивация электрода Li2O2, а в процессе заряда ЛКА становится затруднённым его окисление, которое объясняется его низкой электронной проводимостью и его малой растворимостью в электролите. Одним из способов решения вышеперечисленных проблем является введение в систему бифункциональных медиаторов, способствующих образованию пероксида лития в объеме раствора, а не на поверхности электрода в ходе разряда, и его разложению в ходе заряда.

В ходе данной работы в качестве бифункциональных медиаторов разряда/заряда были исследованы следующие соединения: Ph3Me (Me=Bi, Sb), Ph3MeHal2 (Me=Bi, Sb; Hal=Cl, Br) и Ph3MeCl (Me=Sn, Pb, Ge). Для каждого соединения были проведены исследования механизма реакции восстановления/выделения кислорода, в том числе в присутствии ионов лития, в электролите на основе диметилсульфоксида на стеклоуглеродном рабочем электроде, а также исследованы кривые разряда и заряда литий-кислородной ячейки в электролите на основе диметилового эфира тетраэтиленгликоля с положительным электродом из углеродной бумаги.

Было установлено, что в условиях работы литий-кислородного аккумулятора Ph3PbCl электрохимически неустойчив, поэтому в дальнейшем данное соединение не исследовалось. Аналогичный вид вольтамперограмм в присутствии и отсутствии Ph3Sb в ячейке указывает на то, что данное соединение никак не влияет на механизм работы аккумулятора и, следовательно, не является медиатором разряда. Также отсутствие анодных пиков на вольтамперограмме для Ph3SbCl2 в насыщенном кислородом растворе свидетельствует о том, что сила связывания Sb с О2- настолько большая, что это препятствует образованию Li2O2, поэтому данное соединение не проявляет свойств медиатора разряда. Разряд ячеек с использованием металлоорганических соединений на основе Bi, Sn и Ge приводит к увеличению разрядной ёмкости, причём при использовании Ph3BiHal2 она оказывается наибольшей. Следовательно, данные соединения являются медиаторами разряда. Сравнение разрядных кривых хлоридных и бромидных металлоорганических соединений показывает, что тип галогенид-иона не влияет на разрядную ёмкость. При этом использование бромидных соединений приводит к уменьшению напряжения заряда на 0.4 В по сравнению с хлоридными, поскольку образующееся при окислении Br-соединение является медиатором заряда [1].

Таким образом, наиболее перспективным в качестве бифункционального медиатора разряда/заряда литий-кислородного аккумулятора из всех вышеперечисленных металлоорганических соединений является Ph3BiBr2, так как его добавление в ячейку приводит к значительному увеличению ёмкости разряда и к существенному снижению напряжения заряда.

**Литература**

1. Park, J.-B., Lee, S. H., Jung, H.-G., Aurbach, D., & Sun, Y.-K. *Advanced Materials 1 (2017) 30.*