

УДК 544.6.018.

ИННОВАЦИОННЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ОСУШКИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА¹

© 2023 г. Л. А. Пунтусова^а, *, Д. Ю. Корнилов^а

^аООО “Научно-Производственное Объединение “Графеника”, Москва, Россия

*e-mail: lyusya0912@gmail.com

Поступила в редакцию 10.08.2022 г.

После доработки 18.11.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

В настоящей работе рассмотрен материал на основе оксида графена как сорбент для апротонных растворителей в неводных электролитах, содержащих литиевую соль. Рассмотрены три способа получения конечного материала, различающиеся объемом и количеством пор. Изучено влияние таких исходных параметров гидрогеля, как pH и концентрация твердого вещества. А также построены зависимости адсорбционной емкости сорбента от его пористости. Определена возможность осушения литиевых электролитов новым сорбентом и сравнение с коммерческими молекулярными ситами.

Ключевые слова: оксид графена, химический источник тока, инновационный сорбент для литиевых источников тока, электролиты с литиевыми солями

DOI: 10.31857/S042485702306004X, **EDN:** PYEJGA

ВВЕДЕНИЕ

Выпускаемые современной промышленностью литиевые химические источники тока (ХИТ) представляет собой герметично упакованные разнополярные электроды, разделенные диэлектрическим сепаратором и пропитанные раствором электролита. Электролит, отвечающий за перенос энергии внутри литиевого ХИТ, должен обладать рядом параметров: широким окном электрохимической стабильности и температурным диапазоном существования жидкой фазы, быть инертным ко всем элементам конструкции системы и не содержать примесей. Известно, что для неводных электролитов ХИТ наибольшее внимание уделяется содержанию влаги, поскольку разложение воды начинается при напряжении 1.23 В, а рабочее напряжение литиевых химических источников тока лежит в диапазоне напряжений от 2 до 4 В, также наличие следовых количеств влаги в системе катализирует протекание различных паразитных реакций, приводящих к деградации системы [1]. Содержание влаги в электролитах на основе апротонных растворителей допускается менее 20 ppm, при более высоком содержании влаги вклад в электрохимические характеристики ХИТ становится огромен

[2]. В связи с чем, процесс приготовления электролита является очень ответственным, поскольку все работы должны проводиться в среде высокочистого аргона с использованием осушенных сольвентов и литиевых солей. Для снижения содержания влаги в составе готового электролита производится обработка раствора цеолитами. При этом соли с катионом лития вступают в обменную реакцию с молекулярными ситами, и происходит обеднение электролита, приводящее к снижению электропроводности, что требует корректирующего введения катионов лития [3]. Таким образом, процесс осушения готового электролита имеет ряд ограничений и технологических трудностей.

В настоящей работе предлагается использовать аэрогель оксид графена в качестве осушителя, который при нормальных условиях способен сорбировать до 20% воды от собственной массы [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид графена (ОГ) получали модифицированным методом Хаммерса из графита Asbury Carbons 3775 (США) путем его окисления и эксфолиации по методике, описанной в [5, 6], pH гидрогеля ОГ изменяли титрованием 1-молярным раствором гидроксида лития.

Осушитель на основе ОГ получали двумя способами: 1 – сублимационной сушкой из гидроге-

¹ По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

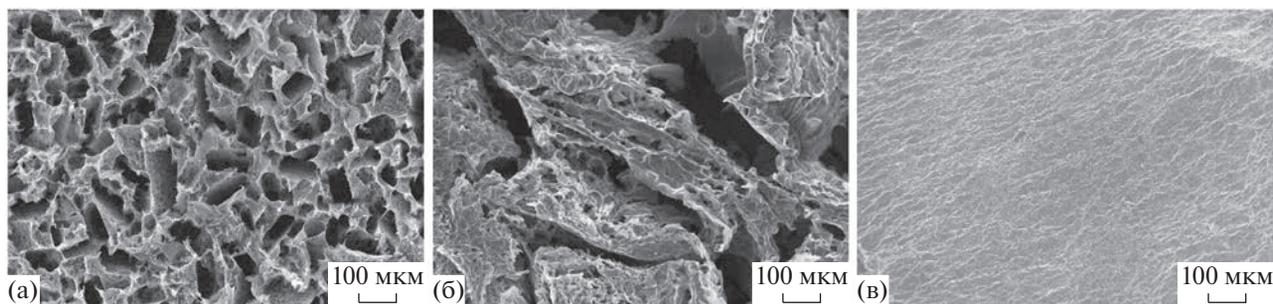


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии структуры поверхности образцов оксида графена: образец 1 (а), образец 2 (б) и образец 3 (в).

ля ОГ и 2 – сушкой при нормальных условиях из дисперсии ОГ. Получение осушителя с помощью сублимационной сушки проводили в двух режимах: кристаллизация слоя гидрогеля при температуре -70°C (режим 1) и при температуре -10°C (режим 2) с последующей сублимационной сушкой. Сублимационная сушка ВСГ-5, “СХ Техника” (Россия) проводилась в диапазоне давлений от 30 до 50 Па с нагревом полок сублиматора до 55°C . Сушка при нормальных условиях проводилась при температуре 60°C и давлении 101.3 кПа. Исследуемый материал после сублимационной сушки – пена, после сушки при нормальных условиях – пленка. Исходную толщину слоя контролировали с помощью автоматической машины для нанесения и сушки пленок MRX-TMH250 (Китай).

Изучали также влияние пористости осушителя на его адсорбционную емкость. В исследовании использовали пористость материала из ОГ 20, 40, 60 и 80% и, исходя из необходимой пористости, теоретически рассчитывали толщину образца. Толщину образца изменяли с помощью прокатки MRX-JS200 (Китай), контролировав полученную толщину с помощью микрометра. Готовый продукт из ОГ (пену/пленку) сушили при температуре плюс 100°C и давлении 1 бар в течение 19 ч, после чего материал переносили в атмосферу аргона для дальнейших измерений.

Способность материала из ОГ сорбировать воду из апротонных растворителей (пропиленкарбонат (PC)) или электролитов на их основе измеряли с помощью кулонометрического титрования по Карлу Фишеру до осушки материалом из ОГ и после. Измеряли влажность растворителя–электролита, затем осушитель из ОГ известной массы погружали в заданный объем растворителя–электролита и выдерживали в течение 3 дней и затем измеряли влажность раствора. Эффективность осушения электролитов (LP-30 составом 1 М LiPF_6 + DEC:EC) на основе литиевых солей контролировали по электропроводности электролитов до и после осушения. Электропровод-

ность растворов измеряли с помощью кондуктометра “Эксперт-002” (Россия). Измерения электропроводности электролита проводили при комнатной температуре, после чего проводили осушку электролита и измеряли электропроводность электролита при той же температуре. По разнице электропроводности можно судить о концентрации ионогенов в электролите, так как за счет их сорбции на поверхность сорбента или взаимодействия с ним происходит уменьшение количества анионов–катионов в растворе.

Структуру образцов на основе ОГ изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе SUPRA 40 Carl Zeiss (Германия). Ускоряющее напряжение при получении изображений во вторичных и обратном рассеянных электронах составляло 1–10 кВ.

Для сравнения использовали коммерческий осушитель – цеолит Molecular siebe KA 3A производства AppliChem GmbH (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура материала. Гидрогель на основе ОГ нанесли слоем толщиной 700 мкм на тефлоновую подложку и удаляли влагу сублимационной или обычной сушкой, получая аэрогель или пленку из ОГ соответственно. Условия получения аэрогеля из ОГ варьировались, а именно температура кристаллизации материала составляла -70°C (рис. 1, образец 1) и -10°C (образец 2) с последующей сублимационной сушкой с одинаковыми параметрами, а пленки из ОГ получали путем сушки дисперсии ОГ при 60°C (образец 3). Так, по микрофотографиям СЭМ (рис. 1) исследуемых образцов можно наблюдать различие в размерах пор и их количестве. Площадь активной поверхности, способной сорбировать воду, напрямую зависит от размера пор и их количества. Осушителем с предположительно наиболее активной площадью поверхности является образец 1 согласно СЭМ.

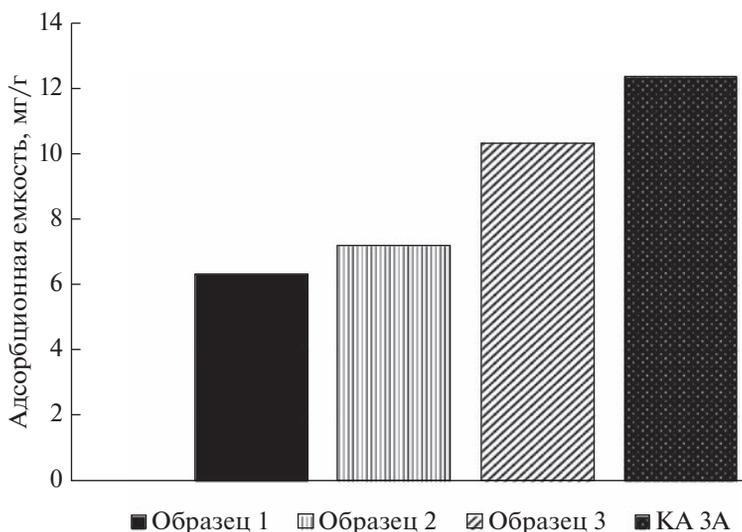


Рис. 2. Адсорбционная способность ОГ, полученного разными способами.

Исследование влияния параметров материала из ОГ на его адсорбционную способность представлено ниже.

Параметры сушки. Для исследования влияния способа получения осушителя на основе ОГ на его адсорбционную способность был взят материал с массовой долей ОГ равной 3% и рН 3. Получение аэрогелей методом сублимационной

сушки проводили при варьировании условий изготовления, а именно температуры заморозки материала при минус 70°C (образец 1) и минус 10°C (образец 2), а также получены пленки из ОГ путем сушки суспензии ОГ при 60°C (образец 3).

Адсорбционную способность осушителя на основе ОГ вычисляли по формуле:

$$AC = \frac{\text{Влажность РС} - \text{Влажность (РС + ОГ)}}{1000m_{\text{ОГ}}} m_{\text{РС}},$$

где AC – адсорбционная способность ОГ, ppm (мг [H₂O]/г [ОГ]); влажность РС – влажность исходного РС, ppm; влажность (РС + ОГ) – влажность РС после осушения ОГ, ppm; $m_{\text{РС}}$ – масса РС, г; $m_{\text{ОГ}}$ – масса ОГ, г.

Исследование показало, что материал на основе ОГ способен сорбировать влагу из апротонного растворителя (РС), но при этом имеет адсорбционную емкость ниже, чем у цеолита типа КА 3А на 20–50%. Поскольку материал на основе ОГ обладает свойствами осушителя органических растворителей, дальнейшие исследования были направлены на его оптимизацию.

Концентрация исходной суспензии. Для определения оптимальной концентрации гидрогеля на основе ОГ получали аэрогель в двух режимах с помощью сублимационной сушки с массовым содержанием ОГ равным 3 и 1.5%. Для определения оптимальной концентрации исходного гидрогеля использовали рН 3. Образцы были прокатаны до разной пористости 20, 40, 60 и 80%, которые выдерживали в РС в течение 72 ч и измеряли его влажность до и после осушки материалом на основе ОГ.

По результатам эксперимента определено, что пористость материала не влияет на адсорбционную способность осушителя на основе ОГ (см. рис. 3). Однако адсорбционная емкость материала на основе ОГ зависит от концентрации ОГ в исходном гидрогеле. Возможно, повышенная ад-

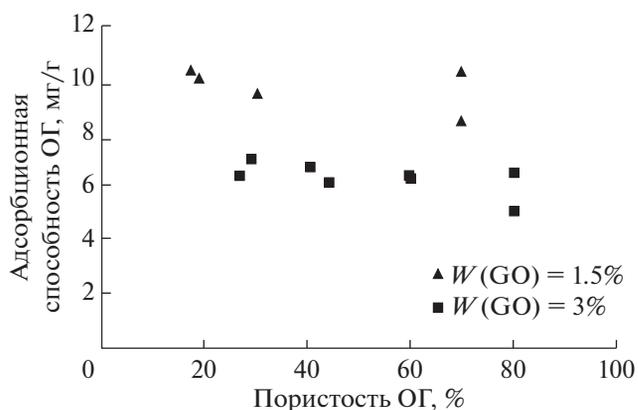


Рис. 3. Адсорбционная способность ОГ для аэрогеля с разной пористостью и различной концентрацией ОГ в суспензии.

Таблица 1. Адсорбционная способность ОГ для материала из ОГ, полученных разными способами из суспензии на основе ОГ с рН, равном 3 и 7 соответственно

Материал	Способ получения	Средняя адсорбционная способность, мг/г	
		Массовая доля ОГ в гидрогеле, %	
		1.5	3
Кислый гель рН 3	Способ 1	9.7	6.4
	Способ 2	10.5	7.2
	Способ 3	18.4	10.3
Щелочной гель рН 7	Способ 1	14.0	30.9
	Способ 2	14.5	27.9
	Способ 3	0.6	-1.7
КА 3А		12.4	

сорбционная способность материала из ОГ связана с наиболее эффективным расщеплением ОГ при сублимационной сушке гидрогеля с меньшим содержанием ОГ.

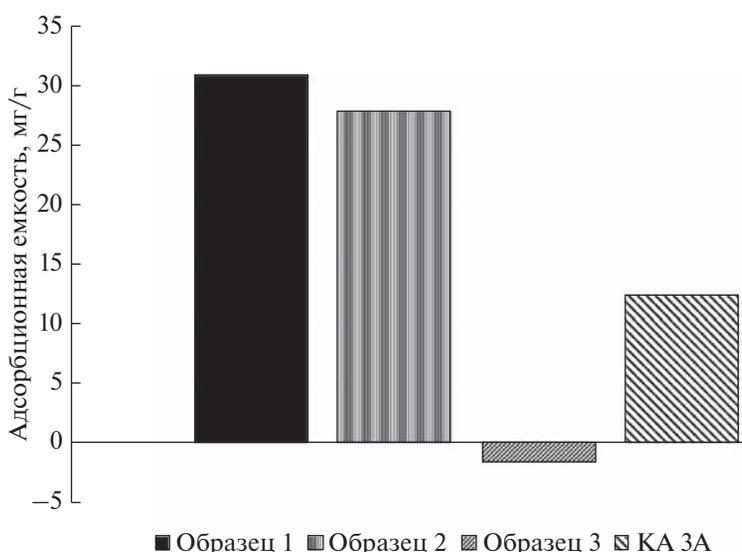
Влияние рН. Для определения оптимального рН гидрогеля на основе ОГ исследовали пленки и гели, полученные способами, описанными выше. Для исследования использовали исходную суспензию с рН 3 и 7 соответственно. Гидрогель, полученный из сухого ОГ, имеет рН 3, и для получения рН 7 проводили титрование 1-молярным раствором гидроксида лития.

Сорбционную способность материала на основе ОГ рассчитывали по формуле, приведенной выше. Наивысшую адсорбционную способность имеет аэрогель на основе ОГ, полученный с помощью сублимационной сушки при температуре минус 70°C из гидрогеля с массовой долей ОГ,

равной 3% и с рН 7 (см. табл. 1). При этом превышая адсорбционную способность цеолита более чем в 2 раза.

Измерение адсорбционной емкости материала из ОГ показало, что он способен сорбировать воду из органических апротонных растворителей в 2.2–2.5 раза эффективнее, чем молекулярные сита КА 3А при тех же условиях (рис. 4). Опираясь на полученные результаты, можно сделать вывод о том, что адсорбционная емкость материала из ОГ зависит от его площади поверхности.

Материал на основе ОГ, согласно исследованиям, способен выступать в качестве осушителя апротонных растворителей в 2 раза эффективнее молекулярных сит. Использование молекулярных сит для осушки электролитов с литиевыми солями невозможно из-за протекания ионообменных реакций. Сорбция воды при нормальных

**Рис. 4.** Сравнение адсорбционных емкостей материалов при осушении пропиленкарбоната.

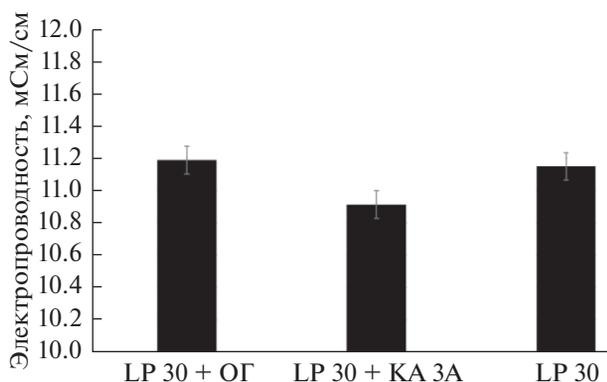


Рис. 5. Изменение электропроводности раствора электролита при $T = 25^\circ\text{C}$ после выдержки аэрогеля из оксида графена и молекулярных сит КА 3А.

условиях ($T = 25^\circ\text{C}$ и $P = 101.3$ кПа) из воздуха на ОГ проходит за счет образования водородных связей с кислородом карбонильных и эпоксидных групп. Однако в данной работе наиболее эффективным оказался сорбент, где все группы были заблокированы гидроксидом лития, что говорит об ином механизме сорбции влаги из раствора. Полученным материалом осушали электролит марки LP-30 (1 М LiPF_6 + DEC:EC). Для анализа производилось измерение электропроводности раствора электролита до вымачивания в нем материала из ОГ и после (рис. 5). По результатам измерения видно, что после трех дней выдержки в растворе электролита аэрогели из ОГ не снижают электропроводность (отклонение лежит в пределах статистической ошибки) электролита. Это говорит о том, что концентрация раствора не изменилась после сушки данным сорбентом, однако необходимо произвести ряд экспериментов для подтверждения полученных результатов. В случае применения молекулярных сит КА 3А наблюдается снижение электропроводности электролита на 2%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по результатам исследования установлено, что аэрогели из ОГ могут быть применены в качестве сорбента влаги из апротонных органических растворителей и являются в 2.5 раза

более эффективным осушителем по сравнению с молекулярными ситами марки КА 3А. Кроме того, существенным преимуществом аэрогелей из ОГ является возможность производить осушение растворов электролитов без снижения уровня электропроводности.

Возможность применения аэрогеля на основе ОГ в качестве осушителя апротонных растворителей и электролитов для литий-ионных аккумуляторов не была представлена ранее. Необходимо обратиться к исследованию механизма сорбции влаги оксидом графена отдельную исследовательскую работу с вниманием к вопросам о возможности регенерации осушителя на основе ОГ и его экономической оценке.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jansta, J., Dousek, F.P., and Riha, J., Electrochemical systems for galvanic cells in organic aprotic solvents. Quantitative evaluation of electrochemical effects of trace water in KPF6 – propylene carbonate electrolyte, *Electroanal. Chem. and Interfac. Electrochem.*, 1973, vol. 44, p. 263.
2. Астахов, М.В., Пунтусова, Л.А., Галимзянов, Р.Р., Кречетов, И.С., Лисицын, А.В., Свириденкова, Н.В., Стаханова, С.В. Многокомпонентные неводные электролиты для работы суперконденсаторов при повышенных температурах. *Бутлеров. сообщ.* 2020. Т. 61. № 1. С. 67.
3. Bradley, D., Williams, G., and Lawton, M., Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants, *Amer. Chem. Soc.*, 2010.
4. Zhao, C., Ma, L., You, J., Qu, F., and Priestley, Rodney D., EDTA- and amine-functionalized graphene oxide as sorbents for Ni(II) removal, *Desalinat. and Water Treatment*, 2016, vol. 57, p. 8942.
5. Ткачев, С.В., Буслаева, Е.Ю., Наумкин, А.В., Котова, С.Л., Лауре, И.В., Губин, С.П. Графен, полученный восстановлением оксида графена. *Неорган. материалы.* 2012. Т. 48. № 8. С. 909.
6. Kornilov, D.Y. and Gubin, S.P., Graphene Oxide: Structure, Properties, Synthesis, and Reduction (A Review), *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, vol. 65, p. 1965. <https://doi.org/10.1134/S0036023620130021>