

КАТАЕВ ЭЛЬМАР ЮРЬЕВИЧ

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГРАФЕНА И
ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела
Специальность 02.00.05 – электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научные руководители: доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник,
Яшина Лада Валерьевна

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Иткис Даниил Михайлович

Официальные оппоненты: **Приходченко Петр Валерьевич,**
доктор химических наук,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, заведующий
лабораторией пероксидных соединений и
материалов на их основе.

Зубавичус Ян Витаутасович,
доктор физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение Национальный исследовательский
центр «Курчатовский институт», начальник отдела
синхротронных экспериментальных станций.

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук (ИФХЭ РАН)**

Защита состоится «16» декабря 2016 года в 15 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские горы, МГУ, Факультет наук о материалах, Лабораторный корпус Б, ауд. 235.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова (119234, г. Москва, ГСП-1, Ломоносовский пр., д. 27) и в сети интернет на сайте факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова www.fnm.msu.ru.

Автореферат разослан « » ноября 2016 года

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 501.002.05,
кандидат химических наук

Е.А.Еремина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В настоящий момент мировое годовое производство электрической энергии находится на колоссальном уровне и превышает по некоторым оценкам 20 ТВт·ч [1]. Около 70% производимой электрической энергии получается путём сжигания ископаемого топлива: угля, природного газа, нефти, и только 3% от общего количества приходится на возобновляемые источники энергии [2]. Ограниченный запас ископаемых источников энергии, а также ухудшение экологической обстановки требует увеличения доли «зелёной» энергетики и перехода на электрические приводы для транспортных средств, обеспечивающие большую энергоэффективность.

Широкому использованию возобновляемых источников энергии и электрических транспортных средств препятствует отсутствие высокоёмких и энергоэффективных накопителей энергии. Среди них большой интерес вызывают перезаряжаемые химические источники тока (ХИТ). В энергетике ХИТ необходимы для выравнивания нагрузки в электрических сетях, регулирования частоты и обеспечения потребителей возобновляемой энергией в моменты провалов генерации, возникающих при использовании ветряных, солнечных или приливных электростанций. В связи с этим важной задачей является поиск и развитие новых энергоёмких и эффективных перезаряжаемых ХИТ.

Наилучшие удельные энергетические характеристики среди вторичных ХИТ имеют литий-ионные системы. Лучшие коммерчески доступные образцы таких аккумуляторов сегодня демонстрируют удельную энергию до 240 – 250 Вт·ч/кг при удельной мощности 200 – 500 Вт/кг. Несмотря на заметные успехи, достигнутые во многих областях благодаря развитию литий-ионных аккумуляторов, в настоящее время продолжают активные исследования новых электрохимических систем, способных обеспечить еще более высокие удельные показатели. По этой причине ХИТ, в основе работы которых лежит реакция восстановления кислорода (РВК), привлекают особое внимание – сравнительно высокий окислительно-восстановительный потенциал кислорода способен обеспечить большое рабочее напряжение источника питания, в то время как малая молярная масса эквивалента позволяет достигать высокой удельной ёмкости. Некоторые электрохимические накопители энергии, использующие в качестве катодной реакции восстановление кислорода, уже сегодня активно используются (например, цинк-воздушные первичные ХИТ), в то время как другие пока находятся на стадии исследования и разработки.

Наибольшую удельную энергоёмкость среди металл-воздушных источников тока способны обеспечить предложенные в 1996 году литий-воздушные аккумуляторы (ЛВА) [3]. Литий обладает малой массой эквивалента (7 г/моль экв.) и самым отрицательным стандартным электродным потенциалом (-3.05 В). Согласно различным теоретическим оценкам прототипы таких ХИТ могут демонстрировать удельную энергию, достигающую от 500 [4] до 1000 Вт·ч/кг [5], что заметно превышает данный показатель для других перезаряжаемых ХИТ.

Литий-воздушный аккумулятор состоит из литиевого отрицательного электрода, проводящего ионы лития электролита и пористого положительного электрода. При работе такого ХИТ металлический литий растворяется на

отрицательном электроде, ионы лития мигрируют через электролит, а кислород, восстанавливаясь на положительном электроде, образует в присутствии Li^+ твердые продукты разряда, которые накапливаются в порах электродного материала. Заряд аккумулятора сопровождается разложением образовавшихся продуктов, выделением кислорода и осаждением металлического лития на отрицательном электроде.

В большинстве случаев литий-кислородные ячейки используют апротонные электролиты, а основным продуктом разряда является пероксид лития (Li_2O_2) [6]. Термодинамические расчеты показывают, что разность потенциалов между положительным и отрицательным электродами должна в данном случае составлять 2.96 В, а теоретическая емкость в расчете на массу активных материалов (лития и кислорода) составляет 1165 мА·ч/г. Таким образом теоретическая удельная энергия составляет около 3.45 кВт·ч/кг (Li_2O_2), что превышает аналогичный показатель для систем с водным электролитом, где металлический литий отделен защитной мембраной, а продуктом разряда на положительном электроде является $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. В отличие от РВК в водных средах, восстановление кислорода в апротонных растворителях изучено значительно меньше. Несмотря на рост интереса к данной проблеме в последние годы, общепринятого понимания механизмов восстановления кислорода в апротонных средах до сих пор не существует. На сегодня известны основные стадии этого процесса и лишь некоторые аспекты механизма. В частности, во множестве работ указывают, что РВК в апротонных растворителях в присутствии крупных катионов, например, тетраэтиламмония (TЭА^+) и тетрабутиламмония (ТБА^+), происходит обратимо с образованием их устойчивых ассоциатов с надпероксид-анионом ($\text{O}_2^{\cdot-}$) [6]. Размера катиона Li^+ недостаточно для стабилизации надпероксид-аниона, что как правило объясняют в рамках представлений о жестких и мягких кислотах и основаниях. Тем не менее, надпероксид-анион может существовать заметное время, будучи стабилизированным на поверхности электрода или образуя ассоциаты с сольватированными катионами Li^+ , а время жизни таких ассоциатов зависит от сольватирующей способности растворителя и состава и структуры поверхности электрода [6-9]. Далее надпероксид может либо диспропорционировать до конечного продукта, пероксида лития, и молекулярного кислорода, либо восстанавливаться электрохимически.

И продукт реакции восстановления кислорода – пероксид лития, – и интермедиат этого процесса – надпероксид лития – являются химически активными соединениями. Вследствие этого процесс восстановления кислорода в ЛВА осложняется побочными химическими реакциями пероксида и надпероксида лития с электролитами и материалами электродов, что приводит к ограниченному времени работы ЛВА и плохой циклируемости [10]. К настоящему моменту накоплено много информации о взаимодействиях надпероксида с органическими растворителями, которые могут быть неустойчивы к нуклеофильным атакам надпероксида, подвергаться окислению кислородом в присутствии надпероксида, или реагировать с пероксидом лития. В то же время, о побочных реакциях с участием электродных материалов известно гораздо меньше. В качестве положительного электрода наибольшее

внимание привлекают различные углеродные материалы, что связано с их высокой электронной проводимостью, малой плотностью, доступностью в виде порошков с высокой удельной площадью поверхности и низкой ценой. Но, к сожалению, в ходе разряда литий-кислородных ячеек с углеродным электродом на его поверхности образуется карбонат лития [10], что приводит к разрушению материала, пассивации его поверхности и, как следствие, к необратимому падению ёмкости. Следует отметить, что изучение механизма образования карбоната и поиск путей стабилизации углеродного электрода в ЛВА сильно осложняется одновременным протеканием разнообразных химических и электрохимических реакций с участием как материала электрода, так и электролита. В связи с этим **актуальной** задачей является исследование электрохимических процессов восстановления кислорода и побочных химических реакций, протекающих на поверхности углеродных положительных электродов в **модельных** химических и электрохимических системах без участия жидкого электролита.

В качестве **объектов исследования** были выбраны однослойный графен, содержащий различное количество собственных дефектов, двуслойный графен, графен, содержащий примесные атомы бора, азота и кислорода, а также углеродные наноленты и углеродные наностенки. Выбор данных материалов для проведения исследований процессов, сопровождающих восстановление кислорода, обусловлен, прежде всего, возможностью контроля их химического состава, степени структурного совершенства и электронной структуры. Однослойный графен является моделью sp^2 -системы углеродных положительных электродов; углеродные наностенки и наноленты были использованы в качестве модели материалов с большой долей краевых атомов. Графен, окисленный атомарным кислородом, представляет собой модель поверхности используемых на практике углеродных материалов, которые всегда содержат заметное количество кислород-содержащих групп. Графен, легированный азотом или бором, является примером углеродного материала с примесными центрами азота или бора, которые широко обсуждаются в литературе в связи с их каталитической активностью в РВК.

Целью работы стало установление фундаментальных физико-химических процессов, ответственных за химическую нестабильность углеродных положительных электродов в ходе протекания электрохимического восстановления кислорода в апротонных средах.

Для достижения указанной цели в работе с использованием комплекса современных **методов** анализа (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР), РФЭС при давлении, близком к атмосферному (РФЭС ДБА), анализа ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (БТСРСП), дифракции медленных электронов, сканирующей туннельной микроскопии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР)) были решены следующие **задачи**:

1. Разработка модельных химических систем для исследования реакционной способности углеродных материалов по отношению к пероксиду, оксиду и надпероксиду лития.

2. Определение влияния собственных дефектов и примесных атомов (азот, бор, кислород) в углеродных материалах на их реакционную способность по отношению к надпероксид-аниону; синтез графена с различной концентрацией собственных дефектов, а также графена, легированного азотом, бором, и содержащего кислородные группы.
3. Установление механизма деградации углеродных материалов, сопровождающей электрохимическое восстановление кислорода.
4. Разработка электрохимической ячейки для исследования реакций восстановления кислорода методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в *operando* условиях.
5. Спектроэлектрохимическое исследование процессов восстановления кислорода, протекающих на модельных углеродных материалах в *operando* условиях. Выявление физико-химических процессов, приводящих к деградации углеродных катодов.

Научная новизна работы может быть сформулирована в виде следующих положений, которые выносятся на защиту:

1. Впервые показано, что углеродные материалы не вступают в реакции с основными продуктами разряда литий-воздушных аккумуляторов с аprotонным электролитом – пероксидом и оксидом лития.
2. Получены новые сведения о химической стабильности углеродных материалов. Установлено, что даже эпитаксиальный графен высокого структурного совершенства подвергается химической деградации под воздействием интермедиата РВК – надпероксида лития. Выявлены закономерности в реакционной способности графена в зависимости от концентрации дефектов, наличия кислород-содержащих функциональных групп и примесных атомов бора, а также пиридинового и графитового азота.
3. На основании кинетических данных предложен механизм радикальной реакции окисления графена кислородом в присутствии надпероксид-аниона.
4. Доказано, что деградацию углеродных материалов в процессе электрохимического восстановления кислорода провоцирует интермедиат РВК – надпероксид-анион, а реакционными центрами являются различные дефекты.

Достоверность и обоснованность результатов определяется использованием комплекса современных экспериментальных методов, согласием результатов анализа образцов независимыми методами исследования, воспроизводимостью полученных экспериментальных данных для различных образцов, а также сопоставлением некоторых данных с результатами работ других авторов, выполненных для аналогичных систем.

Практическая значимость работы определяется тем, что в результате исследований:

- Разработаны новые модельные химические системы для оценки реакционной способности положительных электродов металл-воздушных аккумуляторов и топливных элементов по отношению к продуктам и интермедиатам восстановления кислорода в аprotонных средах.

- Разработана электрохимическая ячейка для исследования электрохимических и побочных химических процессов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в *operando* условиях. Данная электрохимическая ячейка может быть использована для анализа процессов, протекающих на электродах в металл-воздушных аккумуляторах и топливных элементах, а также для определения окон электрохимической стабильности твердых электролитов.
- Показано, что использование немодифицированных углеродных материалов в качестве положительных электродов литий-воздушных аккумуляторов бесперспективно вследствие их необратимого взаимодействия с надпероксид-анионом. Создание стабильного материала в дальнейшем возможно путем введения примесей азота и бора, концентрация которых должна быть оптимизирована.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (№ RFMEFI61614X0007) в рамках совместно российско-немецкого исследовательского проекта «Синхротронные и нейтронные исследования накопителей энергии», а также при поддержке российско-немецкой научной организации G-RISC (German-Russian Interdisciplinary Science Center).

Личный вклад автора. Практически все представленные результаты получены при непосредственном участии автора. Личный вклад автора состоит в его участии в подавляющем большинстве экспериментов, в обработке всех приведенных данных, их анализе, систематизации, а также в участии в подготовке публикаций. Ряд измерений проведен при участии А.И. Беловой, А.С. Фролова, Д.Ю. Усачёва, Б.В. Сеньковского, А.В. Федорова, В.С. Неудачиной, Т.К. Захарченко, А.Я. Козьменковой, Н.И. Вербицкого, Д.Ю. Цукановой. Синтез стеклокерамических твердых электролитов был выполнен В.А. Визгаловым. Многослойный графен был синтезирован М.Г. Рыбиным. Углеродные наностенки были получены К.В. Мироновичем. Углеродные наноленты были синтезированы Б. В. Сеньковским. Перенос графена на подложки из твердого электролита был осуществлен О.О. Капитановой и М.С. Пахотиной. Схема органических перегруппировок, приводящих к образованию карбонатов и деградации графена, была предложена А.С. Фроловым, и обсуждена с Т.В. Магдесиевой и О.А. Левицким. Спектры ФЭСУР с образцов литированного графена были зарегистрированы А.В. Фёдоровым. Изображения СТМ были получены А. Е. Петуховым. Расчёты в рамках теории функционала плотности были проведены А.А. Волыховым.

Публикации и апробация работы. По теме работы имеется 4 публикации, включая 3 статьи в рецензируемых международных журналах и 1 заявку на патент. Отдельные части работы представлены на 7 международных конференциях в виде устных и стендовых докладов, в том числе на 5th Joint BER II and BESSY II User Meeting of HZB (Берлин, 2013); NAPXPS 2014 “Surface chemistry and Near-Ambient Pressure Photoemission: new tools and new paradigms” (Париж, 2014); 6th Joint BER II and BESSY II User Meeting of HZB (Берлин, 2014); XIII International Conference “Fundamental problems of energy transformation in lithium electrochemical systems” (Алма-Аты, 2014); 30th European conference on

surface science (Анталья, 2014); 2nd International Freiberg Conference on Energy Storage Materials (Фрайберг, 2015); 2nd Annual APXPS Workshop, (Беркли, 2016).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 180 страницах машинописного текста, иллюстрирована 121 рисунком и 15 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 225 ссылки. Работа состоит из введения, 4 глав, включая литературный обзор, экспериментальную часть и обсуждение результатов, а также выводов и списка литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы представленной работы, сформулированы цель и задачи, показана научная новизна и практическая значимость исследования.

Первая глава является обзором литературы. Описаны принципы работы ЛВА с водными и апротонными электролитами, выделены основные фундаментальные проблемы в разработке высокоёмких и перезаряжаемых ЛВА. Среди возможных вариантов реализации литий-кислородного ХИТ наибольшее внимание уделено ЛВА с углеродным положительным электродом и апротонным электролитом. Рассмотрены современные представления о механизмах окислительно-восстановительных реакций кислорода на положительных электродах ЛВА в апротонных средах, описаны основные интермедиаты и продукты реакции. Показано, что в то время как побочные реакции целого ряда используемых электролитов уже исследованы, систематические данные о побочных процессах с участием электродных материалов отсутствуют. Сделан вывод о том, что для детального изучения побочных процессов необходимо проводить эксперименты в модельных системах, позволяющих разделить роль химических и электрохимических реакций. Рассмотрены структура и свойства модельного углеродного материала – графена. Особое внимание уделено влиянию условий синтеза на структурное совершенство графена, описаны основные виды собственных и примесных дефектов в графене.

Во **второй главе** описаны использованные в работе материалы и реактивы, методы синтеза и анализа углеродных материалов, методы исследования химических реакций углерода с кислородными соединениями лития и калия, сборка электрохимических ячеек.

Углеродные наностенки были выращены с помощью химического газофазного осаждения из метано-водородной смеси (при соотношении 1:19 метана к водороду) в плазме тлеющего разряда при температуре 1073 К и давлении 200 мм рт. ст. на подложке р-допированного Si (100) размером 1 см² и толщиной 500 мкм по методике, описанной в [11].

Углеродные наноленты были выращены на тонкой плёнке Au(111) при помощи осаждения прекурсора 10,10-дибром-9,9-биантрила на горячую подложку (473 К) с последующим нагревом до 673К, согласно методике, представленной в работе [12].

Для выращивания **графена** на Ni (111) и Co (0001), эти монокристаллические плёнки толщиной около 10 нм получали на чистой поверхности W (110). Графен синтезировали методом химического газофазного осаждения при температуре

883 К (на Ni (111)) или 923 К (на Co (0001)) из пропилена при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ мбар. Время синтеза составляло 10 минут [13].

Для получения графена на Au (111) на образец графена, выращенный на Ni (111), при помощи термического испарения напыляли монослой Au. Отжиг при температуре 828 К в течение 20 минут приводил к внедрению золота под графен [14].

Для синтеза графена на Ir (111) очищенный монокристалл нагревали до температуры 1423 К, после чего производили напуск пропилена до давления $1 \cdot 10^{-7}$ мбар, синтез проводили в течение 10 минут [15].

Однослойный графен на медной фольге был приобретен в Университете Донгук, Сеул. Данный графен синтезировали методом химического газофазного осаждения при температуре 1273 К из смеси CH_4 и H_2 в течение 30 минут со скоростью потоков 24 и 8 $\text{см}^3/\text{мин}$, соответственно. После синтеза фольгу охлаждали со скоростью 10 К/с в токе H_2 .

Графен, легированный азотом, синтезировали на тонкой плёнке Ni (111)/W (110) при температуре 873 К из 1,3,5-триазина при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ мбар [16]. Время синтеза составляло 25 минут, после чего подложку охлаждали до комнатной температуры со скоростью ≈ 1 К/с. Для конверсии пиридинового азота в графитовый на поверхность N-графена осаждали и интеркалировали монослой золота, после чего образец отжигали при температуре 833 К в течение 4 часов [17].

Синтез графена, легированного бором, на тонкой плёнке Co (0001)/W (110) проводили в два этапа [18]. На первом этапе плёнку нагревали до температуры 863 К, после чего напускали 1,2-дикарба-клозо-додекарборан ($\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$) до давления $2 \cdot 10^{-7}$ мбар и выдерживали в течение 3 минут. На втором этапе в камеру напускали пропилен до общего давления $1 \cdot 10^{-6}$ мбар, синтез вели в течение 12 минут, после чего образец охлаждали до комнатной температуры со скоростью ≈ 1 К/с.

Для получения окисленного графена использовали два метода, описанные в литературе [19, 20]. В первом методе [21] атомарный кислород с давлением $1 \cdot 10^{-8}$ мбар генерировали при помощи источника Tetra Gen2. Во втором методе атомарный кислород получали путем воздействия ультрафиолетового излучения на озон [20] на установке Samco UV-1. Графен, полученный первым методом, использовали в исследованиях его реакционной способности по отношению к надпероксиду калия, а графен, синтезированный вторым методом, использовали для проведения спектроскопических измерений.

Многослойный графен был синтезирован *ex situ* методом химического газофазного осаждения на поликристаллической никелевой фольге толщиной 25 мкм [22]. Синтез был проведён в два этапа. На первом этапе никелевую фольгу нагревали до температуры 1088 К в потоке водорода, на втором этапе в камеру напускали смесь водорода, метана и аргона, время синтеза составляло 20 минут.

Для *operando* РФЭС исследования химических и электрохимических процессов, протекающих на модельном материале – графене – при работе литий-воздушного аккумулятора, были разработаны специальные электрохимические ячейки. Рабочим электродом (РЭ) в такой ячейке является графен, нанесённый на твёрдую Li^+ проводящую стеклокерамику состава $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x \approx 1.3$).

Площадь РЭ составляла 7 – 50 мм². Перенос графена осуществляли по следующей методике [23]. Методом накапывания на вращающуюся подложку из 4% раствора в анизоле (марка «осч») на графен наносили полиметилметакрилат (ПММА) (марка «осч»). Затем нанесенный слой ПММА сушили при 175°C в течение 1 минуты. После этого медную фольгу стравливали в 2.4 М водном растворе хлорида железа (III) (марка «осч») в течение часа, а графен с ПММА последовательно отмывали в 10% HCl (марка «осч»), деионизованной воде и переносили на стеклокерамику, после чего сушили, раскручивая подложку. Полученные образцы графен/стеклокерамика нагревали и выдерживали при 150°C в течение 15 минут. Далее ПММА растворяли в ацетоне (марка «осч») и промывали ледяной уксусной кислотой (марка «осч»). Полученные образцы перенесенного графена на стеклокерамике промывали в перегнанном изопропанол (Alfa Aesar). В качестве вспомогательного электрода (ВЭ) использовали литиевую фольгу. Для обеспечения лучшего контакта ВЭ с литий-проводящим стеклокерамическим электролитом использовали пористый полимерный сепаратор, пропитанный жидким электролитом – 0.1 М раствором LiTFSI (Aldrich) в ионной жидкости EMI TFSI (BASF). В ряде экспериментов использовали квазиэлектрод сравнения (ЭС). В его роли выступала золотая пленка, нанесенная методом магнетронного напыления на небольшой участок твёрдого электролита. Ячейки собирали в перчаточном боксе с атмосферой аргона (M-Vaun, содержание влаги и кислорода менее 10⁻⁷ объемных долей) и переносили в камеру анализа спектрометра в аргоновой атмосфере без контакта с воздухом. Электрохимические измерения проводили при помощи потенциостата Bio-Logic SAS SP-200. Разряд и заряд ячеек производили импульсами постоянного тока (10 – 50 нА) с регистрацией потенциалов РЭ и ВЭ относительно ЭС.

Синтез оксидов, пероксидов и надпероксидов лития и калия

Для синтеза оксида и пероксида лития на поверхность графена напыляли 2 – 3 монослоя лития из источника SAES со скоростью 0.2 Å/мин, после чего полученный образец отжигали при температуре 150°C в течение 15 минут. Скорость напыления и толщину пленки контролировали с помощью кварцевых микровесов. Затем, выдерживая образцы при давлении кислорода 1·10⁻⁸ мбар, получали пероксид лития. Оксид лития получали отжигом пероксида лития при температуре 550°C в течение 15 минут.

Надпероксид лития на поверхности углеродных материалов синтезировали путем напыления 1 – 2 монослоев лития на твёрдый кислород, сконденсированный на графене при температуре 5 К и давлении 1·10⁻⁸ мбар в течение одной минуты.

Надпероксид калия синтезировали на поверхности углеродных материалов с помощью напыления калия (из источника SAES) на образцы при давлении кислорода 8·10⁻⁵ мбар.

Методы анализа.

Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров проводили на экспериментальной установке RGBL синхротрона BESSY II (Берлин, Германия). Спектры записывали при помощи анализатора Specs Phoibos 150. В качестве

возбуждающего излучения использовали монохроматическое линейно поляризованное излучение канала RGBL с энергией фотонов от 75 до 1500 эВ, с разрешением 30 – 100 мэВ. Для разделения поверхностного и объёмного вкладов фотоэлектронные спектры основных уровней Li 1s, C 1s, O 1s, K 2p записывали при двух кинетических энергиях фотоэлектронов: 50 и 200 эВ. Карты химического контраста были получены при помощи метода фотоэлектронной спектроскопии на установках Spectromicroscopy и ESCA microscopy синхротрона ELETTRA (Триест, Италия). Энергия возбуждающего излучения составляла 74 и 648 эВ, соответственно.

Исследование модельных литий-кислородных электрохимических ячеек методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при давлении, близком к атмосферному проводили на установке CIRCE синхротрона ALBA. Спектры регистрировали при помощи полусферического анализатора с дифференциальной откачкой SPECS Phoibos NAP 150, давление в камере анализа в процессе съёмки фотоэлектронных спектров составляло 1 мбар. Фотоэлектронные спектры C 1s, O 1s, Li 1s регистрировали при кинетической энергии фотоэлектронов 200 эВ.

Обработку всех фотоэлектронных спектров проводили при помощи программного пакета UNIFIT 2014. Пики аппроксимировали сверткой функций Гаусса и Лоренца с одновременной оптимизацией параметров фона. Для описания асимметрии sp^2 -компоненты в спектрах C 1s использовали функцию Дониаха. Оптимизацию параметров осуществляли по алгоритму Маквардта-Левенберга. Для проверки отсутствия систематической погрешности использовали критерий χ^2 и критерий Аббэ.

Измерения методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР) проводили при комнатной температуре в Техническом университете Дрездена с использованием полусферического анализатора Scienta SES-200 (угловое разрешение 0.2°), а также на установке Нанолаб Санкт-Петербургского Государственного Университета, укомплектованной полусферическим энергоанализатором электронов VG Scienta R4000 (угловое разрешение <0.1°). В обоих случаях энергия фотонов составляла 40.8 эВ (HeII α).

Ближнюю тонкую структуру рентгеновских спектров поглощения измеряли по току образца на линии RGBL синхротрона BESSY II (Берлин, Германия) при помощи пикоамперметра Keithley 2635. Полученные рентгеновские спектры поглощения были нормированы на ток кольца и на интенсивность потока фотонов заданной энергии.

Дифрактограммы медленных электронов были получены на приборе Omicron LEED, установленном в камере пробоподготовки установки RGBL синхротрона BESSY II.

Микроструктуру углеродных материалов (многослойного графена и углеродных наностенок) исследовали при помощи растрового электронного микроскопа Leo Supra 50 VP с катодом с полевой эмиссией (ускоряющее напряжение 5 – 15 кВ). Изображения записывали при помощи детектора InLens.

Исследование атомарной структуры образцов проводили методом сканирующей туннельной микроскопии in situ на микроскопе Omicron VT SPM в ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» научного

парка Санкт-Петербургского государственного университета с использованием острий из поликристаллического вольфрама.

Спектры КР углеродных материалов (образцов многослойного графена и углеродных наностенок) исследовали на КР-микроскопе Renishaw InVia. Источником возбуждения служил Ag^+ -лазер с длиной волны 514 нм, излучение фокусировали на образце в пятно диаметром ≈ 10 мкм при помощи 50х объектива. Обработку спектров КР проводили в программном пакете WiRE 4.

Квантово-химический расчёт был выполнен в программном пакете VASP в рамках теории функционала плотности с использованием присоединённых плоских волн (метод PAW) с приближением обобщённого градиента (GGA). Для остовных электронов использованы стандартные псевдопотенциалы. Была выбрана двумерная сетка k -точек 5x5. Выполнялась полная оптимизация геометрии структур. Химический сдвиг оценивали в приближении начального состояния как изменение электростатического потенциала в точке, отвечающей центру данного атома.

Третья глава посвящена исследованию реакционной способности углеродных материалов по отношению к пероксидам, оксидам и надпероксидам лития и калия в модельных химических системах. Для того, чтобы изучить реакцию углеродных материалов с конечными продуктами РВК – пероксидом и оксидом лития – была разработана модельная система, в которой в ходе восстановления молекулярного кислорода литированными углеродными материалами образуются Li_2O и Li_2O_2 . На углеродные материалы (графен, многослойный графен, углеродные наностенки) напыляли литий, а нагрев образцов проводил к внедрению лития между графеном и подложкой или (для многослойных материалов) в межслоевое пространство (Рис. 1а).

Полученные образцы выдерживали при заданном давлении кислорода. Экспозиция в молекулярном кислороде приводила к образованию литий-содержащего продукта на поверхности графена и, одновременно, к переносу электрона от графена к кислороду. В фотоэлектронном спектре $O 1s$ наблюдали 2 пика (Рис. 1б), которые, согласно литературным данным [24, 25] относятся к пероксиду (531.5 эВ) и оксиду лития (528.5 эВ). Мы обнаружили, что несмотря на большое отрицательное изменение энергии Гиббса реакции пероксида и оксида лития с углеродом, приводящей к образованию карбоната, экспериментально при 298 К образование карбоната лития не наблюдается (Рис. 1в), т.е. углеродные материалы не вступают в реакцию с конечными продуктами разряда – пероксидом и оксидом лития. На основании этого можно сделать предположение, что причиной формирования карбоната и разрушения углеродного положительного электрода в ЛВА является реакция углерода с интермедиатами процесса восстановления кислорода, например, надпероксидом лития.

Для того, чтобы охарактеризовать реакционную способность углеродных материалов по отношению к интермедиату РВК – надпероксиду лития – нами был поставлен эксперимент, схема которого приведена на Рис. 2а. При охлаждении графена до 5К и последующем напуске кислорода на поверхности осаждался твердый кислород. При напылении лития мы наблюдали образование смеси надпероксида и пероксида лития в соотношении 60:40 (Рис. 2в). Однако

при 5 К изменений в спектрах углерода не наблюдалось (Рис. 2б). Постепенный нагрев до 35 К приводил к изменению формы спектра C 1s, в котором появлялась новая компонента с энергией связи 290.5 эВ (Рис. 2г), отвечающая максимально окисленным атомам углерода, связанным с кислородом. В то же время

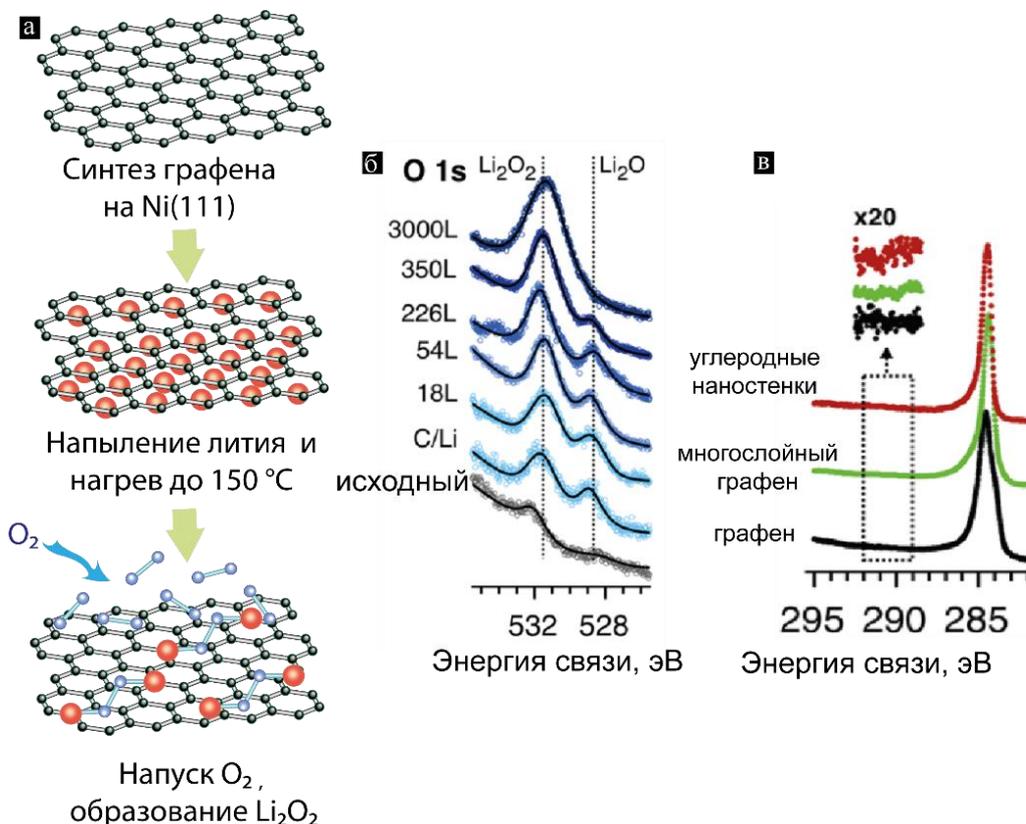


Рис. 1. Схема эксперимента по синтезу пероксида лития (а). Фотоэлектронные спектры остовных уровней O 1s образцов исходного графена, литированного графена и их эволюция в процессе обработки молекулярным кислородом (б); C 1s в конце процесса восстановления кислорода, полученные для углеродных наностенок (красный), многослойного графена (зелёный) и однослойного графена (чёрный) (в). На вставке увеличена область энергий связи, отвечающая карбонатному пику.

O 1s возникает новое состояние с энергией связи 535.4 эВ (Рис. 2е). На основании литературных данных [26, 27] мы заключили, что возможными продуктами взаимодействия являются твердый CO₂ и различные карбонаты – органический, полуорганический и неорганический. При дальнейшем нагреве до 220 К происходит испарение CO₂, при этом на поверхности остаётся небольшое количество карбоната лития (Рис. 2г-е). Таким образом мы показали, что окисление графена и образование карбоната в ходе РВК обусловлено взаимодействием углеродного материала с интермедиатом реакции – надпероксидом лития.

Для исследования кинетики процессов и установления механизма реакций, протекающих при комнатной температуре (т.е. при температуре функционирования ЛВА), вместо неустойчивого надпероксида лития мы использовали надпероксид калия. Надпероксид калия получали напылением

металлического калия в атмосфере кислорода (Рис. 3а). Это приводило к появлению двух широких пиков в фотоэлектронном спектре O 1s, 533.5 эВ и 531.6 эВ, отвечающих смеси надпероксида и прочих возможных продуктов – пероксида калия и карбоната калия, кислород-содержащих функциональных групп на графене. В спектре C 1s происходили сильные изменения, свидетель-

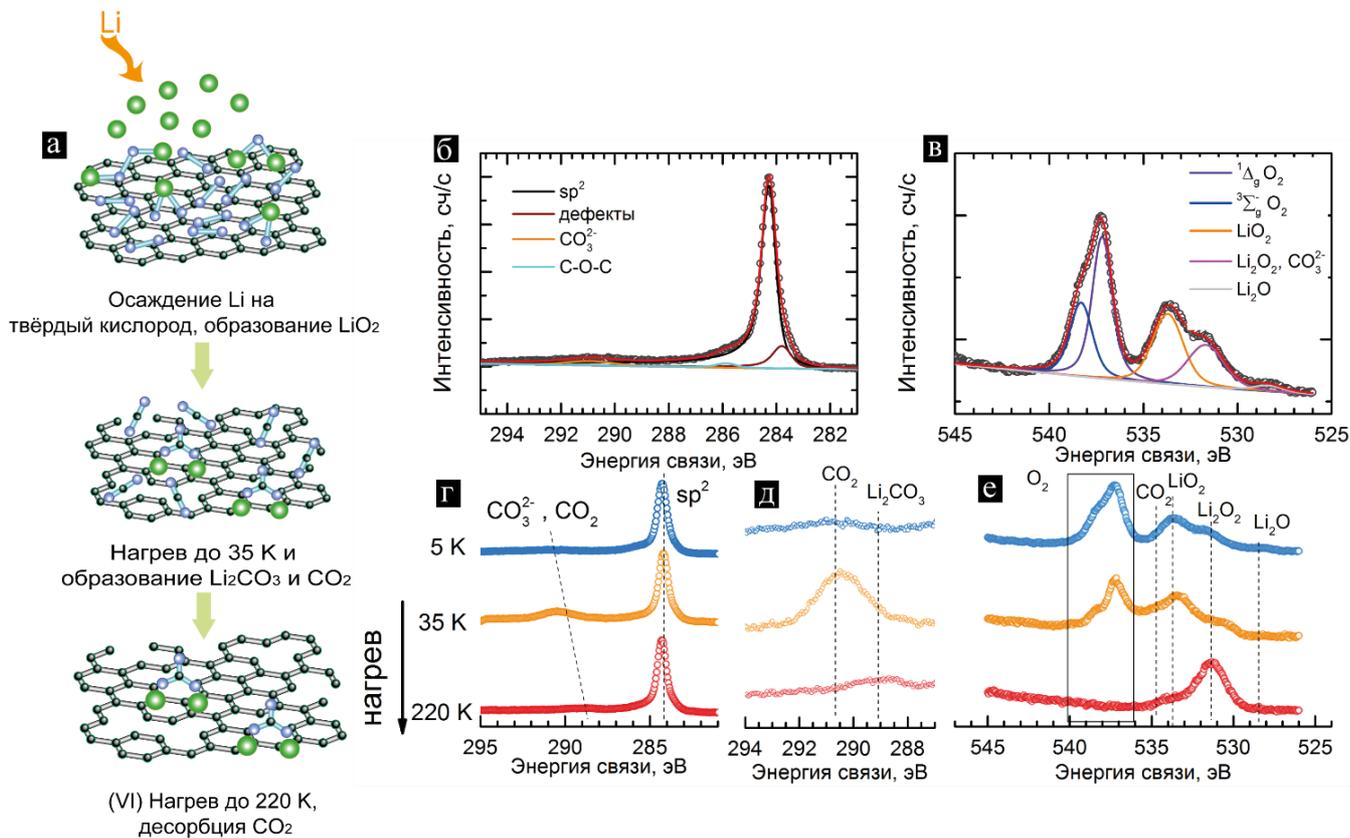


Рис. 2. Схема эксперимента по синтезу надпероксида лития в матрице твёрдого кислорода (а), фотоэлектронные спектры основных уровней C 1s (б,г,д), O 1s (в,е) после конденсации кислорода и напыления лития при 5 K (б, в) и в процессе нагрева образца до 35 и 220 K (г, д, е)

ствующие о высокой реакционной способности графена по отношению к надпероксиду калия при комнатной температуре (Рис. 3г). В спектре хорошо различимы как минимум две новые особенности в области энергий связи 286 и 290 эВ, отвечающие, соответственно, углероду в кислород-содержащих функциональных группах и различным карбонатам. В целом, изменения в химическом состоянии углерода, происходящие в результате реакции графена с надпероксидом калия при комнатной температуре, существенно отличаются от таковых для реакции с надпероксидом лития. В случае LiO_2 преимущественно образуется CO_2 , а промежуточные состояния окисления углерода, которым в спектре отвечают компоненты с энергиями связи в области 286 эВ, не наблюдаются. Тем не менее, изменения в химическом состоянии графена при напылении на его поверхность KO_2 , соответствуют изменениям, наблюдаемым при гальваностатическом разряде ЛВА с положительным графеновым электродом, которые подробно рассмотрены в главе 4. На основании этого мы

сделали вывод о том, что напыление надпероксида калия на графен является корректным методом определения реакционной способности углерода по отношению к надпероксид-аниону. В дальнейшем все модельные химические эксперименты проводили с использованием надпероксида калия.

В литературе высказывается мнение [28], что для протекания реакции надпероксид-аниона с системой сопряжённых связей углерода требуется наличие

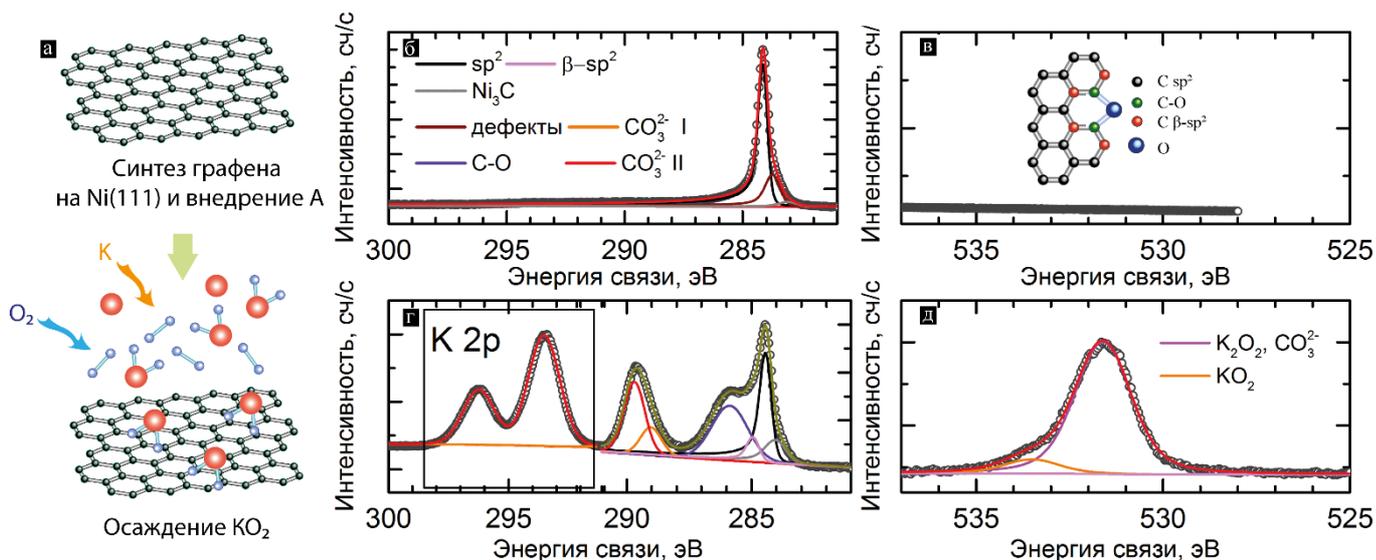


Рис. 3. а) Схема проведения эксперимента по изучению реакционной способности надпероксида калия по отношению к графену, (б-д) фотоэлектронные спектры С 1s (б, г) и О 1s (в, д), исходного графена на Ni(111) с внедрённым Au (б, в), и образца графен/Au(111)/Ni(111) после напыления KO_2 (г, д)

асимметричного реакционного центра с частичным переносом заряда. Это позволяет предположить, что решающую роль в реакционной способности графена имеют различные структурные дефекты. Для проверки этой гипотезы в работе исследовали реакционную способность образцов графена различного структурного совершенства, полученных на разных подложках. Для этого по описанной выше методике в одинаковых условиях напыляли фиксированное количество KO_2 , после чего кислород скачивали. При этом протекающие на поверхности графена химические процессы останавливались. Количественным показателем реакционной способности были выбраны (1) концентрация «израсходованного» sp^2 -углерода и/или (2) количество образовавшегося карбоната, рассчитанные из С 1s фотоэлектронных спектров. На графене, выращенном на подложке Со (0001), который обладает низкой концентрацией дефектов, формируется наименьшее количество карбоната. При этом значительная часть надпероксида калия остается непрореагировавшей. При дальнейшем увеличении количества дефектов в графене в ряду подложек Ir (111) – Ni (111) – Cu наблюдается дальнейшее увеличение концентрации карбоната и уменьшение концентрации непрореагировавшего надпероксида калия (Рис. 4а,б). При этом в системе графен/Со(0001) концентрация

израсходованного sp^2 -углерода минимальна, а для образцов графена на Ir (111), Ni(111), Co (0001) эти концентрации оказываются одинаковыми (Рис. 4в). Образование различных количеств карбоната на образцах графена с различной концентрацией дефектов при одинаковом «расходе» sp^2 -углерода свидетельствует о том, что дефектные центры способствуют окислению углерода до максимальной степени окисления (до карбонатов), при этом остальная часть углерода окисляется до C–O групп.

В экспериментах с графеном, синтезированным на различных подложках, нам не удаётся выявить, какой именно тип дефектов влияет на деградацию углерода и как. Для того, чтобы проверить влияние краевых атомов на реакционную способность углерода, мы использовали углеродные наноленты – длинные, узкие полосы графена, края которых терминированы водородом. Было обнаружено, что после напыления KO_2 компонента, отвечающая краевым атомам, полностью исчезает, а количество израсходованного sp^2 -углерода оказывается максимальным среди всех исследованных образцов. Следовательно, реакция окисления графена, под воздействием надпероксида калия, идёт в первую очередь по краям, а центральные атомы наноленты практически не участвуют.

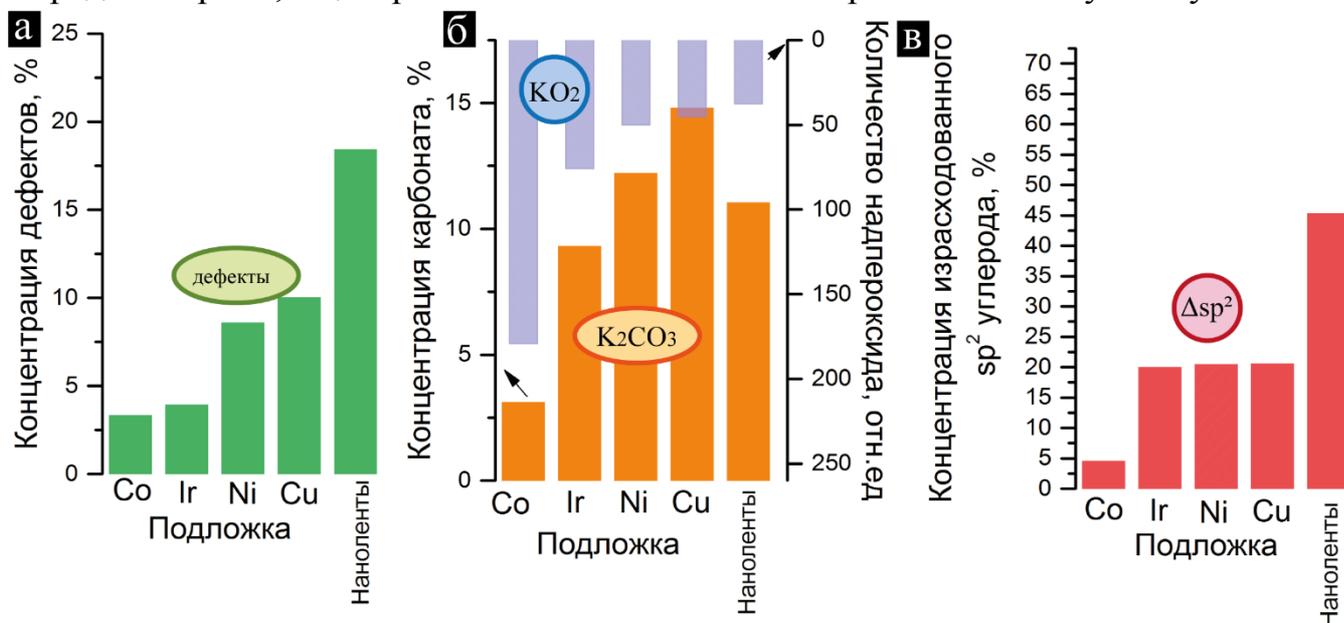


Рис. 4. Обобщенные данные по реакционной способности графена, выращенного на различных подложках, и углеродных нанолент, рассчитанные из C 1s и O 1s спектров: а) концентрация дефектов в исходном графене или нанолентах, б) сопоставление концентрации карбоната с количеством надпероксида, оставшегося на поверхности после реакции, в) расход sp^2 -углерода на реакцию с надпероксидом.

В настоящее время ученые ведут дискуссию, влияют ли примесные атомы, (например, бор [29], азот [30] и кислород [31] в углеродных материалах на механизм и скорость восстановления кислорода. Несмотря на то, что авторы работ приводят теоретические доказательства и экспериментальные наблюдения, целостной картины механизмов электрокатализа РВК на легированных углеродах в настоящий момент не существует. Иной, чем для нелегированного графена, путь реакции восстановления кислорода на таких углеродных материалах может приводить и к существенному изменению реакционной

способности углерода по отношению к присутствующим в ходе разряда ЛВА кислороду и надпероксид-аниону, поскольку их концентрации определяются скоростью РВК. Для того, чтобы изучить влияние примесей на окисление углерода под воздействием надпероксид-аниона мы осаждали KO_2 на графен, содержащий примесные атомы азота, бора, а также кислородные функциональные группы.

При напылении KO_2 на графен, содержащий кислородные функциональные группы, было обнаружено, что по сравнению с нелигированным графеном, количество израсходованного sp^2 -углерода оказывается на 15% больше (Рис. 5б). При этом sp^2 -углерод в окисленном графене, расходуется в основном на образование С-О групп, а не на формирование карбоната, концентрации которого после протекания реакции одинаковы (Рис. 5а). Таким образом было показано, что кислород-содержащие функциональные группы, образовавшиеся на графене в результате его предварительной обработки атомарным кислородом, судя по всему, не оказывают заметного влияния на формирование карбоната, но ускоряют деградацию sp^2 -сетки с образованием С-О групп.

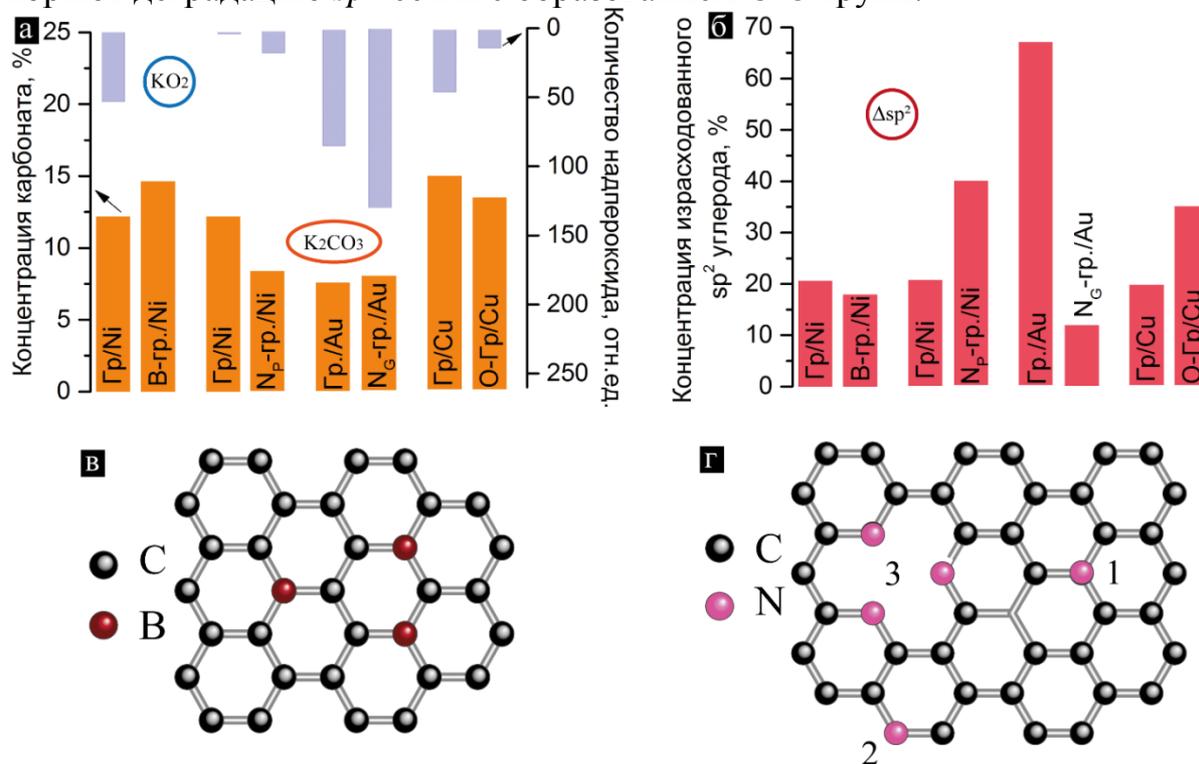


Рис. 5. Реакционная способность графена, содержащего примеси пиридинового и графитового азота, бора и кислорода, а) сопоставление концентрации карбоната с количеством надпероксида, оставшегося на поверхности после реакции, б) концентрация sp^2 -углерода, израсходованного на реакцию с надпероксидом калия. Схематичное изображение графена легированного бором (в), и содержащего азот в пиридиновом (2,3) и графитовом (1) положении (г).

Мы обнаружили, что после осаждения KO_2 на графен, легированный бором (Рис. 5в), надпероксид калия расходуется полностью (Рис. 5а,б). Факт отсутствия надпероксида калия позволяет заключить, что он весь либо полностью прореагировал с графеном, либо диспропорционировал. Концентрация карбоната, определенная из спектра С 1s, оказывается равной 14.8%, что

несколько превышает показатель для нелегированного графена. При этом количество sp^2 -углерода, израсходованное на реакцию с надпероксидом калия, составляет всего 11.2%, что заметно ниже, чем в нелегированном графене (15.8%). Таким образом, можно заключить, что примесные атомы бора действительно катализируют разложение надпероксид-аниона. Тем не менее наличие примеси бора не позволяет полностью избежать деградации графена.

Мы также изучали влияние пиридинового и графитового азота в графене (Рис. 5г) на его реакционную способность по отношению к надпероксиду калия. При напылении KO_2 на графен, содержащий пиридиновый азот, по сравнению с В-графеном и чистым графеном, образуется больше C–O групп, но при этом значительно меньше карбоната (Рис. 5а,б). Как и в случае В-графена количество оставшегося после реакции надпероксида калия мало. Следовательно, пиридиновый азот, также так же как и атомы В, катализируют диспропорционирование надпероксид-аниона, однако путь реакции существенно отличается.

После напыления надпероксида калия на графен/Au(111), содержащий графитовый азот, количество непрореагировавшего KO_2 существенно выше, чем для нелегированного графена на той же подложке (Рис. 5а,б). По сравнению с нелегированным графеном на Au (111), количество израсходованного sp^2 -углерода также в 5 раз меньше. По сравнению с другими образцами графена, данный графен проявляет гораздо меньшую реакционную способность с KO_2 . Таким образом было установлено, что графитовый азот даже в небольшой концентрации способен препятствовать окислению графена под воздействием надпероксид-аниона. При этом эффект уменьшения реакционной способности графена, содержащего графитовый азот, по отношению к надпероксид-аниону не связан с увеличением скорости разложения надпероксида. По-видимому, графитовый азот увеличивает стабильность всей sp^2 -системы графена. Механизм подобной стабилизации остается неясным.

Для исследования механизма взаимодействия надпероксида калия с графеном в работе проводили два вида экспериментов. В первом случае проводили последовательную серию напылений небольших порций надпероксида калия. После каждого напыления образец выдерживали в кислороде до полного расхода KO_2 . По мере увеличения суммарного времени напыления KO_2 атомные концентрации калия и кислорода закономерно увеличиваются, а концентрация углерода уменьшается (Рис. 6г). При этом также наблюдается линейный рост концентрации компоненты, отвечающей в спектре C 1s карбонату, а концентрация sp^2 -углерода линейно уменьшается (Рис. 6а, б, д). Это дает возможность заключить, что механизм образования карбоната не изменяется по мере деградации графена. Более того, видно, что процесс образования карбоната не заканчивается даже при падении концентрации sp^2 -углерода до 25%, что, с учетом линейного роста концентрации карбоната, позволяет предположить, что дальнейшее напыление KO_2 приводило бы к полному разрушению углеродной sp^2 -сетки.

При проведении экспериментов по напылению KO_2 было замечено, что в отсутствие кислорода реакция между графеном и надпероксидом калия не протекает, т.е. молекулярный кислород участвует в реакции образования

карбоната. Для исследования роли кислорода мы проводили следующий эксперимент. На графен напыляли определенное количество KO_2 , а затем образец выдерживали в кислороде определенное время. Далее кислород скачивали и в условиях сверхвысокого вакуума регистрировали фотоэлектронные спектры. После этого проводили дальнейшую экспозицию в кислороде, регистрацию спектров в вакууме, и эту процедуру повторяли несколько раз. Сразу после напыления KO_2 на поверхность графена в спектре $\text{O } 1s$ возникает интенсивная компонента, соответствующая надпероксиду калия (Рис. 7б), а в спектре $\text{C } 1s$ появляется состояние, отвечающее C-O группам (Рис. 7а). Химическое взаимодействие между графеном и надпероксидом калия проходит только в присутствии молекулярного кислорода, но общее количество кислорода на поверхности остается постоянным (Рис. 7д), sp^2 -углерод практически не расходуется, при этом наблюдается конверсия C-O групп в карбонат. Увеличение концентрации карбоната происходит до тех пор, пока на поверхности не заканчивается надпероксид калия. Таким образом, было показано, что кислород непосредственно участвует в реакциях графена и надпероксид-аниона. Постоянство концентрации кислорода на поверхности при этом свидетельствует о том, что происходит его поглощение и выделение на различных стадиях процесса.

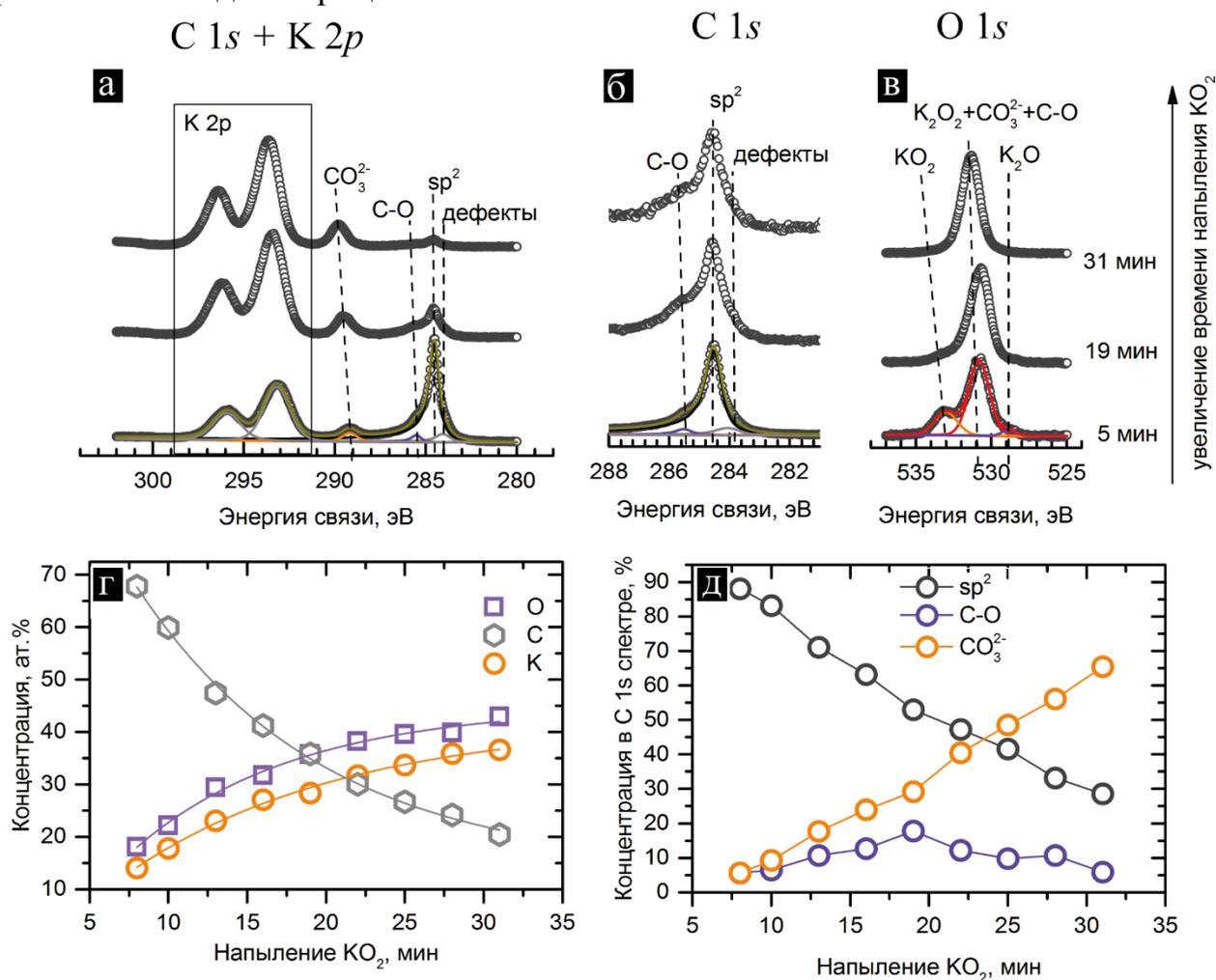


Рис. 6. Эксперимент с последовательным увеличением количества KO_2 на графене. Фотоэлектронные спектры основных уровней $\text{C } 1s$ и $\text{K } 2p$ (а), $\text{C } 1s$ (б) и $\text{O } 1s$ (в, г) изменение

атомных концентраций калия, углерода и кислорода, д) вкладов компонент в фотоэлектронном спектре C 1s.

Полученные данные позволяют предположить, что, по всей видимости, реакция происходит следующим образом. Дефекты в графене являются реакционными центрами, которые подвергаются атаке кислорода в присутствии надпероксид-аниона и образованием кислород-содержащих групп вблизи дефекта. В дальнейшем они трансформируются в различные карбонаты – органический, полуорганический и неорганический, в котором атомы углерода уже не связаны с sp^2 -сеткой графена. Судя по всему, реакционная область разрастается, что в конечном итоге должно приводить к полной деградации графена. Подобный механизм согласуется с представлениями о реакциях органических ароматических соединений с надпероксидами [28]. Роль надпероксида калия заключается в том, что он инициирует радикальные реакции на поверхности графена, а кислород выступает в качестве активного агента в процессах радикального присоединения. Окисление сопровождается деградацией углеродного скелета. При этом основным путем разрыва углерод-углеродных связей является перегруппировка фрагмента, содержащего два вицинальных атома кислорода.

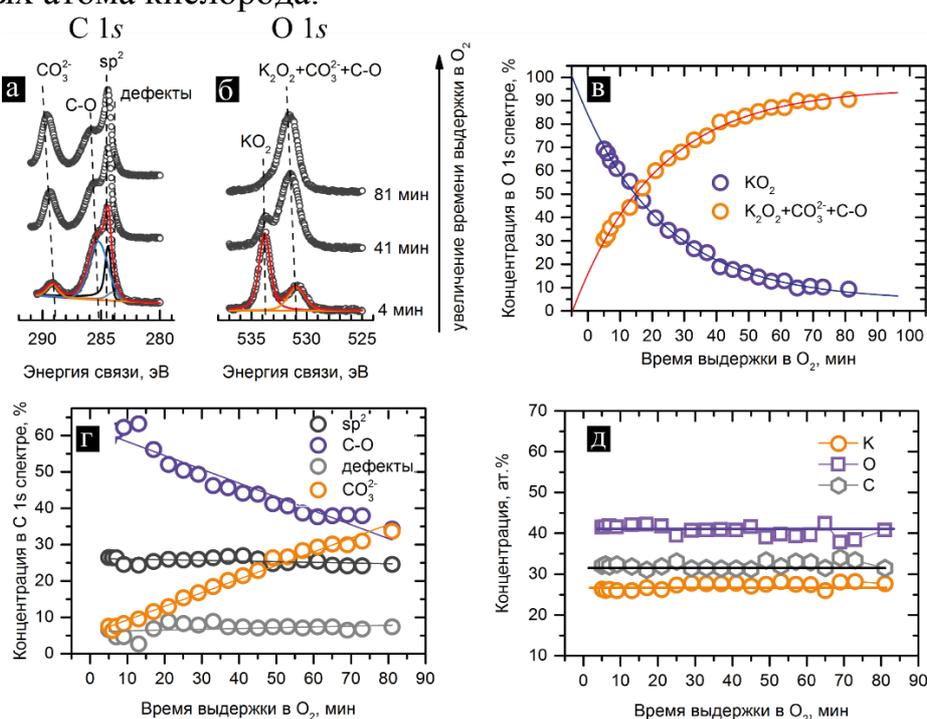


Рис. 7. Кинетика окисления графена. Фотоэлектронные спектры (а) C 1s и (б) O 1s. Концентрации различных компонент в фотоэлектронных спектрах O 1s (в) и C 1s (г); д) Изменение атомных концентраций калия, углерода и кислорода.

Целью исследований, описанных **в четвёртой главе**, стала проверка выводов о причинах и механизмах побочных химических процессов в условиях электрохимического восстановления кислорода при комнатной температуре. В ходе данного процесса происходит образование надпероксид-аниона, который в дальнейшем превращается в пероксид лития. Для наблюдения химических и электрохимических процессов на поверхности углеродного электрода в ЛВА мы применяли метод РФЭС ДБА. Важно отметить, что этот метод дает возможность

наблюдать процессы, происходящие непосредственно в присутствии газов при давлении, обеспечивающим значительное количество физически адсорбированных частиц. В нашем случае применение данного метода анализа позволило наблюдать за состоянием поверхности электродов в т.н. *operando* условиях, т.е. непосредственно в процессе работы электрохимической ячейки, в которой на рабочем графеновом электроде протекает процесс электрохимического восстановления кислорода.

Разработанная электрохимическая ячейка состоит из вспомогательного литиевого электрода, рабочего электрода, литий-проводящего керамического электролита и электрода сравнения (Рис. 8). Для того, чтобы исключить из нашего рассмотрения возможные побочные реакции с жидкими электролитами [32], используемыми в ЛВА, была реализована схема, в которой рабочий электрод контактирует лишь с твердым литий-проводящим электролитом. В качестве рабочего электрода был использован модельный углеродный материал – двуслойный графен, который переносили на предварительно отполированную литий-проводящую керамику.

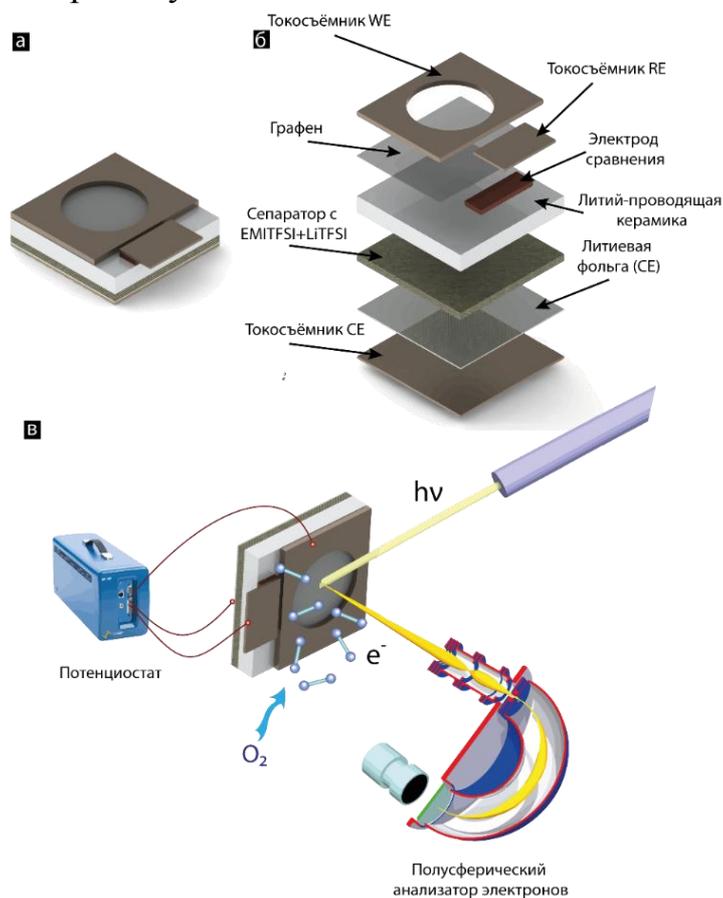


Рис. 8. Электрохимическая ячейка для проведения *operando* исследований процессов восстановления кислорода методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при давлении, близком к атмосферному а) модель в собранном виде, б) модель в разобранном виде; в) схема проведения спектроэлектрохимического эксперимента

Исходный графен, перенесённый на литий-проводящую керамику, характеризуется основной интенсивной sp^2 -компонентой (Рис. 9а). В спектре $O\ 1s$ наблюдаются состояния, соответствующие атомам кислорода в твердом

электролите. Компоненты с энергий связи 538 и 539 эВ в спектре O 1s соответствуют газовому молекулярному кислороду в синглетном и триплетном состояниях. Литий перед началом разряда не детектируется.

С началом гальваностатического разряда электрохимической ячейки после напуска кислорода на поверхности появляется литий, энергия связи в спектрах Li 1s соответствует ионам Li⁺ (Рис. 9а,в). Прирост количества ионов лития на поверхности очевидно связан с протеканием реакции восстановления кислорода, в результате которой образуются литий-содержащие продукты. В спектре O 1s при этом возрастает интенсивность компоненты, которая может отвечать пероксиду лития, карбонату и/или кислород-содержащим функциональным группам на углероде (Рис. 9а). К сожалению, различить эти состояния в спектре O 1s невозможно, поэтому они были аппроксимированы одним пиком. По мере разряда в спектре C 1s возникают компоненты, соответствующие углероду в C–O группах, атомам, находящимся в β -положении к C–O группам (обозначены на рис. β - sp^2), а также карбонату и адсорбированному CO₂. В общем, наблюдаемые в спектрах C 1s изменения соответствуют изменениям, описанным для модельных экспериментов графена с надпероксидами – происходит линейный рост количества карбоната и кислород-содержащих групп на углероде с одновременным расходом sp^2 -углерода (Рис. 9б). При этом концентрация продуктов разряда электрохимической ячейки оказывается значительно выше, чем в модельных экспериментах с надпероксидом лития, и близка к таковой в экспериментах с надпероксидом калия. По-видимому, это связано с температурой, при которой протекают процессы (эксперименты с надпероксидом калия были выполнены при комнатной температуре, в то время как взаимодействие графена с надпероксидом лития изучали при температурах от 5 до 220 К). Таким образом, несмотря на то, что надпероксид калия отличается от интермедиата реакции восстановления кислорода в ЛВА – надпероксида лития – модельные эксперименты с ним оказались приближены к реальной системе.

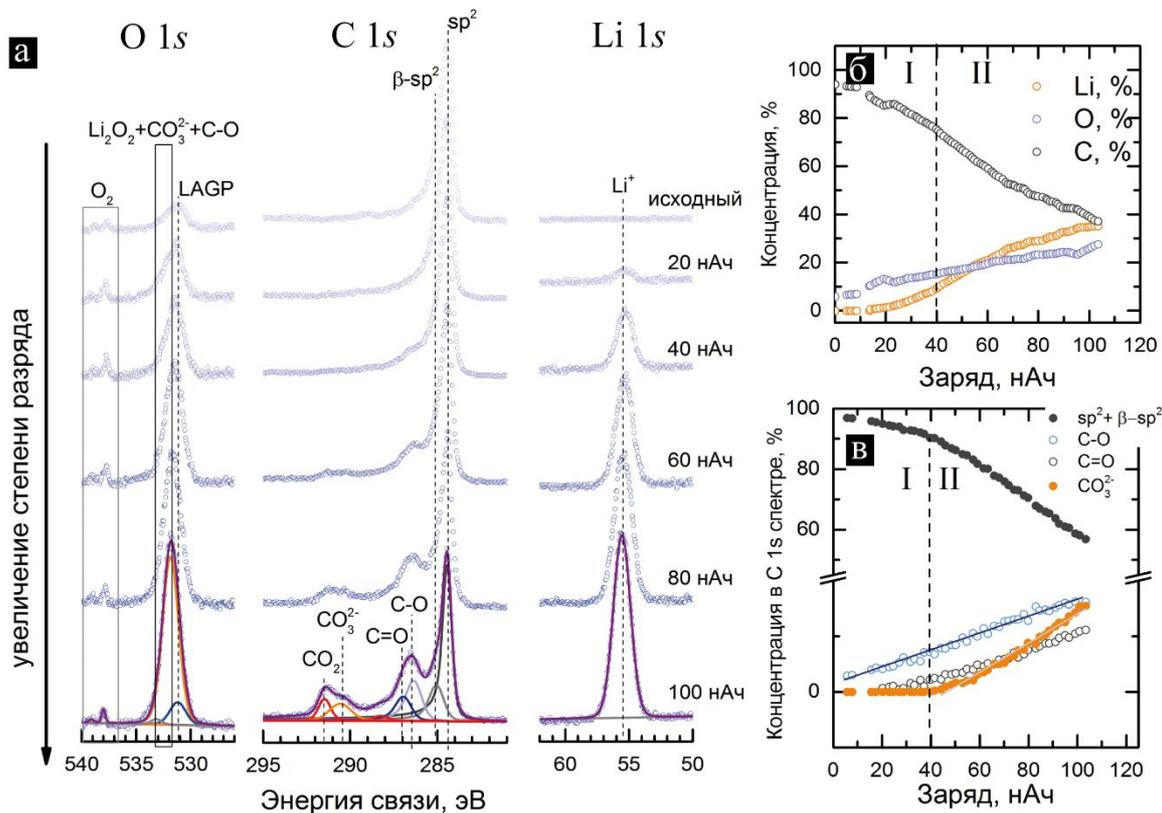


Рис. 9. Результаты исследования поверхности графенового электрода в процессе разряда ЛВА в *operando* условиях: а) фотоэлектронные спектры O 1s, C 1s и Li 1s, изменение атомных концентраций C, O, Li (б) и вкладов компонент в спектрах C 1s (в).

При анализе атомных концентраций Li, O и C, а также вкладов компонент в спектре C 1s, можно заметить, что процесс гальваностатического разряда модельной электрохимической ячейки происходит в два этапа (I и II на Рис. 9б,в). На первом этапе, при протекании до 40 нА·ч, имеет место прирост количества лития, образуется пероксид лития. На этом этапе образование карбонатов не детектируется, в спектре C 1s наблюдаются лишь пики, соответствующие C–O группам. При дальнейшем разряде (>40 нА·ч) наблюдается активный расход sp^2 -углерода и образование карбоната (Рис. 9в). Образование карбоната, судя по всему, протекает заметно медленнее образования кислород-содержащих групп, поэтому наблюдение заметного количества карбоната в спектрах C 1s становится возможным не сразу. Кроме того, реакция образования карбоната протекает только при достижении определённой концентрации кислород-содержащих групп на графене.

5. Выводы

1. Разработана модельная электрохимическая ячейка для исследования процессов восстановления кислорода и сопровождающих их побочных химических реакций методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в *operando*-условиях при давлении кислорода в диапазоне 10^{-4} – 10 мбар. Ячейка состоит из рабочего электрода – графена, противоэлектрода – металлического лития и твердого электролита.

2. Разработаны модельные химические системы для количественной оценки реакционной способности и сравнения различных материалов положительных электродов металл-воздушных аккумуляторов по отношению к продуктам и интермедиатам восстановления кислорода при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.
3. На основании исследования ряда углеродных материалов – однослойного и многослойного графена, углеродных наностенок (т.н. «вертикального графена») – установлено, что углеродные материалы химически устойчивы по отношению к продуктам разряда литий-воздушных аккумуляторов с апротонными электролитами – Li_2O_2 и Li_2O .
4. Найдено, что даже графен высокого структурного совершенства подвергается химической деградации под воздействием кислорода в присутствии интермедиата РВК – надпероксид-аниона. Установлено, что увеличение концентрации дефектов приводит к возрастанию его реакционной способности. На основании кинетических данных предложен механизм процесса.
5. Выявлены закономерности в реакционной способности графена, содержащего кислородные функциональные группы и примесные атомы бора и азота. Наличие кислородных групп приводит к ускорению деградации материала. Примесные центры бора и пиридинового азота способствуют диспропорционированию надпероксид-аниона, а решеточный азот – существенно замедлению деградации углеродного материала.
6. Установлено, что процессы деградации углеродных материалов при электрохимическом восстановлении кислорода аналогичны таковым в модельной системе «графен – надпероксид калия». Деградация обусловлена высокой реакционной способностью по отношению к кислороду в присутствии интермедиата его восстановления – надпероксид-аниона.

Список цитируемой литературы

1. Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, M.C., Lu, X., Choi, D., Lemmon, J.P., Liu, J. Electrochemical energy storage for green grid // *Chemical reviews*.– 2011.– V. 111.– N. 5.– P. 3577-3613.
2. World energy outlook, International Energy Agency, Paris, 2010.
3. Abraham, K.M., Jiang, Z. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery // *J. Electrochem. Soc.*– 1996.– V. 143.– N. 1.– P. 1-5.
4. Sergeev, A.V., Chertovich, A.V., Itkis, D.M., Goodilin, E.A., Khokhlov, A.R. Effects of cathode and electrolyte properties on lithium–air battery performance: Computational study // *Journal of Power Sources*.– 2015.– V. 279.– N. P. 707-712.
5. Albertus, P., Girishkumar, G., McCloskey, B., Sánchez-Carrera, R.S., Kozinsky, B., Christensen, J., Luntz, A.C. Identifying Capacity Limitations in the Li/Oxygen Battery Using Experiments and Modeling // *Journal of The Electrochemical Society*.– 2011.– V. 158.– N. 3.– P. A343.
6. Lu, Y.-C., Gallant, B.M., Kwabi, D.G., Harding, J.R., Mitchell, R.R., Whittingham, M.S., Shao-Horn, Y. Lithium–oxygen batteries: bridging mechanistic understanding and battery performance // *Energy & Environmental Science*.– 2013.– V. 6.– N. 3.– P. 750.

7. Kwabi, D.G., Tulodziecki, M., Pour, N., Itkis, D.M., Thompson, C.V., Shao-Horn, Y. Controlling Solution-Mediated Reaction Mechanisms of Oxygen Reduction Using Potential and Solvent for Aprotic Lithium-Oxygen Batteries // *J Phys Chem Lett.*– 2016.– V. 7.– N. 7.– P. 1204-1212.
8. Johnson, L., Li, C., Liu, Z., Chen, Y., Freunberger, S.A., Ashok, P.C., Praveen, B.B., Dholakia, K., Tarascon, J.M., Bruce, P.G. The role of LiO₂ solubility in O₂ reduction in aprotic solvents and its consequences for Li-O₂ batteries // *Nature chemistry.*– 2014.– V. 6.– N. 12.– P. 1091-1099.
9. Zhai, D., Wang, H.-H., Yang, J., Lau, K.C., Li, K., Amine, K., Curtiss, L.A. Disproportionation in Li-O₂ Batteries Based on a Large Surface Area Carbon Cathode // *Journal of the American Chemical Society.*– 2013.– V. 135.– N. 41.– P. 15364-15372.
10. McCloskey, B.D., Speidel, A., Scheffler, R., Miller, D.C., Viswanathan, V., Hummelshøj, J.S., Nørskov, J.K., Luntz, A.C. Twin Problems of Interfacial Carbonate Formation in Nonaqueous Li-O₂Batteries // *The Journal of Physical Chemistry Letters.*– 2012.– V. 3.– N. 8.– P. 997-1001.
11. Krivchenko, V.A., Dvorkin, V.V., Dzbanovsky, N.N., Timofeyev, M.A., Stepanov, A.S., Rakhimov, A.T., Suetin, N.V., Vilkov, O.Y., Yashina, L.V. Evolution of carbon film structure during its catalyst-free growth in the plasma of direct current glow discharge // *Carbon.*– 2012.– V. 50.– N. 4.– P. 1477-1487.
12. Cai, J., Ruffieux, P., Jaafar, R., Bieri, M., Braun, T., Blankenburg, S., Muoth, M., Seitsonen, A.P., Saleh, M., Feng, X., Mullen, K., Fasel, R. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons // *Nature.*– 2010.– V. 466.– N. 7305.– P. 470-473.
13. Grüneis, A., Kummer, K., Vyalikh, D.V. Dynamics of graphene growth on a metal surface: a time-dependent photoemission study // *New Journal of Physics.*– 2009.– V. 11.– N. 7.– P. 073050.
14. Fedorov, A.V., Verbitskiy, N.I., Haberer, D., Struzzi, C., Petaccia, L., Usachov, D., Vilkov, O.Y., Vyalikh, D.V., Fink, J., Knupfer, M., Buchner, B., Gruneis, A. Observation of a universal donor-dependent vibrational mode in graphene // *Nature communications.*– 2014.– V. 5.– N. P. 3257.
15. Busse, C., Lazic, P., Djemour, R., Coraux, J., Gerber, T., Atodiresei, N., Caciuc, V., Brako, R., N'Diaye, A.T., Blugel, S., Zegenhagen, J., Michely, T. Graphene on Ir(111): physisorption with chemical modulation // *Phys Rev Lett.*– 2011.– V. 107.– N. 3.– P. 036101.
16. Usachov, D., Vilkov, O., Gruneis, A., Haberer, D., Fedorov, A., Adamchuk, V.K., Preobrajenski, A.B., Dudin, P., Barinov, A., Oehzelt, M., Laubschat, C., Vyalikh, D.V. Nitrogen-doped graphene: efficient growth, structure, and electronic properties // *Nano letters.*– 2011.– V. 11.– N. 12.– P. 5401-5407.
17. Usachov, D., Fedorov, A., Vilkov, O., Senkovskiy, B., Adamchuk, V.K., Yashina, L.V., Volykhov, A.A., Farjam, M., Verbitskiy, N.I., Gruneis, A., Laubschat, C., Vyalikh, D.V. The chemistry of imperfections in N-graphene // *Nano letters.*– 2014.– V. 14.– N. 9.– P. 4982-4988.
18. Usachov, D.Y., Fedorov, A.V., Petukhov, A.E., Vilkov, O.Y., Rybkin, A.G., Otrokov, M.M., Arnau, A., Chulkov, E.V., Yashina, L.V., Farjam, M., Adamchuk, V.K., Senkovskiy, B.V., Laubschat, C., Vyalikh, D.V. Epitaxial B-Graphene: Large-Scale Growth and Atomic Structure // *ACS Nano.*– 2015.– V. 9.– N. 7.– P. 7314-7322.
19. Larciprete, R., Fabris, S., Sun, T., Lacovig, P., Baraldi, A., Lizzit, S. Dual path mechanism in the thermal reduction of graphene oxide // *Journal of the American Chemical Society.*– 2011.– V. 133.– N. 43.– P. 17315-17321.
20. Mulyana, Y., Uenuma, M., Ishikawa, Y., Uraoka, Y. Reversible Oxidation of Graphene Through Ultraviolet/Ozone Treatment and Its Nonthermal Reduction through Ultraviolet Irradiation // *The Journal of Physical Chemistry C.*– 2014.– V. 118.– N. 47.– P. 27372-27381.
21. Larciprete, R., Lacovig, P., Gardonio, S., Baraldi, A., Lizzit, S. Atomic Oxygen on Graphite: Chemical Characterization and Thermal Reduction // *The Journal of Physical Chemistry C.*– 2012.– V. 116.– N. 18.– P. 9900-9908.

22. *Obraztsov, A.N., Obraztsova, E.A., Tyurnina, A.V., Zolotukhin, A.A.* Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness // *Carbon*.– 2007.– V. 45.– N. 10.– P. 2017-2021.
23. *Her, M., Beams, R., Novotny, L.*, Graphene transfer with reduced residue, arXiv, 2013, pp. 1-3.
24. *Koffi P. C. Yao, D.G.K., Ronald A. Quinlan, Azzam N. Mansour., Alexis Grimaud, Y.-L.L., Yi-Chun Lu and Yang Shao-Horn* Thermal Stability of Li₂O₂ and Li₂O for Li-Air Batteries: In Situ XRD and XPS Studies // *Journal of The Electrochemical Society*.– 2013.– V. 160.– N. 6.– P. A824-A831.
25. *Dedryvère, R., Martinez, H., Leroy, S., Lemordant, D., Bonhomme, F., Biensan, P., Gonbeau, D.* Surface film formation on electrodes in a LiCoO₂/graphite cell: A step by step XPS study // *Journal of Power Sources*.– 2007.– V. 174.– N. 2.– P. 462-468.
26. *Dillingham, T.R.* A Study of Solid CO₂ by XPS // *Surface Science Spectra*.– 1996.– V. 4.– N. 2.– P. 157.
27. *Dedryvère, R.* Characterization of Lithium Alkyl Carbonates by X-ray Photoelectron Spectroscopy: Experimental and Theoretical Study // V. N. P.
28. *Rosenthal, A.A.F.a.I.* Chemical reactions of superoxide anion radical in aprotic solvents // *Photochemistry and Photobiology*.– 1978.– V. 28.– N. P. 711-719.
29. *Sheng, Z.-H., Gao, H.-L., Bao, W.-J., Wang, F.-B., Xia, X.-H.* Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells // *J. Mater. Chem*.– 2012.– V. 22.– N. 2.– P. 390-395.
30. *Shao, Y., Zhang, S., Engelhard, M.H., Li, G., Shao, G., Wang, Y., Liu, J., Aksay, I.A., Lin, Y.* Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications // *Journal of Materials Chemistry*.– 2010.– V. 20.– N. 35.– P. 7491.
31. *Maruyama, J., Abe, I.* Cathodic oxygen reduction at the interface between Nafion® and electrochemically oxidized glassy carbon surfaces // *Journal of Electroanalytical Chemistry*.– 2002.– V. 527.– N. 1-2.– P. 65-70.
32. *Christensen, J., Albertus, P., Sanchez-Carrera, R.S., Lohmann, T., Kozinsky, B., Liedtke, R., Ahmed, J., Kojic, A.* A Critical Review of Li/Air Batteries // *Journal of The Electrochemical Society*.– 2012.– V. 159.– N. 2.– P. R1.

Основное содержание работы изложено в работах:

1. *Kataev, E.Yu., Itkis, D.M., Fedorov, A.V., Senkovskiy, B.V., Usachov, D.Yu., Verbitskiy, N. I., Grueneis, A., Barinov, A., Tsukanova, D.Yu., Volykhov, A.A., Mironovich, K.V., Krivchenko, V.A, Rybin, M.G., Obraztsova, E.D., Laubschat, C., Vyalikh, D., Yashina, L.V.* Oxygen reduction by lithiated graphene and graphene-based materials // *ACS Nano* – 2015 – T. 9 – № 1 – C. 320-326.
2. *Itkis, D.M., Semenenko, D.A., Kataev, E.Yu., Belova, A.I., Neudachina, V.S., Sirotnina, A.P., Havecker, M., Teschner, D., Knop-Gericke, A., Dudin, P., Barinov, A., Goodilin, E.A., Shao-Horn, Y., Yashina, L.V.* Reactivity of Carbon in Lithium-Oxygen Battery Positive Electrodes // *Nano letters* – 2013 – T. 13 – № 10 – C. 4697–4701.
3. *Usachov, D.Yu., Fedorov, Vilkov, O.Yu., Petukhov, A.E., Rybkin, A.G., Ernst, A., Otrokov, M.M. Chulkov, E.V., Ogorodnikov, I.I., Kuznetsov, M.V., Yashina, L.V., Kataev, E.Yu., Erofeevskaya, A.V., Voroshnin, V.Yu., Adamchuk, V.K., Laubschat, C., Vyalikh, D.* Large-Scale Sublattice Asymmetry in Pure and Boron-Doped Graphene // *Nano Letters* – 2016 – T. 16 – № 7 – C. 4535–4543.
4. *Иткус, Д.М., Белова, А.И., Катаев, Э.Ю.* Электрохимическая ячейка для *in situ* спектроскопии // Заявка на патент РФ № 2015154536, 2015.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своим руководителям и учителям Л.В. Яшиной и Д.М. Иткису за поддержку, внимание, помощь в работе и обсуждение результатов.

Также автор признателен О.О. Капитановой, А.И. Беловой, Т.К. Захарченко, А.Я. Козьменковой, Б.В. Сеньковскому, А.В. Федорову, А. Грюнайсу, А.С. Фролову, Т.В. Магдесиевой, В.И. Брегадзе, В.А. Визгалову, А.В. Сергееву, А.А. Волыхову, Д.Ю. Усачёву, Н.И. Вербицкому, Д.Ю. Цукановой, В.С. Неудачиной, А.П. Сиротиной, К.В. Мироновичу, В.А. Кривченко, М.Г. Рыбину, Е.Д. Образцовой, Д.В. Вялых и всему коллективу ресурсного центра «Физические методы исследования поверхности» научного парка Санкт-Петербургского государственного университета за помощь в получении результатов и плодотворное сотрудничество. Отдельную благодарность автор выражает персоналу линий вывода синхротронного излучения RGBL и ISISS в Берлине (HZB), CIRCE в Барселоне (ALBA), Spectromicroscopy, ESCAMicroscopy и Materials Science в Триесте (ELETTRA) за техническую поддержку и помощь при проведении экспериментов с использованием синхротронного излучения. Автор также благодарит весь коллектив кафедры неорганической химии химического факультета и факультета наук о материалах за обучение, внимание к работе и ценные замечания.

Искреннюю благодарность автор выражает семье и друзьям за бесценную помощь и моральную поддержку.