

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова
Химический факультет

На правах рукописи

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., в.н.с. Яшина Л.В.

к.х.н., н.с. Иткис Д.М.

Оглавление

Список сокращений и терминов.....	5
Введение.....	6
Глава 1. Обзор литературы	14
1.1. Литий-кислородные аккумуляторы с водными и апротонными электролитами...	14
1.2. Основные фундаментальные проблемы в разработке литий-кислородных аккумуляторов	17
1.3. Реакция восстановления кислорода в апротонных средах.....	19
1.3.1. Электрохимическое восстановление кислорода в различных фоновых электролитах	19
1.3.2. Восстановление кислорода в апротонных средах в присутствии ионов щелочных металлов	21
1.3.3. Побочные химические реакции продуктов восстановления кислорода с растворителями.....	24
1.3.4. Материалы катодов и их реакционная способность по отношению к продуктам восстановления кислорода	25
1.4. Структура и свойства пероксида лития	35
1.5. <i>In situ</i> и <i>operando</i> методы исследования процессов, протекающих при восстановлении кислорода в электрохимических системах	37
1.5.1. Дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия	37
1.5.2. Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния	38
1.5.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия при давлении, близком к атмосферному	39
1.5.4. Метод электрохимического кварцевого микровзвешивания	40
1.5.5. Рентгеновская дифракция	41
1.5.6. Растровая и просвечивающая электронная микроскопия.....	42
1.6. Графен – синтез, структура, легирование.....	44
1.6.1. Структура и синтез графена.....	44
1.6.2. Собственные и примесные дефекты в графене.....	46
Точечные дефекты	46
1.6.3. Графен, окисленный атомарным кислородом	60
1.6.4. Графен, легированный азотом и бором	63
1.7. Заключение	65

Глава 2. Синтез и характеристика углеродных материалов. Методики исследований 69

2.1. Синтез углеродных материалов	69
2.1.1. Углеродные наностенки	69
2.1.2. Углеродные наноленты	69
2.1.3. Однослойный графен.....	70
2.1.4. Перенос графена	73
2.2. Сборка электрохимических ячеек для <i>operando</i> исследований.....	74
2.3. Синтез оксидов, пероксидов и надпероксидов лития и калия на поверхности углеродных материалов	75
2.3.1. Синтез оксида и пероксида лития	76
2.3.2. Синтез надпероксида лития	76
2.3.3. Синтез надпероксида калия	76
2.4. Методики исследований	77
2.4.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	77
2.4.2. Ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения	85
2.4.3. Дифракция медленных электронов	89
2.4.4. Растровая электронная микроскопия	89
2.4.5. Сканирующая туннельная микроскопия	89
2.4.6. Спектроскопия комбинационного рассеяния	90
2.4.7. Квантово-химическое моделирование.....	90

Глава 3. Исследование химических реакций углеродных материалов с оксидами, пероксидами и надпероксидами щелочных металлов..... 91

3.1. Реакционная способность углеродных материалов по отношению к оксиду и пероксиду лития	91
3.2. Реакционная способность графена по отношению к надпероксидам лития и калия.	103
3.3. Влияние дефектов, примесных атомов и функциональных групп на деградацию углеродных материалов	114
3.3.1. Роль структурного совершенства графена и точечных дефектов.....	114
3.3.2. Влияние кислород-содержащих функциональных групп.....	126
3.3.3. Роль примесных атомов в решетке графена.....	129
3.4. Механизм химической деградации графена.....	136

Глава 4. Operando исследования восстановления кислорода и деградации углеродных электродов в модельных электрохимических системах	146
4.1. Электрохимическая ячейка для операндо исследований методом РФЭС.....	146
4.2. Состав продуктов и интермедиатов электрохимических и побочных химических реакций, динамика разрастания продукта	152
4.3. Влияние кислород-содержащих функциональных групп на скорость деградации графена	157
Выводы	161
Приложение А. Влияние рентгеновского излучения на структуру и состав химических соединений	162
Благодарности	167
Литература	168

Список сокращений и терминов

АСМ – атомно-силовая микроскопия

БТСРСП (NEXAFS) – ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (near edge X-ray adsorption fine structure)

ДМЭ (LEED) – дифракция медленных электронов (low electron energy diffraction)

КР – комбинационное рассеяния

ЛВА – литий-воздушный аккумулятор

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РВК (ORR) – реакция восстановления кислорода (oxygen reduction reaction)

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФЭС ДБА - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия при давлении, близком к атмосферному

РЭМ – растровая электронная микроскопия

СВВ – сверхвысокий вакуум

СИ – синхротронное излучение

СТМ – сканирующая туннельная микроскопия

ФЭСУР (ARPES) – фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (angle resolved photoelectron spectroscopy)

ХГО (CVD) – химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition)

ХИТ – химический источник тока

ML – монослой

DFT – теория функционала плотности (density functional theory)

E_F – уровень Ферми, энергия Ферми

E_D – точка Дирака в электронной структуре графена

Введение

В настоящий момент мировое годовое производство электрической энергии находится на колоссальном уровне и превышает по некоторым оценкам 20 ТВт·ч [1]. Около 70% электрической энергии производится в результате 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 повсеместное ухудшение экологической обстановки [3], приводит к необходимости увеличения доли «зелёной» энергии и к неизбежному переходу на электрические приводы для транспортных средств.

Широкое использование возобновляемых источников энергии и электрических транспортных средств ограничивает отсутствие высокоёмких и энергоэффективных накопителей энергии. Большой интерес вызывают перезаряжаемые химические источники тока (ХИТ) [4]. В области «зелёной» энергетики ХИТ необходимы для выравнивания нагрузки в электрических сетях, регулирования частоты и обеспечения потребителей возобновляемой энергией в моменты провалов генерации энергии, возникающей при использовании ветряных, солнечных или волновых электростанций. Кроме того, эффективность современных ХИТ сдерживает развитие электротранспорта, в результате чего в настоящий момент не достигаются привлекательные для потребителя динамические и экономические характеристики. В связи с этим **актуальной** задачей является поиск и развитие новых энергоёмких и эффективных перезаряжаемых ХИТ.

Наилучшие удельные энергетические характеристики среди вторичных ХИТ сегодня имеют литий-ионные системы. Лучшие коммерчески доступные образцы таких аккумуляторов сегодня способны обеспечить удельную энергию до 240 – 250 Вт·ч/кг при удельной мощности 200 – 500 Вт/кг [4]. Несмотря на заметные успехи, достигнутый во многих отраслях народного хозяйства благодаря развитию литий-ионных аккумуляторов, в настоящее время продолжают активные исследования новых электрохимических систем, способных обеспечить еще более высокие показатели удельной энергии. По этой причине ХИТ, в основе работы которых лежит реакция восстановления кислорода, привлекают особое внимание – сравнительно высокий окислительно-восстановительный потенциал кислорода способен обеспечить большое рабочее напряжение источника питания, в то время как малая молярная масса позволяет достигать высокой удельной ёмкости. Некоторые электрохимические накопители энергии, использующие в качестве катодной реакции восстановление кислорода, сегодня уже активно используются (например, цинк-воздушные первичные ХИТ), в то время как другие пока лишь исследуются в лабораториях.

Наибольшую удельную энергоёмкость среди металл-воздушных источников тока способны обеспечить предложенные в 1996 году литий-воздушные аккумуляторы [5]. 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 [6] до 1000 Вт·ч/кг [7, 8], что заметно превышает таковые показатели для других перезаряжаемых ХИТ (Рисунок 1). По своему значению практической полезной энергии литий-воздушный аккумулятор значительно превышает цинк-воздушные аккумуляторы и вплотную приближается к показателям бензина¹.

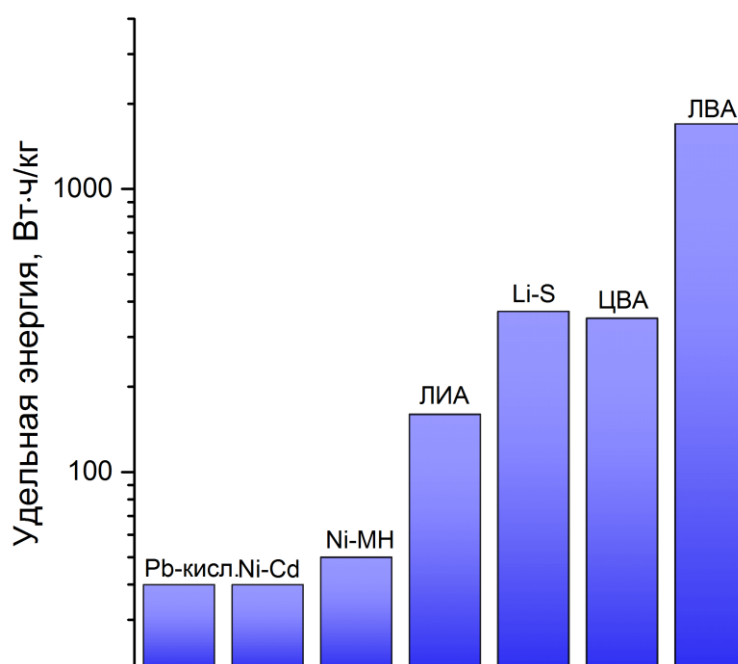


Рисунок 1. Удельная энергия различных источников тока. ЦВА – цинк-воздушные аккумуляторы, ЛИА – литий-ионные аккумуляторы.

Литий-воздушный аккумулятор состоит из литиевого отрицательного электрода, проводящего ионы лития электролита и пористого положительного электрода (Рисунок 2). 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. Наиболее привлекательными материалами положительного электрода являются углеродные

¹ Под практической полезной удельной энергией понимается удельная энергия, рассчитанная с учётом КПД двигателя (электродвигателя или двигателя внутреннего сгорания) и возможных потерь энергии при трансмиссии ДВС

материалы ввиду своей малой плотности, высокой электронной проводимости, возможностью производить из с большой удельной площадью поверхности и относительно низкой цены.

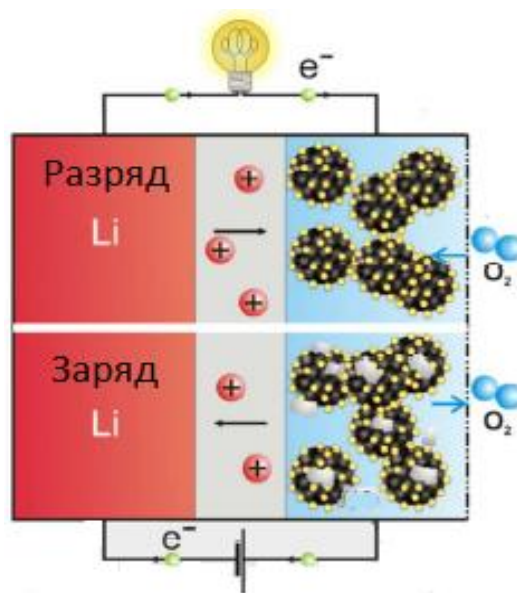


Рисунок 2. Принцип работы литий-воздушного аккумулятора [9]

В большинстве случаев, описанных в литературе [9], основным продуктом разряда является пероксид лития. Термодинамические расчеты показывают, что напряжение разомкнутой цепи в данном случае должно составлять 2.96 В, что превышает электрохимическое окно стабильности воды (1.23 В) и может быть реализовано на практике лишь в апротонных электролитах. 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 апротонной среде до сих пор не существует. На сегодня известны основные стадии этого процесса и некоторые аспекты механизма. В частности, во множестве работ указывают, что реакции восстановления кислорода в неводных растворителях с большими катионами, например, тетраэтиламмонием (ТЭА⁺) и тетрабутиламмонием (ТБА⁺, ТВА), происходят с образованием интермедиата - надпероксид аниона (O₂⁻), с последующей его сольватацией. Однако размера катиона лития недостаточно для стабилизации надперекорсид-аниона, так как в рамках представлений о жёстких и мягких кислотах и основаниях катион лития является жёсткой кислотой, а надпероксид анион – мягким основанием. Тем не менее, надпероксид-анион может существовать заметное время, будучи стабилизированным на поверхности электрода или образуя ассоциаты в электролите. В частности, было показано, что на время жизни надпероксида зависит от сольватирующей способности растворителя и состава и структуры поверхности электрода [9-12]. Нестабильный надпероксид лития далее может диспропорционировать до пероксида лития и молекулярного

кислорода либо восстанавливаться, образуя пероксид лития. При этом не наблюдается дальнейшего восстановления пероксида лития с образованием оксида лития.

И конечный 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 материалами электродов или электролитов. Побочные химические реакции являются нежелательными, т.к. приводят к ограниченному времени работы ЛВА и плохой циклируемости [13]. В области взаимодействия надпероксида с органическими растворителями накоплено много информации. В частности, известно, что органические растворители могут быть подвержены нуклеофильным атакам надпероксида, окислению кислородом при участии надпероксида, а также могут вступать в реакцию с конечным продуктом – пероксидом лития. В то же время, о побочных химических процессах, протекающих на углеродных электродах, известно гораздо меньше. Было показано, что в результате взаимодействия углеродных материалов с надпероксидом лития, генерируемым в процессе разряда ЛВА, образуется карбонат лития [13]. Сформировавшийся карбонат может быть электрохимически окислен при заряде ЛВА, в результате чего образуется углекислый газ. Таким образом, циклирование ЛВА с углеродным электродом приводит к тому, что углеродный материал постепенно расходуется и, следовательно, емкость необратимо падает. Следует отметить, что изучение механизма образования карбоната и поиск путей стабилизации углеродного электрода в ЛВА сильно осложняется разнообразными химическими и электрохимическими реакциями, протекающими не только на самом электроде, но и в электролите. В связи с этим **актуальной** задачей является исследование электрохимических процессов восстановления кислорода, а также сопутствующих побочных химических реакций на углеродных положительных электродах в модельных химических и электрохимических системах, не связанных с электролитом.

Целью работы настоящей 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 цели были решены следующие **задачи**:

- Разработка модельных химических систем для исследования реакционной способности углеродных материалов по отношению к продуктам и интермедиатам реакции восстановления кислорода.

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

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 материалов 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 практических 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.

Характеристику синтезированных углеродных материалов, а также исследование протекающих процессов в модельных химических и электрохимических системах проводили с использованием комплекса современных **методов**: сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР), РФЭС при давлении, близком к атмосферному (РФЭС ДБА), ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (БТСРСП), дифракции медленных электронов (ДМЭ), сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Выбор методов

обусловлен их высокой поверхностной чувствительностью, а также их широкими возможностями по изучению электронной и атомной структуры углеродных материалов и процессов, протекающих на интерфейсах химических и электрохимических систем.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые показано, что углеродные материалы не вступают в реакции с продуктами разряда литий-воздушных аккумуляторов в апротонной среде – 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.

Практическая значимость

- 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 апротонной среде.
- 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 определения окна 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.

Объём и структура работы

Содержание диссертационной работы изложено на 180 страницах текста, включая 121 рисунок и 15 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 225 наименований. Диссертация

состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. В первой главе представлен анализ литературных данных по реакции восстановления кислорода в апротонных средах на углеродных материалах, соединениях переходных металлов и пористых металлах. Отдельное внимание уделено описанию *in situ* и *operando* методов исследования процессов, протекающих при восстановлении кислорода в электрохимических системах. Во второй главе описаны современные методы анализа поверхности, используемые в работе, а также методики синтеза углеродных материалов. Отдельно представлены методики получения графена. Третья глава посвящена исследованию реакционной способности графена по отношению к продуктам и интермедиатам реакции восстановления кислорода в модельных химических системах. В четвёртой главе описана структура электрохимической ячейки, разработанной для регистрации фотоэлектронных спектров в *operando* условиях. Также приведены результаты спектроскопических исследований для реакции восстановления кислорода на двуслойном графене и двуслойном графене с кислородными функциональными группами. В приложении представлены и обобщены полученные в работе данные о нежелательных процессах, вызванных воздействием интенсивного рентгеновского излучения на исследуемые объекты.

Личный вклад автора

Практически все представленные результаты получены при непосредственном участии автора. Личный вклад автора состоит в его непосредственном участии в подавляющем большинстве экспериментов, в обработке всех приведенных данных, их анализе, систематизации, а также в участии в подготовке публикаций.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих конференциях: 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)

Публикации автора

По результатам исследований опубликованы 3 статьи в рецензируемых научных журналах, 1 заявка на патент.

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., Obratsova, E.D., Laubschat, C., Vyalikh, D., Yashina, L.V. Oxygen reduction by

- lithiated graphene and graphene-based materials // **ACS Nano** – 2015 – Т. 9 – № 1 – С. 320-326.
2. *Itkis, D.M., Semenenko, D.A., Kataev, E.Yu., Belova, A.I., Neudachina, V.S., Sirotina, 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 – Т. 13 – № 10 – С. 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 – Т. 16 – № 7 – С. 4535–4543.
 4. *Иткис, Д.М., Белова, А.И., Катаев, Э.Ю.* Электрохимическая ячейка для *in situ* спектроскопии // Заявка на патент РФ № 2015154536, 2015.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Литий-кислородные аккумуляторы с водными и апротонными электролитами

Одним из наиболее привлекательных типов ХИТ является литий-кислородный или, как его часто называют, литий-воздушный аккумулятор. По сравнению с другими металлами литий обладает самым отрицательным электродным потенциалом (-3.05 В) и удельной емкостью ($3862\text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}_{\text{Li}}$), в связи с чем теоретические значения удельной энергии и рабочего напряжения литий-воздушного источника тока оказываются намного выше, чем для других металл-воздушных систем, – $3505\text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ и около 3 В соответственно. Концепция такого источника тока была предложена еще в 1996 году [14]. В роли положительного электрода выступает пористый проводящий материал, смоченный электролитом. При разряде такого ХИТ металлический литий окисляется, а на катоде протекает реакция восстановления кислорода, поступающего в электрохимическую ячейку извне и растворяющегося в электролите.

В литературе описано 5 различных схем реализации литий-кислородного элемента, которые отличаются, в первую очередь, электролитом или набором электролитов (Рисунок 1.1) [15]. К ним относятся системы с апротонными, водными, твердотельными электролитами, а также смешанные, в которых водный и неводный или два неводных электролита разделены твердой литий-проводящей мембраной.

Во всех типах ячеек происходит растворение литиевого отрицательного электрода ($\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$). При этом процесс восстановления кислорода на положительном электроде протекает по-разному в зависимости от типа электролита, смачивающего катод. В силу большой реакционной способности металлического лития используемые электролиты в большинстве случаев неустойчивы, что вынуждает создавать ячейки, где литиевый электрод отделен от катодного пространства различными литий-проводящими мембранами (слоями).

В водных электролитах продукты восстановления зависят от pH. В щелочной среде образуется гидроксид лития ($2\text{Li}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH}$), который при превышении предела растворимости (5.25 М) кристаллизуется в виде моногидрата $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, являющегося равновесной формой при комнатной температуре [16]. В нейтральных и умеренно кислых солевых электролитах образуются соли лития (например, $2\text{Li} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow 2\text{LiCl} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) [17].

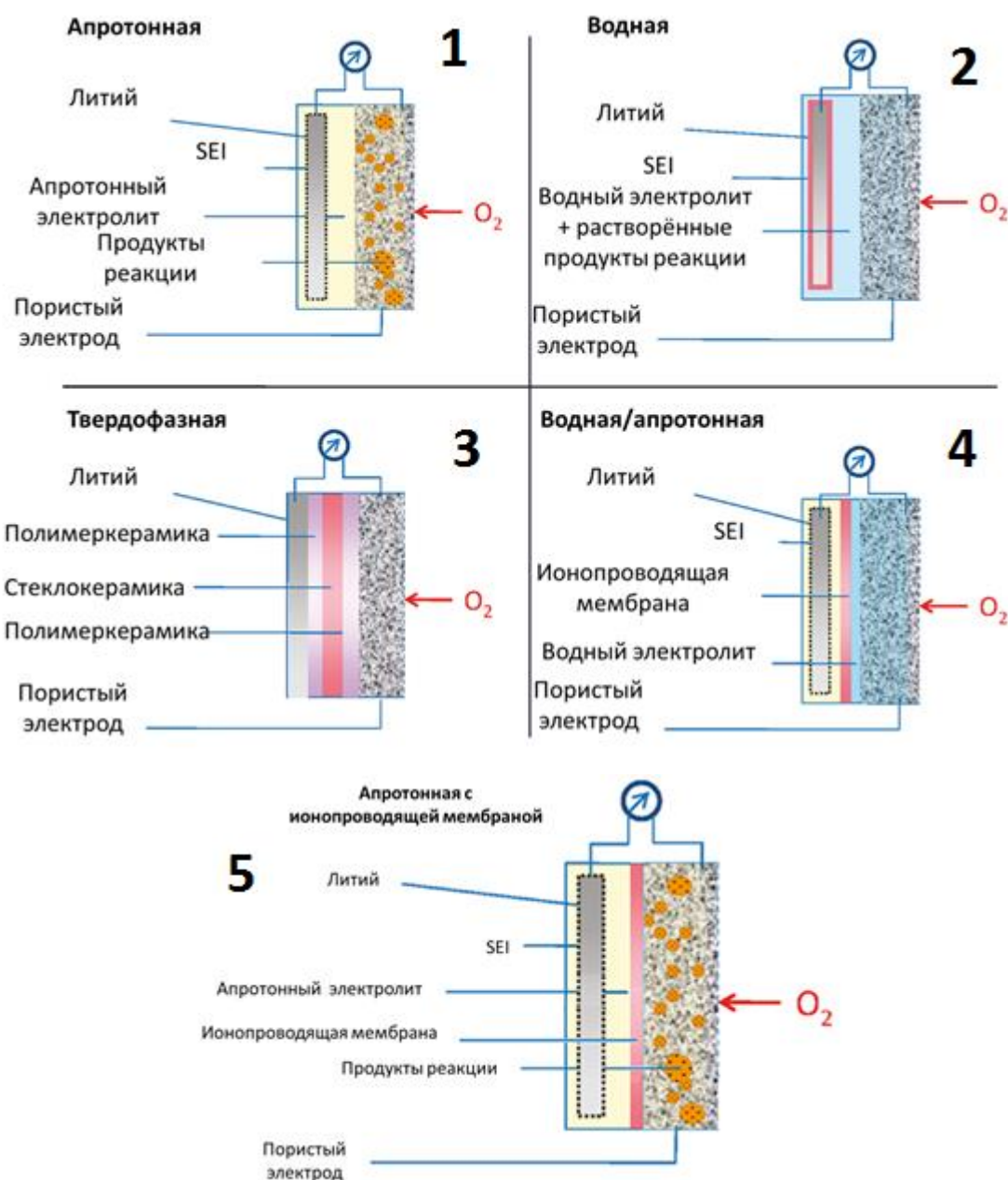
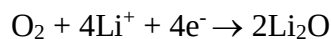
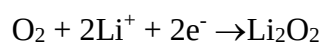


Рисунок 1.1. Основные конструкции литий-воздушных аккумуляторов. (1) Система с жидким апротонным электролитом [14]; (2) система с водным электролитом и «защищенным» отрицательным электродом [18]; (3) система с твёрдым электролитом, отделённым от лития и воздушного электрода полимерными электролитами [19]; (4) смешанная система с водным электролитом, смачивающим положительный электрод, и апротонным электролитом, находящимся в пространстве вокруг отрицательного электрода [18]; (5) система с двумя различными апротонными растворителями в катодном и анодном пространствах и разделяющей их твёрдой ионопроводящей мембраной.

Так как литий не образует термодинамически устойчивого надпероксида [20-22], в системах, где восстановление кислорода протекает в апротонной среде или на границе с полимерным электролитом, основным конечным продуктом разряда является пероксид или оксид лития [9]:



При определенных значениях потенциала кислородные соединения лития подвергаются электрохимическому разложению, и аккумулятор может быть перезаряжен.

Продукт, формирующийся при разряде аккумулятора определяет теоретические удельные характеристики системы. На Рисунке 1.2 представлены теоретические удельные энергии и плотности энергии для ЛВА с различными продуктами реакции восстановления кислорода [7]. Рисунок иллюстрирует результаты расчетов для разряженного и заряженного состояний, которые тем, учитывалась или не учитывалась масса кислорода. Фактически, расчет для разряженного состояния представляет собой оценку теоретических удельных показателей, нормированных на массу всех активных компонентов – лития и кислорода. Для систем с водными электролитами приведены также и показатели, учитывающие массу воды, которая потребляется в ходе разряда. Как видно из рисунка, использование неводных систем может позволить достичь более высокой удельной энергии – почти 3,5 кВт·ч в расчете на 1 кг активных компонентов при образовании пероксида лития, и около 5 кВт·ч/кг, если в ходе разряда образуется оксид. Высоких значений удельной энергии можно добиться и при формировании LiOH, но, как уже говорилось выше, в реальных ячейках наблюдается выпадение осадков моногидрата гидроксида лития.

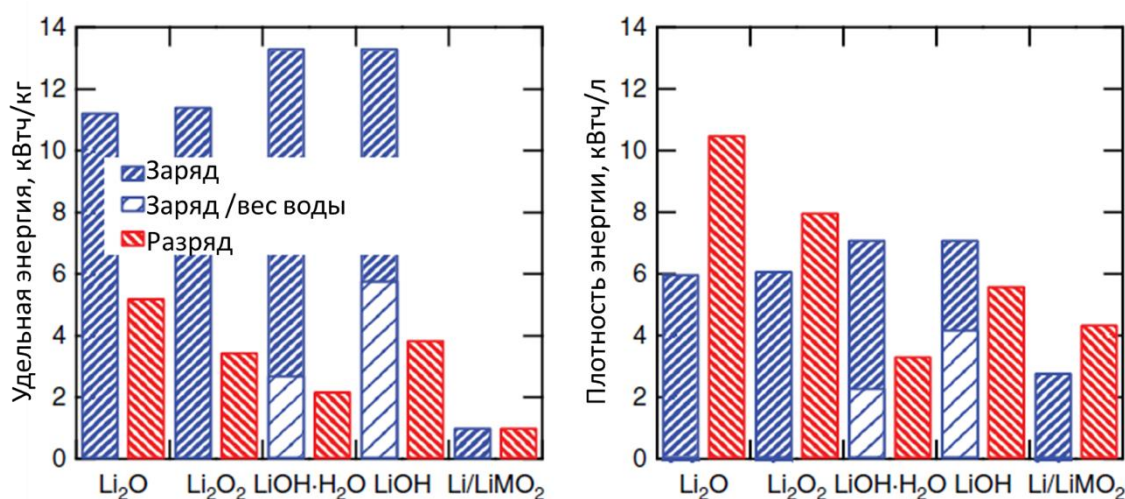


Рисунок 1.2. Теоретическая удельная энергия и плотность энергии, рассчитанные для активных ЛВА и литиевого аккумулятора системы металлический литий – слоистый оксид (для сравнения) [7].

Таким образом, для достижения удельной энергии, требуемой в ряде практических применений (например, электромобиль), наибольший интерес представляют системы, в которых в процессе восстановления кислорода на положительном электроде образуется Li_2O , Li_2O_2 или LiOH . Последний случай менее привлекателен, поскольку до сих пор не были найдены способы преимущественного осаждения гидроксида лития, а не его моногидрата. Из описанных принципиальных схем ячеек наиболее удачными являются системы с апротонным электролитом. Далее в работе ограничимся рассмотрением именно таких ХИТ.

1.2. Основные фундаментальные проблемы в разработке литий-кислородных аккумуляторов

На пути создания эффективного перезаряжаемого литий-воздушного источника тока на настоящий момент стоит ряд проблем [9].

Во-первых, необходимо защитить катод от содержащихся в воздухе CO_2 и H_2O , которые способны взаимодействовать с пероксидом лития, образуя карбонат и гидроксид. Эта проблема может быть решена использованием селективной мембраны, пропускающей кислород и блокирующей углекислый газ и воду. В настоящее время в данном направлении ведутся интенсивные разработки [7].

Во-вторых, в ряде случаев необходимо создание газоплотного литий-проводящего электролита. Он должен обладать высокими значениями проводимости по ионам лития и быть стабильным, с одной стороны, по отношению к металлическому литию, а с другой, по отношению к кислороду и кислородсодержащим соединениям лития, образующимся в ходе циклирования аккумулятора [7].

В-третьих, важно решить проблему образования дендритов на литиевом аноде. Дендриты прорастают сквозь сепаратор и твердый электролит, что зачастую приводит к короткому замыканию и выходу аккумулятора из строя. Эта проблема известна ещё давно, и один из возможных путей её решения - это введение в анодный электролит добавок, ингибирующих рост дендритов [23, 24].

Однако наиболее важной фундаментальной проблемой является обеспечение устойчивой циклируемости (возможности многократных циклов разряд-заряд). Надпероксид анион-радикалы, образующиеся в ходе первой стадии реакции восстановления кислорода ($\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$), не формируют устойчивых фаз, вступая вместо этого в реакцию диспропорционирования с образованием Li_2O_2 [22] [25, 26] или взаимодействуя с электролитом или электродом, приводит к деградации последних [13, 27]. В результате возникают большие перенапряжения на

положительном электроде, а емкость аккумулятора существенно снижается (до 30% за несколько циклов разряд-заряд) (Рисунок 1.3).

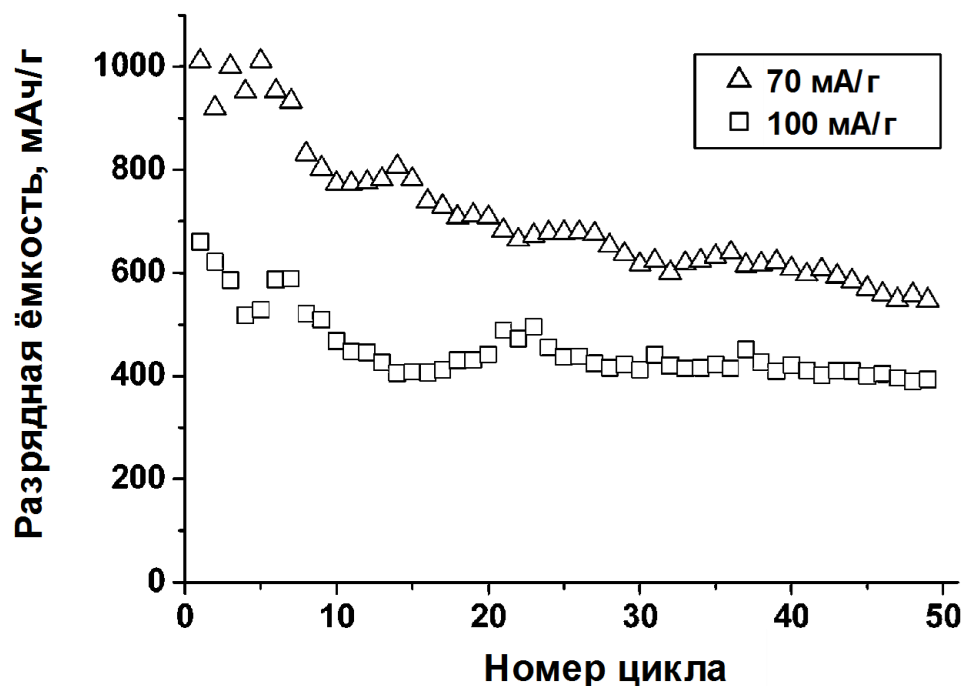


Рисунок 1.3. Зависимость разрядной емкости литий-кислородного аккумулятора (на массу катодного материала) от номера цикла [7, 9, 25, 26]

Поиск путей решения фундаментальной проблемы низкой циклируемости ЛВА требует понимания механизмов физико-химических процессов, протекающих на положительном электроде в ходе работы аккумулятора. В настоящее время ведутся интенсивные исследования механизма образования конечного продукта при разряде аккумулятора. К данному моменту достоверно известно, что:

- На первой стадии восстановления молекула кислорода в апротонных растворителях (то есть в условиях неводного ЛВА) принимает один электрон, образуется надпероксид-анион радикал [28] [22].
- Надпероксид-анион радикал нестабилен в присутствии солей лития и может подвергаться дальнейшему электрохимическому восстановлению или диспропорционированию на пероксид лития и кислород.
- Природа электролита, а именно его донорные или акцепторные свойства, оказывает сильное влияние на механизм процессов [29]. Не все апротонные органические электролиты стабильны по отношению к продуктам восстановления кислорода, многие из них разлагаются при разряде ЛВА [30, 31].

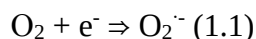
- Основным продуктом разряда в подавляющем большинстве случаев является твёрдое кристаллическое вещество – пероксид лития (Li_2O_2), кристаллизующийся с разной морфологией в зависимости от условий разряда (силы тока, материала электрода, состава электролита) [11, 32]. В связи с тем, что конечный продукт разряда обладает большим электрическим сопротивлением [33], заряд аккумулятора, в процессе которого происходит электрохимическое разложение пероксида лития на молекулярный кислород и ионы лития, протекает при высоких потенциалах (~ 4 В отн. Li^+/Li). В литературе показано, что большие анодные перенапряжения в процессе заряда аккумулятора приводят к таким нежелательным процессам, как окисление и разложение электролита и материала электрода [34].

Более подробно вышеописанные процессы рассмотрены в следующем разделе.

1.3. Реакция восстановления кислорода в апротонных средах

1.3.1. Электрохимическое восстановление кислорода в различных фоновых электролитах

Процессы восстановления кислорода в апротонной среде, отличаются от таковых в водной среде тем, что в отсутствие кислот Льюиса надпероксид-радикал, продукт первой одноэлектронной стадии восстановления кислорода, оказывается заметно стабильным - в зависимости от растворителя время его жизни может составлять до нескольких дней. Традиционно восстановление кислорода изучали методом полярографии на ртутном капельном электроде, и методами вольтамперометрии и хронопотенциометрии на дисковых электродах из благородных металлов (платины и золота). В работах [35-38] было показано, что в ряде апротонных растворителей в отсутствие кислот Льюиса и Бренстеда (в частности, при использовании в качестве фонового электролита солей тетраалкиламмония) наблюдаются две стадии восстановления кислорода. Было обнаружено, что потенциал первой волны практически не зависит от материала электрода (Рисунок 1.4). При регистрации первой волны раствор показывает интенсивный ЭПР-сигнал, что указывает на соответствие этого процесса одноэлектронному восстановлению до $\text{O}_2^{\cdot -}$ [37]:



Впоследствии было обнаружено, что электрохимическую пару $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot -}$ можно наблюдать в целом ряде органических растворителей, таких как ацетон, ацетонитрил, ДМФ, ДМСО, хлористый метилен и пиридин [39]. Несмотря на то, что этой реакции зачастую приписывают обратимый характер [40], разница между потенциалами катодного и анодного пиков зависит от

скорости развертки [38], что не характерно для обратимого электрохимического процесса, а в работе [35] указывается на его необратимый характер, поскольку тафелевские зависимости имеют линейный вид. В этой же работе, исходя из полярограмм, зарегистрированных хронопотенциометрически, были оценены кинетические параметры одноэлектронного восстановления и выделения кислорода. Константы скоростей составляют порядка 10^{-3} см/с и, принимая во внимание погрешность эксперимента, не зависят от материала электрода. Таким образом, реакция восстановления вероятно протекает по внешнесферному механизму, как и в случае водных систем.

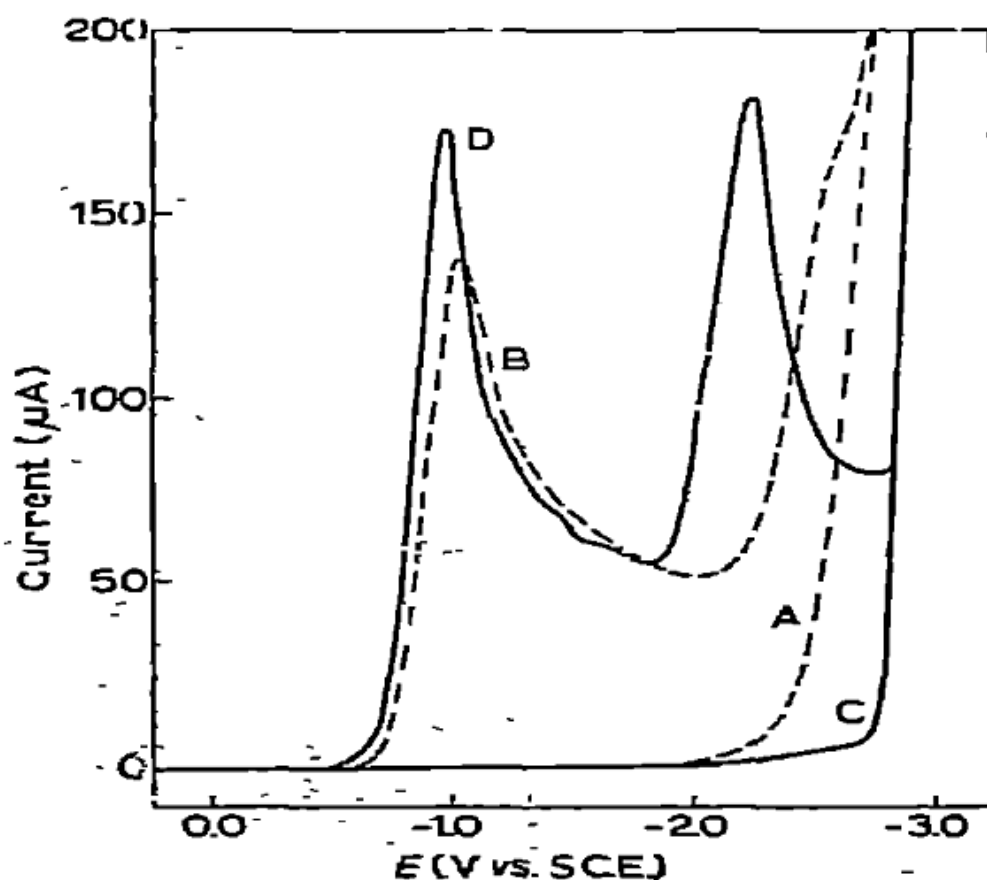
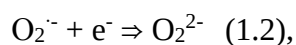


Рисунок 1.4. Вольтамперограммы восстановления кислорода в 0.05 М ТЭА ClO_4 в ДМСО: А) Pt, N_2 ; В) Pt, O_2 ; С) Hg, N_2 ; D) Hg, O_2 [35].

В работе [41] исследовали влияние растворителя на восстановление кислорода в апротонной среде. Было показано, что положение пика восстановления кислорода до надпероксида не зависит от природы растворителя. Тем не менее, смена растворителя приводит к изменению расстояния между катодным и анодным пиками. Это может быть связано с различной скоростью процесса, но авторы предполагают, что это более вероятно связано с разной величиной нескомпенсированного сопротивления, либо с поверхностными реакциями (особенно для металлических электродов).

В то же время положение второй волны в зависимости от природы электрода меняется довольно значительно (Рисунок 1.4), и на некоторых электродах, например на платине, она не может быть зарегистрирована [35]. Вторую волну относят к реакции:



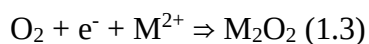
На углеродных электродах процесс восстановления кислорода изучен гораздо меньше. Исследования в этом направлении ограничены в основном стеклоуглеродными электродами, на которых наблюдают обратимую пару $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ [40, 42], а в работе [43] на циклических вольтамперограммах был обнаружен пик при более низких потенциалах, предположительно соответствующий процессу $\text{O}_2^{\cdot-} + \text{e}^- \Rightarrow \text{O}_2^{2-}$ (1.2).

Реакция диспропорционирования надпероксид-радикалов в данных электролитах, по-видимому, не играет существенной роли. В работе [35] указано, что образующиеся в растворе ТБА⁺ надпероксид-ионы достаточно стабильны, и в миллимолярных концентрациях разлагаются со скоростью менее 3% в час.

1.3.2. Восстановление кислорода в апротонных средах в присутствии ионов щелочных металлов

В работе [35] для изучения реакции восстановления кислорода на ртутном электроде использовали как электролит фона LiClO_4 . Результаты хронопотенциометрии свидетельствуют о том, что на поверхности электрода образуется пассивирующая пленка, и вторая волна восстановления отсутствует, до тех пор пока поверхность не будет обновлена.

При исследовании восстановления кислорода на ртутном капельном электроде [44] в присутствии катионов металлов были обнаружены две волны, одна из которых представляет собой одноэлектронное восстановление кислорода до надпероксида ($\text{O}_2 + \text{e}^- \Rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$ (1.1)), а вторую же связывали с уравнением:



В зависимости от природы катиона вторая волна имеет разную высоту и сдвигается относительно первой на различные величины потенциала. При добавлении ионов K^+ и Na^+ потенциал второй полуволны смещается в анодную сторону, при этом первая полуволна остается неизменной. Однако при добавлении катионов Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} проявляется другой эффект: высота первой волны увеличивается, ее потенциал смещается в анодную сторону, при этом вторая волна исчезает. Смещение второй волны в случае Na^+ и K^+ авторы связывают со специфическим взаимодействием катиона с поверхностью ртутного электрода, что влияет на

стабилизацию пероксидных продуктов. В случае же щелочноземельных металлов и лития смещение может говорить о возможности получать стабильные надпероксиды [44].

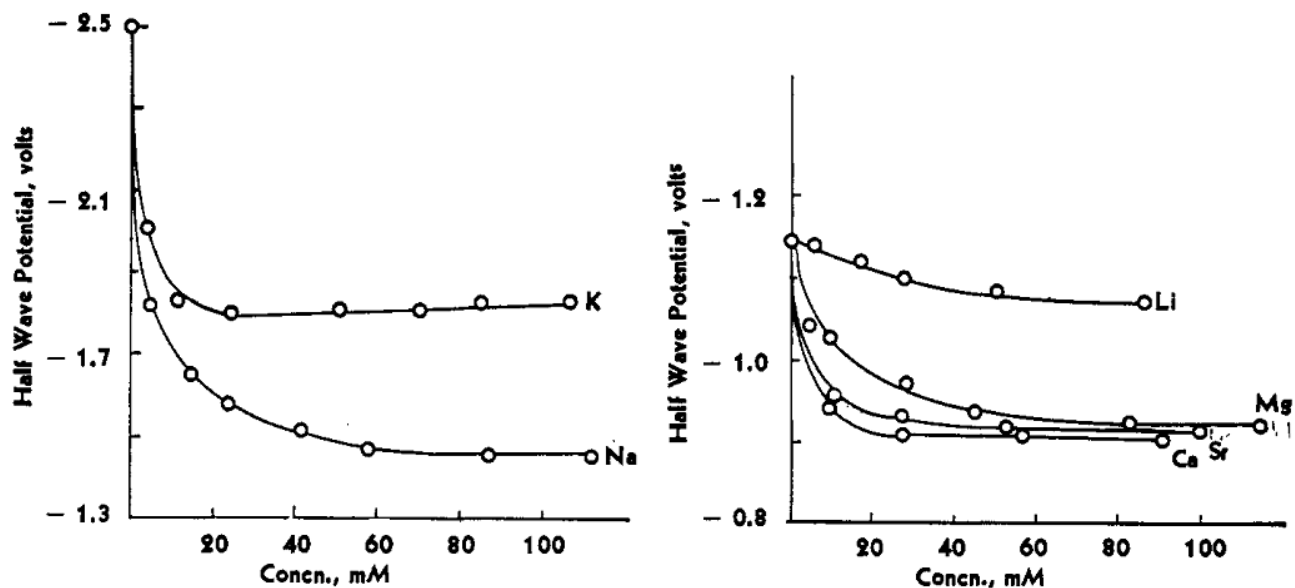
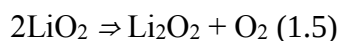
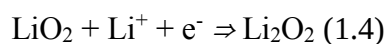


Рисунок 1.5. Потенциал а) второй и б) первой полуволны восстановления кислорода в 0.1 М ТЭА ClO_4 в ДМСО, содержащем небольшое количество солей а) Na, K и б) Li, Mg, Sr, Ca [44].

Были предприняты попытки объяснить различия в механизмах протекания восстановления кислорода в присутствии крупных органических катионов и катиона лития в рамках теории жестких и мягких кислот и оснований Пирсона [40]. Согласно этой теории, надпероксид-анион является мягким основанием (благодаря его относительно большому радиусу и низкой плотности заряда), которое может быть стабилизировано в растворе с помощью мягких кислот, например, катионов ТБА⁺ и ТЭА⁺. В этом случае одноэлектронное восстановление (равновесный потенциал пары $\text{O}_2/\text{O}_2^- \approx 2$ В отн. Li^+/Li) происходит обратимо на различных электродных материалах. Ион Li^+ является жесткой кислотой Льюиса и имеет большое сродство к жестким основаниям, такими, как пероксид- и монооксид-ион [45]. Замена катионов ТБА⁺ катионами Li^+ приводит к потере обратимости и сдвигу формального потенциала системы до 3 В отн. Li/Li^+ при переходе от пары $\text{O}_2/\text{O}_2^- \cdots \text{TBA}^+$ к паре $\text{O}_2/\text{O}_2^- \cdots \text{Li}^+$ (Рисунок 1.6). Надпероксид-ион является мягким основанием и имеет меньшее сродство к жесткому иону лития, поэтому образующийся интермедиат LiO_2 стремится перейти в Li_2O_2 либо путем электрохимического восстановления, либо в результате диспропорционирования:



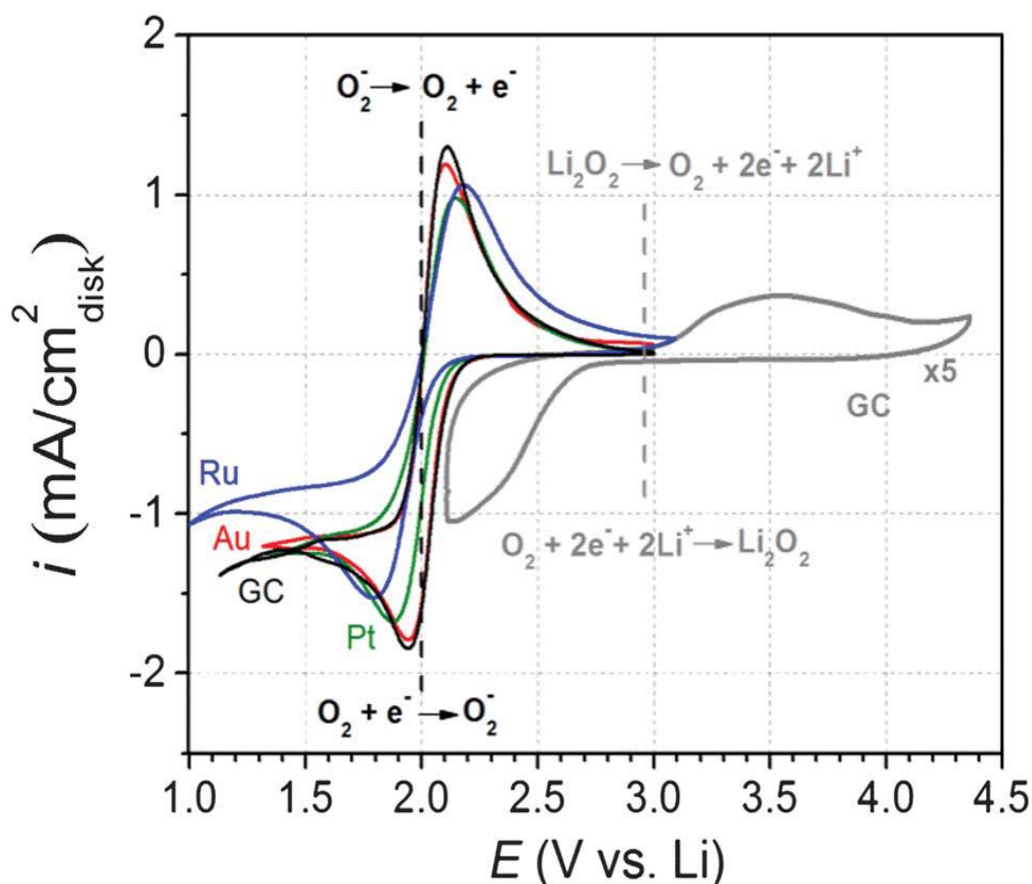


Рисунок 1.6. ЦВА на стеклоуглеродном (GC), золотом, платиновом и рутениевом электродах (чёрная, красная, зелёная и голубая линии, соответственно) в 0.5 М ТВАСlO₄. Серым цветом отмечена линия, соответствующая ЦВА на стеклоуглеродном электроде в 0.1 М LiClO₄ в ДМЭ. Скорость развёртки 20 мВ/с [45]

Образование надпероксида лития и его дальнейшие химические превращения наблюдали методом *in situ* поверхностно усиленной спектроскопии КР [22]. В первые несколько минут реакции восстановления кислорода на золотом электроде наблюдается пик, соответствующего связи О-О в Li⁺O₂⁻ (Рисунок 1.7), который не виден в состоянии разомкнутой цепи. С течением времени надпероксид лития начинает распадаться, что соответствует уменьшению интенсивности пика, соответствующего связям О-О в Li⁺O₂⁻. При этом возрастает интенсивность пика, отвечающего связям О-О в Li₂O₂, что может быть описано реакцией диспропорционирования $2\text{LiO}_2 \Rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ (1.5).

Таким образом, надпероксид лития вероятнее всего диспропорционирует до пероксида лития и молекулярного кислорода. Он может также восстанавливаться, образуя пероксид лития. При этом, согласно данным DFT расчётов, не наблюдается дальнейшего восстановления пероксида лития с образованием оксида лития [46].

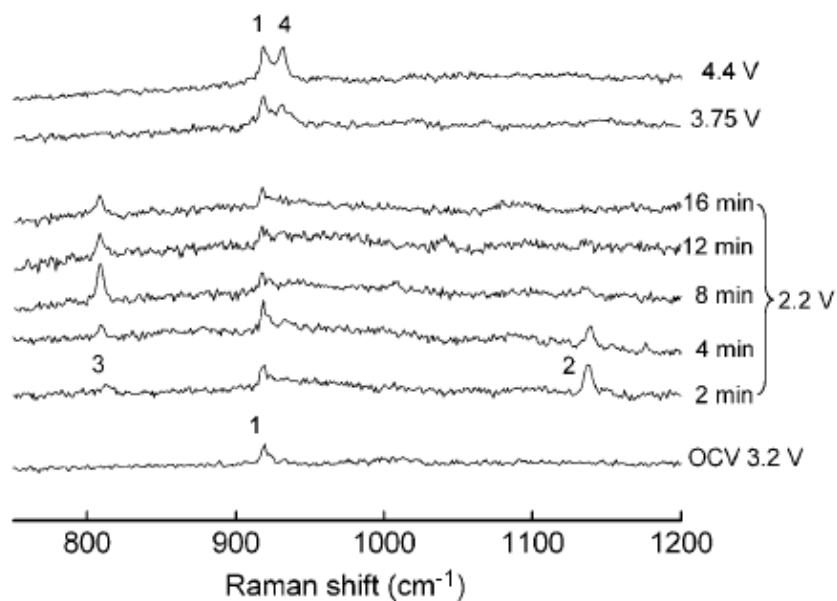


Рисунок 1.7. Спектр КР реакций восстановления кислорода и окисления продуктов в насыщенном кислородом растворе 0.1 M LiClO₄-CH₃CN. 1 – связь C-C в CH₃CN, 2 – связь O-O в LiO₂, 3 – связь O-O в Li₂O₂, 4 – связь Cl-O в ClO₄⁻ [22].

1.3.3. Побочные химические реакции продуктов восстановления кислорода с растворителями

Надпероксид-ион является сильным нуклеофилом, в связи с чем он способен химически взаимодействовать с молекулами растворителя. Было показано, что образование O₂⁻ в пропиленкарбонате сопровождается образованием алкилкарбонатов лития. Предложен механизм реакции, который показан на Рисунок 1.8 [47, 48].

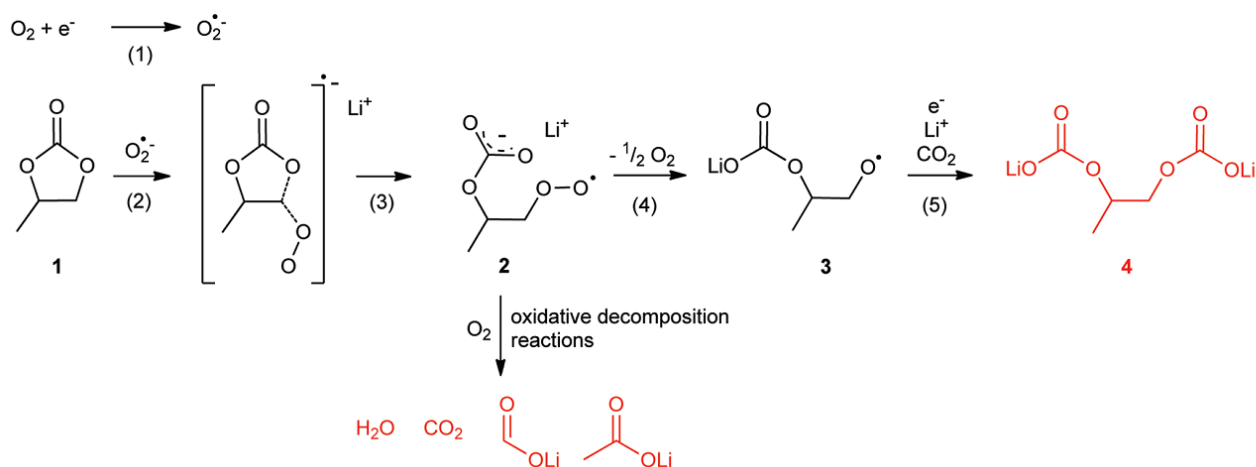


Рисунок 1.8. Механизм взаимодействия пропиленкарбоната с надпероксид-ионом в присутствии Li⁺ [47].

В более поздних работах исследовали целый ряд неводных растворителей на предмет стабильности в условиях разряда литий-кислородной ячейки. Были изучены эфирные, сульфоксидные, нитрильные растворители, а также некоторые ионные жидкости. Анализ электродов методами ИК- и ЯМР-спектроскопии показал, что и линейные, и циклические простые эфиры подвергаются разложению с образованием карбонатов и алкилкарбонатов лития [49]. В то же время было обнаружено, что ионные жидкости на основе имидазола оказались нестабильны к надпероксид аниону, а на основе пирролидона и пиперидина - стабильны [50].

В нескольких работах напрямую была изучена реакция растворителя с надпероксид-ионом, источником которого был растворенный KO_2 . Было показано, что ДМСО и некоторые ионные жидкости стабильны к воздействию такого рода, по крайней мере в течение короткого периода времени [51]. В то же время в работе [52] среди продуктов разряда в ДМСО на углеродных электродах были обнаружены небольшие количества соединений LiOH , Li_2SO_3 , Li_2SO_4 , и диметилсульфона, что указывает на возможное разложение ДМСО. Диметилсульфон также был обнаружен при длительной обработке ДМСО надпероксидом калия [53].

С целью поиска стабильного к надпероксиду-иону растворителя были проведены расчеты методом ТФП [54, 55]. Было показано, что наибольшей стабильностью должны обладать нитрильные и амидные растворители, при этом сложные эфиры атакуются по связи О-алкил.

Не менее важен и химический состав используемой соли лития. Использование фторсодержащих солей лития, таких как LiPF_6 , LiBF_4 , LiTFSI приводит к образованию LiF [56, 57]. LiBOV (бис(оксалато)борат лития) взаимодействует с продуктами разряда с образованием оксалата лития. При этом LiClO_4 оказывается относительно стабильным [58].

1.3.4. Материалы катодов и их реакционная способность по отношению к продуктам восстановления кислорода

К материалу положительного электрода ЛВА предъявляются следующие требования:

- Небольшой удельный вес необходим для снижения массы положительного электрода и достижения большей удельной энергии на практике.
- Развитая система пор необходима для «хранения» продуктов реакции кислорода с литием, а также для обеспечения большей плотности тока.
- Высокий уровень электрической проводимости требуется для обеспечения протекания электрохимических реакций на положительном электроде с минимальными омическими потерями.

Данным требованиям лучше всего удовлетворяют различные углеродные материалы [7, 9, 15, 17, 59]. Также существуют разработки, в которых в качестве положительного электрода

используются пористые металлы [60], оксиды и карбиды переходных металлов [61-65], тем не менее вследствие большого удельного веса их рассматривают больше как модельные материалы для исследования процессов, протекающих в ЛВА.

1.3.4.1. Углеродные материалы для положительных электродов

Положительный электрод ЛВА в общем случае включает в себя проводящий углеродный материал с высокой площадью поверхности, полимер, выступающий в роли связки, и катализатор реакций восстановления кислорода.

Положительные электроды на основе углеродных материалов с различной пористостью, но похожей морфологией, демонстрируют различные значения ёмкости (Рисунок 1.9) [7]. Так, например, положительные электроды на основе ацетиленовой сажи Super P показывают лучшие ёмкости, при этом удельная площадь поверхности Super P составляет всего 60 м²/г. Активированные угли (например, Supra 30), обладают гораздо большей площадью поверхности (до 1700 м²/г), однако положительные электроды на их основе демонстрируют в десятки раз меньшую ёмкость. Подобные результаты свидетельствуют о том, что ёмкость не определяется напрямую площадью поверхности, и, судя по всему, зависит от структуры пор и, возможно, химии поверхности углерода. Большинство электролитов, использующихся в ЛВА, не могут смачивать нанопоры, что приводит к уменьшению количества центров реакции и «полезная» площадь поверхности резко сокращается.

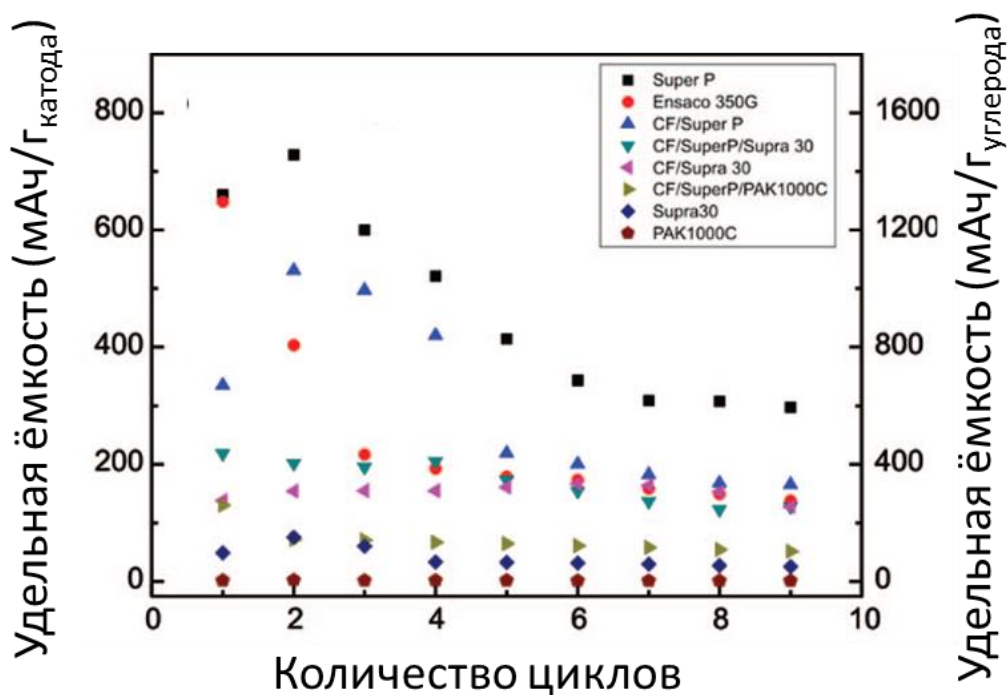


Рисунок 1.9. Зависимость удельной ёмкости углеродного катода (50 мас.% углерода + 40 мас.% PVDF + 10 мас.% MnO₂) от числа циклов [7]

В качестве катализаторов образования пероксида лития используют благородные металлы: Au [12, 21], Pt [66], Pd [67], а также оксиды металлов: α -MnO₂ [62], Fe₂O₃ [63], Co₃O₄ [64, 65] и перовскиты [68-70].

Материал электрода существенно влияет на кинетику реакций восстановления кислорода в присутствии Li⁺. На Рисунке 1.10, а представлены ЦВА для различных металлов, полученные с помощью вращающегося дискового электрода [45]. Активность по отношению к восстановлению кислорода убывает в ряду Pd>Pt>Ru>Au>C (стеклоуглерод).

Тем не менее при глубоком разряде ЛВА металлические катализаторы не приводят к заметному улучшению характеристик (в первую очередь, напряжения). На Рисунке 1.10, б представлены разрядные характеристики для положительных электродов на основе аморфного углерода без катализаторов и с катализаторами Pd, Pt, Ru, Au [45]. При длительном разряде (приблизительно 500 мАч/г) разрядные напряжения для всех электродов сходятся, поскольку при определённой толщине слоя продуктов реакции, вновь образующиеся продукты реакции растут уже не на поверхности катализатора, вследствие чего эффективность катализаторов сводится к нулю.

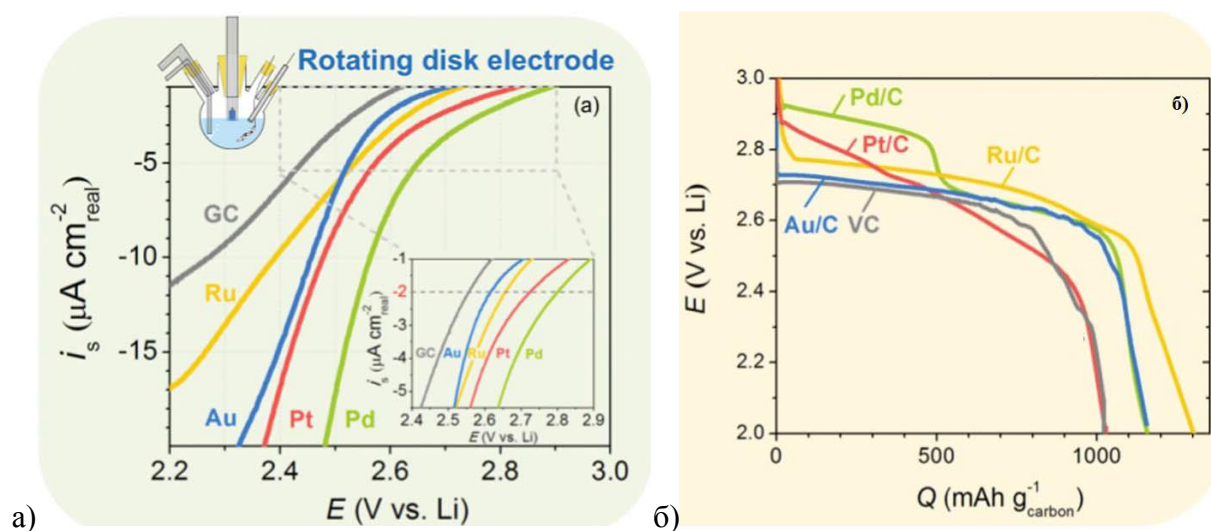


Рисунок 1.10 а) ЦВА на стеклокерамическом, палладиевом, рутениевом и золотом электродах, полученные на 0.1 М LiClO₄ в ДМЭ при скорости вращения 100 об/мин и скорости развёртки 20 мВ/с. б) Разрядная характеристика положительных электродов на основе ацетиленовой сажи Vulcan (VC), композитных материалов Pt/C, Pd/C, Ru/C, Au/C, полученные на 0.1 М LiClO₄ в ДМЭ при плотности тока 100 мА/Гуглерода [45]

Следует отметить, что использование различных катализаторов в виде добавок резко повышает массу положительного электрода, и, хотя зачастую авторы работ указывают ёмкость в пересчёте на массу углерода, общая масса положительного электрода может сильно возрастать (до 40 масс.%).

Вместе с тем, углеродная поверхность, содержащая различные дефекты и функциональные группы, сама по себе может выступать катализатором реакции образования пероксида лития. В частности, восстановленный оксид графита (ВОГ) содержит большое количество дефектов, например, 5-ти и 7-ми членных колец, которые могут выступать в роли активных центров образования пероксида лития [71]. На Рисунке 1.11 представлены разрядные характеристики ЛВА с положительным электродом на основе ВОГ, ацетиленовой сажи (АС) и АС с 20 масс.% Pt. Потенциал положительного электрода относительно Li/Li^+ составил 3.0, 2.78, и 3.05 В для ВОГ, ацетиленовой сажи (АС) и АС с 20 масс.% Pt, соответственно, что указывает на высокую каталитическую способность ВОГ.

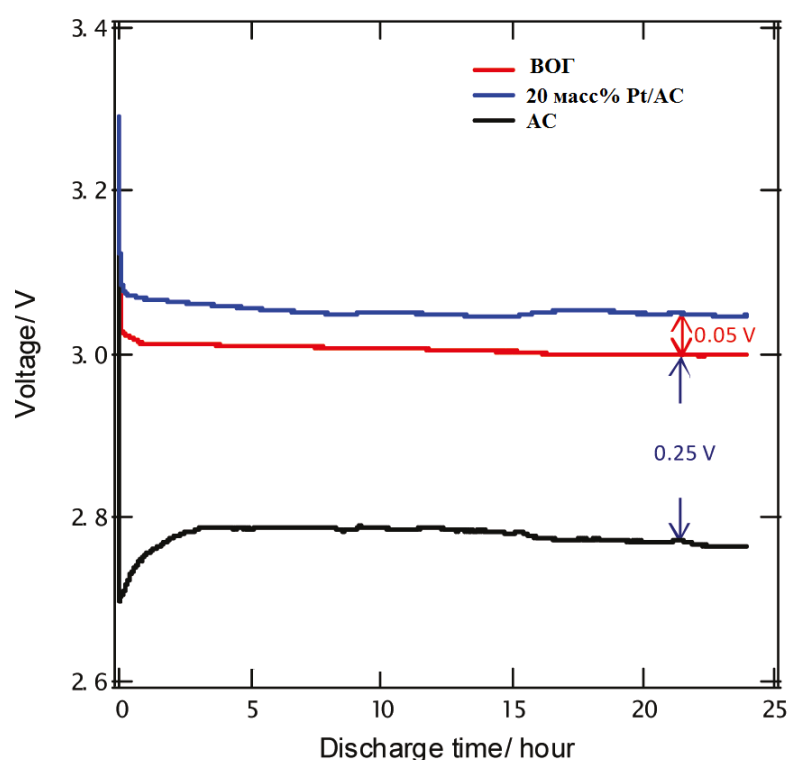


Рисунок 1.11. Разрядные характеристики ЛВА с положительным электродом на основе ВОГ, ацетиленовой сажи (АС) и АС с 20 масс.% Pt. Плотность тока 0.5 mA/cm^2 [71]

Было сделано предположение, что разницу в каталитической активности углеродных материалов можно объяснить разнообразием структур их поверхности, которая может содержать различные типы дефекты. Наиболее типичные из них - это 5-8-5- (бивакансии) и 5-7-7-5- дефекты (дефекты Стоуна-Уэльса), а также границы типа “кресло” и “зигзаг”.

Расчеты методом ТФП предсказывают, что при обычных условиях вакансии и дефекты наиболее вероятно должны быть окисленными, образуя эпоксидные, карбонильные и лактонные функциональные группы [72]. В одной из работ оценивали энергию взаимодействия кластеров

Li_2O_2 различного размера с графеном, насыщенным 5-8-5-дефектами. Было показано, что энергия взаимодействия мономера Li_2O_2 со слоем идеального графена оказывается наименьшей по сравнению со слоем, содержащим только 5-8-5-дефекты, и 5-8-5-дефекты вместе с ассоциированными карбоксильными группами. Увеличение размера кластера также приводит к увеличению энергии взаимодействия [73].

В работе [72] был смоделирован процесс восстановления кислорода в присутствии лития на различных углеродных структурах, в том числе содержащих кислородные группировки. В качестве модельных были выбраны типичные структурные фрагменты, присутствующие на поверхности углерода: идеальный графеновый слой, край слоя типа “кресло” и 5-8-5-дефект. При расчетах были сделаны предположения, что электролит не участвует в реакциях, а перенос электрона сопровождается одновременным присоединением Li^+ . Было показано, что на идеальной плоскости адсорбция LiO_2 и Li_2O_2 оказывается более энергетически выгодной, если происходит через ион лития: энергии адсорбции равны соответственно -0.29 и -0.35 эВ, по отношению к энергии атома лития в объеме металлической фазы. При этом энергетический барьер десорбции достаточно низок, что указывает на высокую подвижность частиц LiO_2 и их способность переходить в другую фазу, в том числе и в раствор. По сравнению с идеальным графитом, кислородные группы заметно лучше стабилизируют LiO_2 . Результаты расчетов энергии переноса второго указывают на то, что электрохимическое восстановление LiO_2 до Li_2O_2 имеет слабый экзотермичный эффект, если протекает на эпокси-группе (-0.04 эВ), однако на CO_x -группах уже сильно эндотермично. Это связано с тем, что единственная CO_x -группа не способна эффективно стабилизировать частицу после присоединения второго иона лития. Однако, при наличии на поверхности достаточного количества кислородных групп, Li_2O_2 может быть стабилизирован двумя соседними группами.

В некоторых работах было обнаружено, что независимо от природы используемого растворителя и его стабильности к надпероксид-иону, среди продуктов разряда на углеродных электродах присутствует Li_2CO_3 [13]. В связи с этим было высказано предположение, что Li_2CO_3 может образовываться не только в результате разложения электролита, но и при взаимодействии с углеродным электродом. Для изучения причин образования карбонатов ячейки с изотопно чистыми (99% ^{13}C) рабочими электродами были исследованы методом ДЭМС [13]. В процессе заряда ячейки при потенциале 4-4.5 В наблюдали выделение как $^{12}\text{CO}_2$, так и $^{13}\text{CO}_2$ (Рисунок 1.12) примерно в одинаковом соотношении, что указывает на взаимодействие углеродного электрода с продуктами разряда.

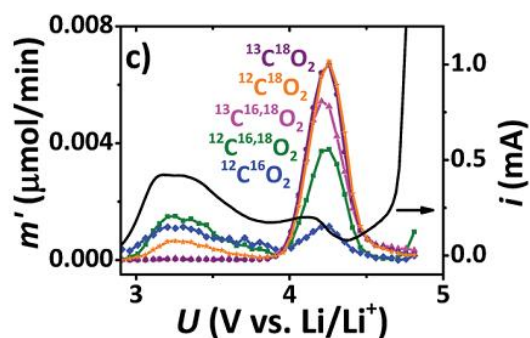


Рисунок 1.12. Масс-спектры газов, выделяющихся в ходе анодного полуцикла в литий-кислородной ячейке с изотопно чистым электродом из углерода C^{13} и электролитом на основе ДМЭ [13].

Образование побочного продукта – карбоната лития – является крайне нежелательным процессом, поскольку приводит к резкому уменьшению ёмкости ЛВА с углеродным положительным электродом. Уменьшение ёмкости при этом связано с двумя факторами. Во-первых, карбонат лития пассивирует углеродную поверхность. Во-вторых, он образуется из материала электрода и при разряде разлагается. Таким образом материал электрода тратится. На Рисунке 1.13 представлена эволюция морфологии карбоната лития в процессе циклирования положительного электрода на основе УНТ [74]. Частицы карбоната лития образуются на первых циклах; при последующих циклах они агрегируют, закрывая свободную поверхность углеродной матрицы.

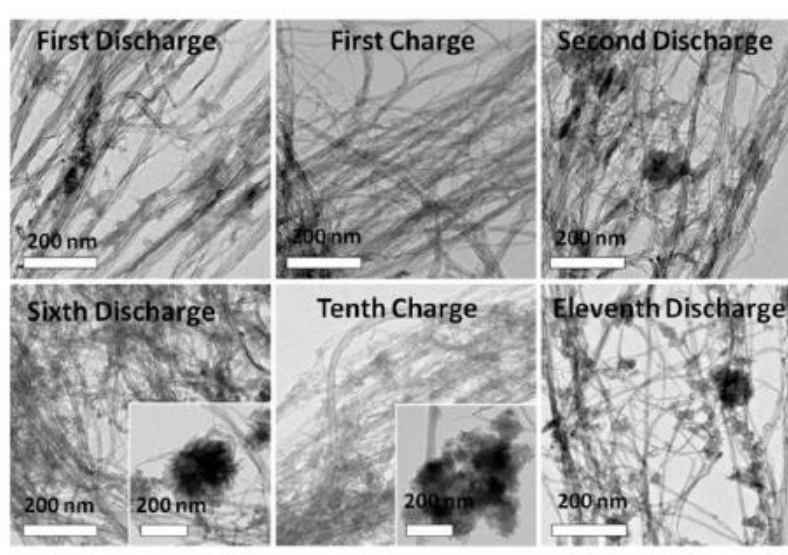


Рисунок 1.13. ПЭМ микрофотографии положительных электродов на основе УНТ после указанного числа циклов разряда. Агрегаты на фотографии состоят из карбоната лития [74].

Исследование положительных электродов на основе УНТ методом NEXAFS показало, что при глубоком разряде (2000 и 4700 мАч/г_{углерода}) на поверхность УНТ покрыта пероксидом лития без каких-либо значительных признаков карбоната, а в процессе дальнейшего циклирования электродов при низком глубине разряда (1000 мАч/г_{углерода}) наблюдается большое количество карбоната лития. Данные результаты указывают на то, что карбонат лития формируется на первых этапах разряда. Авторы предполагают, что причиной образования карбонатов является химическая реакция углерода с пероксидом лития; в процессе циклирования карбонат лития полностью покрывается пероксидом лития (Рисунок 1.14) [74].

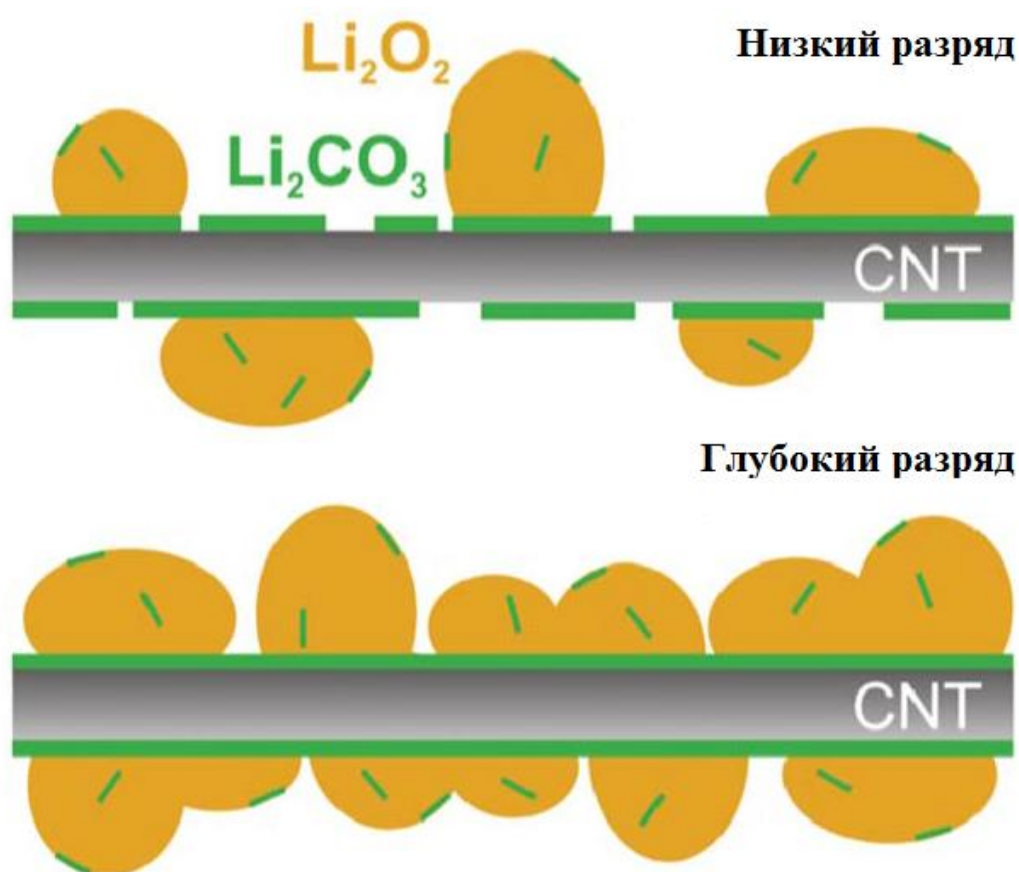


Рисунок 1.14. Механизм образования карбоната лития [74].

Ещё одно негативное последствие образования карбоната лития— повышение напряжения (и соответственно, снижение выхода по энергии ЛВА), необходимого для разложения продуктов реакции вследствие того, что Li_2CO_3 является диэлектриком [74]. Окисление продуктов реакции после нескольких циклов функционирования ЛВА возможно только при потенциалах выше 4 В (отн. Li/Li^+) (Рисунок 1.15).

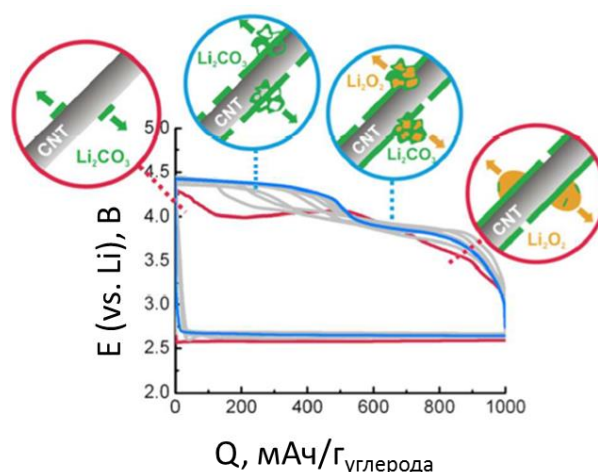


Рисунок 1.15. Разрядно-зарядные характеристики ЛВА с положительным электродом на основе УНТ [74]

Используя простую электрохимическую модель для рассмотрения системы карбоната лития на границе пероксид лития-электролит, можно показать, что при толщине карбоната лития всего в один монослой зарядный потенциал повышается до более чем 4 В (отн. Li/Li^+), что может вызвать уже указанные проблемы с разложением электролита [13]. Модель хорошо согласуется с экспериментом (Рисунок 1.16).

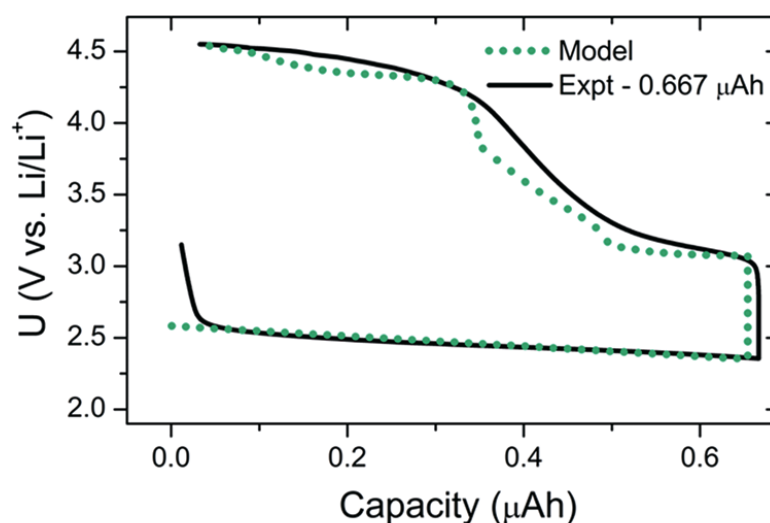


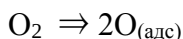
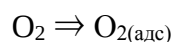
Рисунок 1.16. Разрядно-зарядные характеристики для теоретического (пунктирная линия) и реального (сплошная линия) ЛВА с положительным электродом на основе стеклоуглерода. Ток разряда 10 мкА, ток заряда 5 мкА [13]

Следует отметить, что в обеих работах [13, 74] авторы считают основной причиной образования карбоната лития реакцию пероксида лития с углеродом. Это ставит под сомнение

возможность дальнейшего развития перезаряжаемых ЛВА с апротонными электролитами, т.к. образующийся конечный продукт разряда Li_2O_2 оказывается нестабильным в контакте с наиболее перспективным электродным материалом. Однако есть основания полагать, что не конечный продукт реакции, а надпероксид-анион радикал, являющийся интермедиатом, является существенно более активным окислителем, приводящим в конечном итоге к образованию карбонатов. Известно [75], что надпероксид-аниона может атаковать арены и олефины с активированными активированными двойными связями, приводя в конечном итоге к образованию лактонов и карбонатов.

1.3.4.2. Положительные электроды на основе пористых металлов

Большой интерес представляет изучение восстановления кислорода на потенциальных каталитических материалах. Известно, что традиционными катализаторами восстановления кислорода являются благородные металлы. Их каталитическая активность обусловлена способностью хемосорбировать молекулярный кислород, что приводит к снижению энергетического барьера для переноса электрона с поверхности металла на разрыхляющую π^* -орбиталь молекулы кислорода. В зависимости от природы металла и структуры его поверхности адсорбция O_2 может сохранять связь О-О, либо приводить к ее разрыву [76]:



В присутствии ионов Li^+ восстановление кислорода на поверхности различных металлов тоже может протекать по ассоциативному или диссоциативному механизму (Рисунок 1.17). Это зависит от величины энергии адсорбции кислорода на поверхности металла.

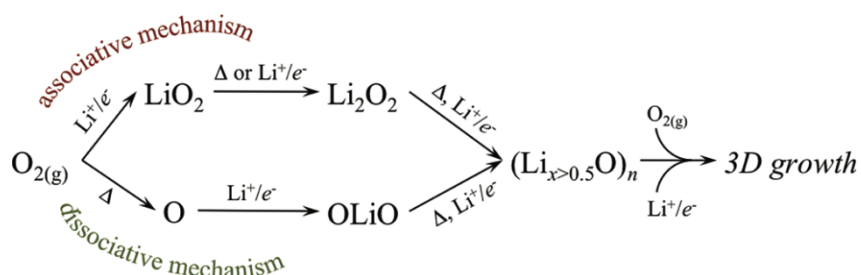


Рисунок 1.17. Механизмы образования продуктов разряда на поверхности металлических электродов в литий-кислородной электрохимической системе [77].

Различие в механизме будет отражаться на значении равновесного потенциала процесса восстановления, зависимость которого от энергии адсорбции, по данным расчетов, имеет вулканообразную форму [77]. Это было установлено в результате экспериментов с вращающимся дисковым электродом в Li^+ -содержащих электролитах [45] (Рисунок 1.18). Такая зависимость

объясняется следующим образом. На металлах, для которых энергетический барьер для диссоциации молекулы кислорода выше (Au и Ag), протекание процесса по ассоциативному механизму более вероятно. Однако при этом кислород оказывается недостаточно активированным, и восстановление протекает при больших перенапряжениях. В случае Ir и Ru происходит диссоциация адсорбированных молекул кислорода, при этом связь между кислородом и поверхностью металла настолько прочная, что затрудняет образование соединений с литием в результате электрохимического восстановления. Таким образом, оптимальных характеристик следует ожидать при использовании в качестве электродных материалов Pt и Pd.

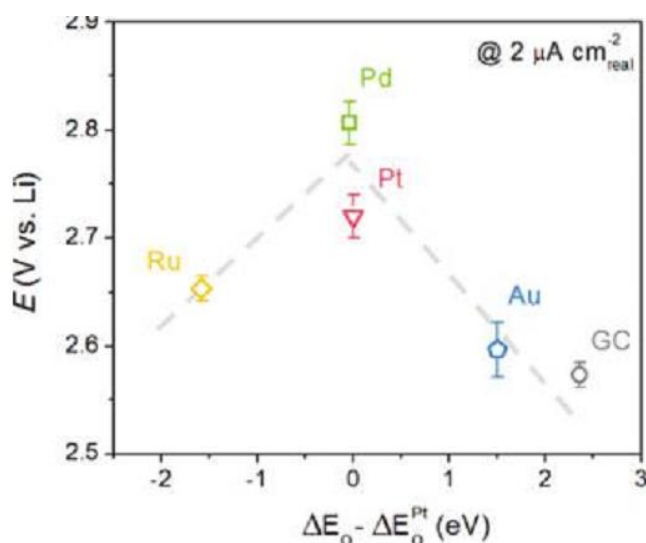


Рисунок 1.18. Зависимость потенциалов восстановления кислорода при 2 мкА/см² от энергии адсорбции кислорода на различных металлах [45].

С практической точки зрения наибольший интерес представляют пористые металлы, например пористое золото [78], микрофотографии которого представлены на Рисунке 1.19, получаемое вытравлением серебра из сплава Ag/Au концентрированной азотной кислотой.

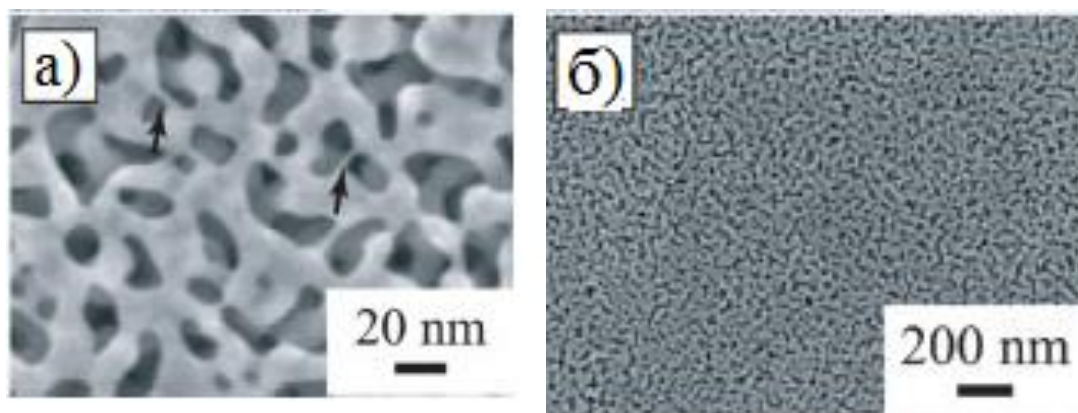


Рисунок 1.19. Микрофотографии пористого золота. Стрелочками указаны тончайшие перемычки между порами [78]

Несмотря на очевидный недостаток подобных материалов – высокая плотность – пористое золото не подвержено деградации в процессе циклирования и имеет высокую стабильность при работе в качестве положительных электродов ЛВА. Так, например, для электрода на основе нанопористого золота удельная емкость после 100 циклов сохраняется на 95%. (Рисунок 1.20) [60].

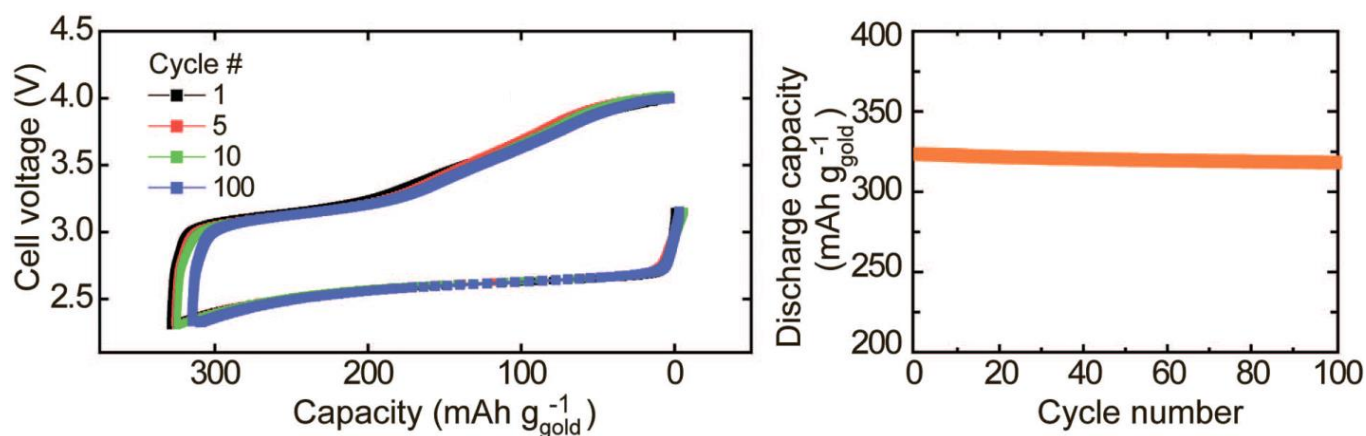


Рисунок 1.20. Зарядно-разрядные характеристики (слева) и падение ёмкости с числом циклов (справа) ЛВА на основе нанопористого золотого положительного электрода. ВЭ и СЭ – литий, электролит – 0.1 M LiClO₄ в ДМСО, сепаратор на основе стекловолокна [60]

При использовании положительного электрода из пористого золота и диметилсульфоксида (ДМСО) в качестве электролита, происходит образование преимущественно Li₂O₂ (>99%). Постепенное падение ёмкости в данном случае может быть связано с необратимым разложением электролита, приводящем к образованию Li₂CO₃ и HCO₂Li. Тем не менее из-за высокой плотности золота удельная электрохимическая ёмкость подобных ЛВА в расчете на 1 грамм активного материала оказывается лишь немного выше, чем ёмкость современных ЛИА. Вместе с высокой ценой золота это делает описанный материал скорее модельным для исследования протекающих электрохимических реакций.

1.4. Структура и свойства пероксида лития

Пероксид лития кристаллизуется в гексагональной сингонии с пространственной группой P6₃/mmc. Структура пероксида лития (Рисунок 1.21, а) была предложена Фёпплем [79] в 1957 году на основе данных рентгеноструктурного анализа, и была подтверждена теоретическими расчетами и бирезонансным неупругим рассеянием рентгеновских лучей [80]. Равновесная форма кристалла, предсказанная по теореме Вульфа, представлена на Рисунке 1.21, б[81]. Обе низкоэнергетичные грани (0001) и (1-100) являются полярными поверхностями и обогащены по кислороду.

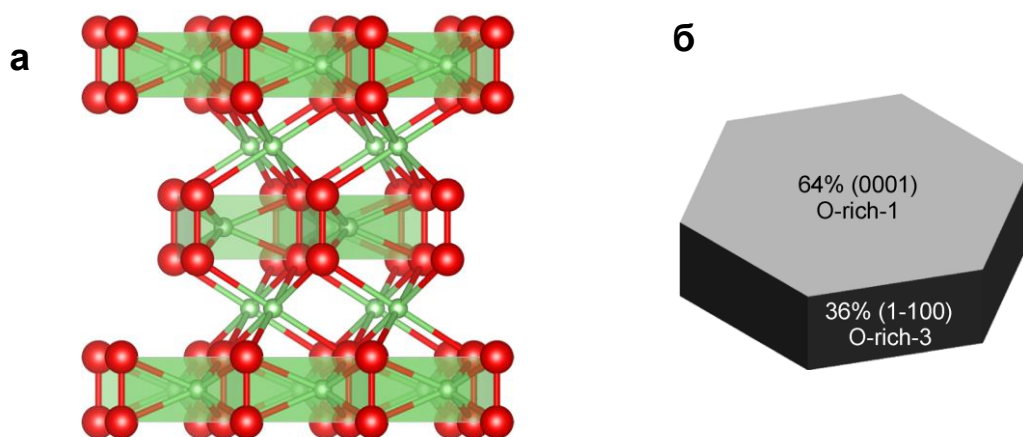


Рисунок 1.21. (а) структура Li_2O_2 [82]; (б) равновесная огранка кристалла, предсказанная по диаграмме Вульфа [81].

Согласно расчетам, что объемная фаза Li_2O_2 - изолятор с шириной запрещенной зоны 4.91 эВ [46]. Энергия образования вакансии лития в объеме кристалла пероксида составляет 2.85 эВ. Это означает, что равновесные вакансии лития в объеме могут возникнуть при потенциале 2.85 В, то есть во время заряда ЛВА всегда есть движущие силы для образования вакансии. Такие дефекты очень подвижны в кристалле – энергия активации для диффузии вакансии вдоль 100 плоскостей составляет, согласно расчетам, всего 0.35 эВ.

С помощью спектроскопии БТСРСП было показано, что поверхность электрохимически образованного кристалла пероксида лития имеет структурные дефекты [12]. Обогащение поверхности по кислороду приводит к появлению на ней надпероксид-анионов было показано с помощью спектроскопии КР и магнитных измерений [83]. Электроны, локализованные на атомах кислорода рядом с обогащенными кислородом гранями, по энергии находятся в зоне проводимости. Это придает поверхности Li_2O_2 свойства вырожденного полупроводника, а, значит, относительно высокую электронную проводимость [81].

В работе [84] была предпринята попытка экспериментально оценить электрическое сопротивление Li_2O_2 , образующегося электрохимически. В ходе эксперимента пероксид лития постепенно осаждался слоями меньше 1 нм на поверхность дискового стеклоуглеродного электрода (толщина слоя рассчитывалась из величины протекшего заряда). После каждого импульса разряда были получены годографы импеданса для окислительно-восстановительной реакции для пары ферроцен (Fc)/ ион ферроценния (Fc^+). Было установлено, что слой пероксида лития толщиной в 4 нм блокирует процесс передачи электрона.

С помощью твердотельного ядерного магнитного резонанса было показано, что в микрокристаллический пероксид лития, полученный неэлектрохимическим методом, обладает очень низкой общей ионной проводимостью, которая увеличивается на порядок до 1.1×10^{-10}

См/см при комнатной температуре после помола в шаровой мельнице [85]. При этом теоретически предсказано, что ионная проводимость аморфного пероксида на 12 порядков превышает значение для кристаллического, и составляет 2×10^{-7} См/см. Электронная проводимость отличается несущественно и составляет 2×10^{-16} См/см [86].

Электронную проводимость можно улучшить с помощью подбора оптимальной подложки для осаждения Li_2O_2 . В работе [87] с помощью расчетов из первых принципов показано, что на граница раздела $\text{Li}_2\text{O}_2/(110)$ рутил обладает металлической проводимостью, а интерфейс $\text{Li}_2\text{O}_2/(110)$ SnO_2 - обладает полупроводниковыми свойствами - ширина запрещенной зоны составляет 0,2 эВ, что существенно меньше, чем у объемного Li_2O_2 . При этом из-за рассогласования параметров решетки образуется аморфный поверхностный слой и большое количество межзеренных границ, что увеличивает ионную проводимость. Следовательно нанесение тонких пленок оксидов на электродный материал должно понизить перенапряжение перезаряда.

1.5. *In situ* и *operando* методы исследования процессов, протекающих при восстановлении кислорода в электрохимических системах

1.5.1. Дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия

Метод дифференциальной электрохимической масс-спектрометрии (ДЭМС) был описан авторами [88, 89] и представляет собой комплексный подход, позволяющий в ходе электрохимического процесса измерять газообразные и летучие продукты количественно и с высокой чувствительностью. Оборудование для ДЭМС состоит из электрохимической ячейки, мембраны, системы ввода и масс-спектрометра. Продукты, формирующиеся на электроде ячейки в ходе электрохимического процесса, втягиваются через мембрану в ионизирующую систему масс-спектрометра. При этом количество выделившихся продуктов электрохимической реакции пропорционально фарадеевскому току. В зависимости от инструментальной реализации, разрешение метода может достигать значений $\sim 10^{-12}$ моль/с. Таким образом, время сбора ионного сигнала достаточно мало для того, чтобы количественно коррелировать с фарадеевским процессом на электроде ячейки даже при использовании методов циклической вольтамперометрии.

В зависимости от химии исследуемого процесса на электроде можно выделить ДЭМС с использованием инертного газа-носителя, реагирующего/выделяющегося газа, ДЭМС с анализом продуктов, испаряющихся в результате откачки надэлектродного пространства [90], а

также сложную методику, при котором электрохимическая ячейка непосредственно помещена в откачиваемую камеру для проведения *in-situ* измерений с возможностью особой пробоподготовки, анализируемый газ при этом может поступать из системы откачки [22].

Безусловным преимуществом метода является возможность разделения сигналов с электрода и электролита при помощи использования изотопных меток. Основным ограничением метода является невозможность исследования состава твердофазных продуктов химических и электрохимических реакций. Также при анализе нескольких продуктов одновременно может возникнуть сложность в интерпретации получаемых спектров.

1.5.2. Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) – подход, который позволяет усилить сигнал классической реализации спектроскопии КР путем введения на поверхность пробы адсорбирующих наноструктур, обладающих плазмонно-магнитным резонансом. Такими частицами могут выступать наночастицы металла, нанотрубки и другие наноструктуры. Коэффициент усиления сигнала может достигать 10^{10} - 10^{11} , что означает применимость метода для детектирования отдельных молекул или слоёв на поверхности при изучении механизмов твердотельных реакций, в том числе и электрохимических, при использовании *operando* ячеек [91].

К достоинствам метода ГКР можно отнести возможность детектирования малого количества продукта электрохимической или химической реакции. Вместе с тем, существует ряд недостатков этого метода. Во-первых, основным требованием в ГКР является наличие поверхностных плазмонов у подложки или наноструктур, вследствие чего выбор электродных материалов ограничен (Au, Ag, Cu, Pt). Во-вторых, наночастицы или наноструктуры могут влиять на исследуемые электрохимические и химические процессы. Наконец, наночастицы могут агрегировать со временем, приводя тем самым к неконтролируемому изменению интенсивности сигнала.

При изучении механизмов протекания реакции в ЛВА важно наблюдать отдельные стадии реакций и образование промежуточных соединений. Это сложно вследствие малых количеств образующихся веществ. В таких случаях метод гигантского комбинационного рассеяния в совокупности с электрохимическими измерениями может дать информацию о протекании отдельных стадий сложного процесса. Так в работе [47] с помощью описанного метода в комбинации удалось показать отдельные стадии сорбции молекул, образование интермедиатов и продуктов реакции восстановления кислорода.

1.5.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия при давлении, близком к атмосферному

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия – спектроскопический метод, позволяющий определить состав и химическое состояние атомов поверхности. Традиционно РФЭС реализована в условиях высокого вакуума в связи с небольшими длинами пробега электронов в газе.

Для изучения химических и электрохимических процессов, протекающих с участием реагентов в газообразном состоянии используются спектромеры с камерой анализа особой конструкции с системой ввода газа давлением до 10 мбар [92, 93], в отдельных случаях, при использовании графеновых мембран, до 1 атм [94].

Основным преимуществом РФЭС при *operando* исследовании электрохимических реакций является высокая поверхностная чувствительность метода, благодаря которой возможно анализировать состав продуктов и интермедиатов на начальных этапах процесса. С другой стороны, вследствие высокой поверхностной чувствительности исследование интерфейса электрод/жидкий электролит затруднено, вследствие чего используют графеновые мембраны [95] или ячейки с твёрдым электролитом [96, 97].

Применение РФЭС ДБА для изучения электрохимических процессов было описано авторами в работах [96-98]. В частности, авторами [98] исследован высокотемпературный твердотельный оксидный топливный элемент с кислородным ионным проводником и катализатором на основе диоксида церия. В работе [96] описан аналогичный приведенному выше подход, но применительно к Li-O₂ системе. Электрохимическая ячейка с твердым электролитом Li_{4+x}Ti₅O₁₂ | LiPON | Li_xV₂O₅ была доведена до различных потенциалов разомкнутой цепи последовательным пропусканием тока невысокой плотности, при этом были зарегистрированы изменения степени окисления ванадия в восстановленную степень окисления (V⁺³) и образование продуктов реакции, как промежуточного надпероксида, так и основного пероксида лития (Рисунок 1.22).

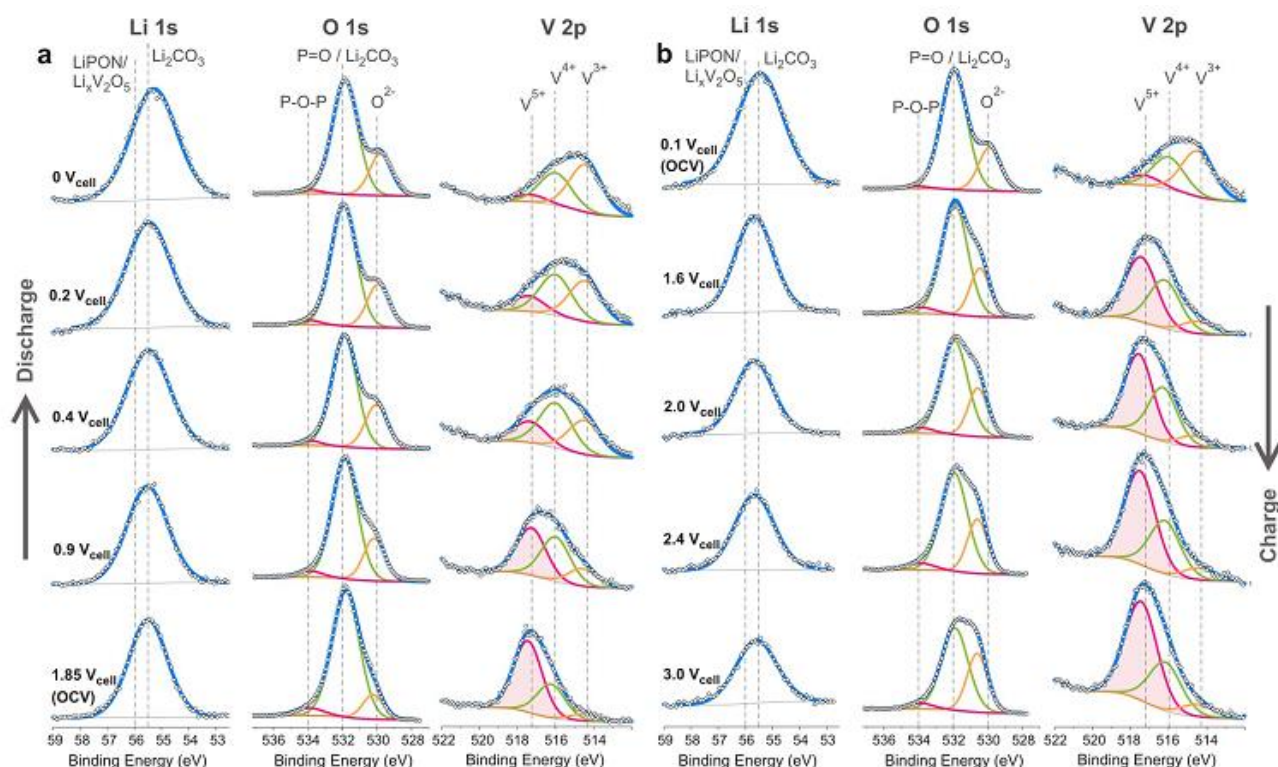


Рисунок 1.22. РФЭС спектры остовных уровней с поверхности катализатора $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ в ячейке $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12} | \text{LiPON} | \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ при различных потенциалах при разряде и заряде ячейки при давлении кислорода 0.5 мбар [96]

1.5.4. Метод электрохимического кварцевого микровзвешивания

Метод электрохимического кварцевого микровзвешивания (Electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM) основан на измерении массы осаждаемых продуктов электрохимической реакции на электроде [99]. Измерение массы проводится с помощью регистрирования изменений в частоте кварцевого резонатора. Дальнейший расчёт массы исходя из изменений частоты проводят на основании уравнения Заурбрея [100]. Для проведения электрохимических измерений кварцевый кристалл покрывают материалом исследуемого электрода, например, золотом [101] или углеродом [99].

К достоинствам метода можно отнести высокую чувствительность (меньше одного МС вещества), а также возможность использовать различные материалы электродов. Недостаток метода заключается в невозможности исследования гомогенных электрохимических процессов в жидкой или газовой фазе, т.к. все полученные продукты должны осаждаться на используемый электрод.

Примером использования EQCM для исследования процессов в ЛВА является работа [100]. В работе было показано, что на катодном ходу ЦВА происходит образование оксида и пероксида лития. При этом параллельно с этими процессами происходит восстановление растворителя (ТРИГЛИМ) (Рисунок 1.23). На анодном ходу ЦВА осуществляется и разложение ранее

сформированного пероксида и оксида лития, и окисление растворителя. Таким образом, EQCM можно использовать для исследования реакционной способности растворителей к продуктам и интермедиатам РВК.

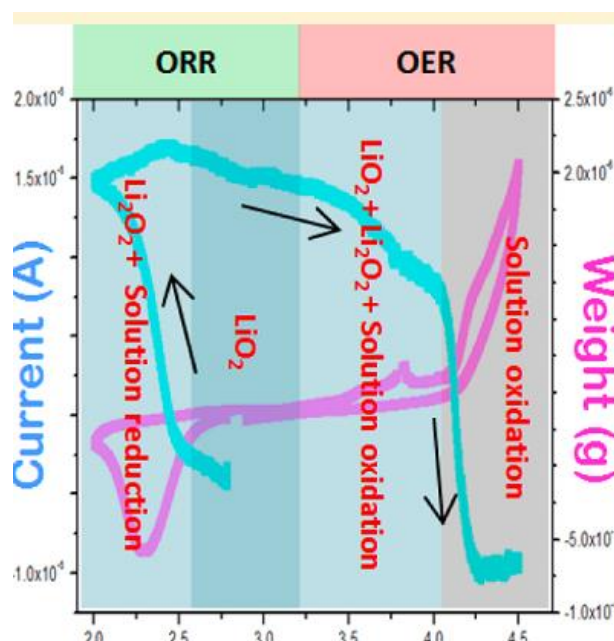


Рисунок 1.23. Изменение массы Pt рабочего электрода в процессе ЦВА в 1М LiTFSI/ТРИГЛИМ[100]

1.5.5. Рентгеновская дифракция

Рентгеновская дифракция традиционно используется для анализа атомной структуры кристаллов. Безусловным достоинством метода для *operando* электрохимических исследований является возможность проводить измерения через толщу жидкого электролита в электрохимической ячейке. К недостаткам метода относится отсутствие чувствительности на различные неупорядоченные структуры, например, кислород-содержащие функциональные группы на углероде или интермедиат РВК – ассоциат надпероксид лития.

Учитывая перечисленные особенности метода, *operando* рентгеновскую дифракцию используют для исследования формирования конечного продукта РВК в ЛВА – пероксида и оксида лития при разряде и его окислении при заряде [102, 103]. Исследование разложения электрохимически (E-Li₂O₂) и химически полученного (C-Li₂O₂) пероксида лития с помощью *operando* рентгеновской дифракции (Рисунок 1.24) показало [103], что окисление E-Li₂O₂ протекает в две стадии. При низких перенапряжениях происходит распад аморфного пероксида, а при высоких кристаллический Li₂O₂ разлагается путем образования промежуточного слоя, обедненного литием, на котором выделяется кислород. Разложение начинается с меньших по размеру частиц. Уточнение структуры методом Ритвельда позволяет говорить о том, что

параметр c немного увеличивается в ходе заряда, что связано с увеличением поверхностной энергии. Для объемного кристаллического Li_2O_2 разложение происходит по одностадийному механизму. При этом обедненный кислородом слой образуется уже при самых малых временах. Размер кристаллитов уменьшается постепенно и одинаково во всех кристаллографических направлениях.

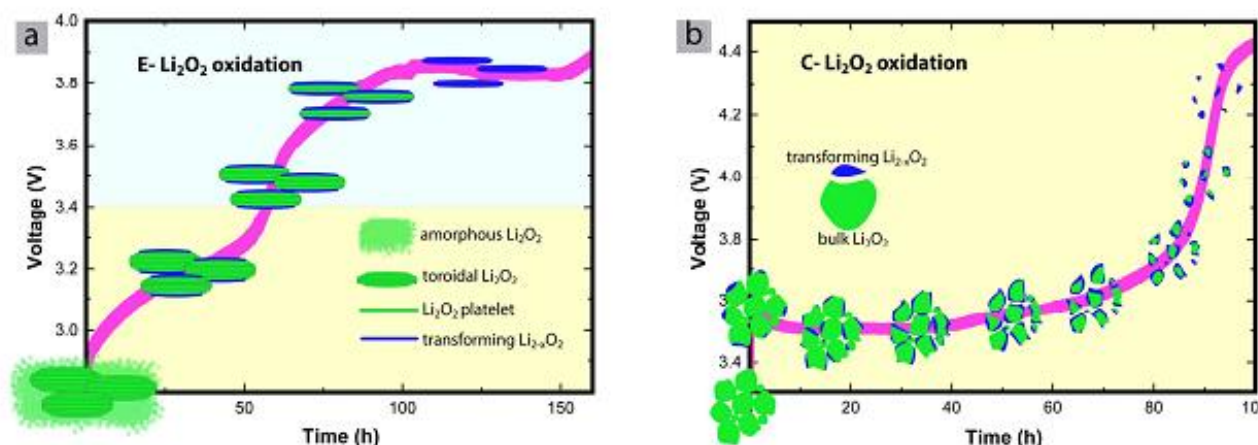


Рисунок 1.24. Схематическая иллюстрация механизма разложения (а) E- Li_2O_2 и (с) C- Li_2O_2 [103].

1.5.6. Растровая и просвечивающая электронная микроскопия

При исследовании электрохимических систем растровая (РЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронная микроскопия используется, в основном, для *ex situ* анализа морфологии продуктов и электродов после проведения электрохимических процессов. Тем не менее, существуют и примеры использования электронной микроскопии для *operando* исследования электрохимических процессов в ЛВА [104]. Исследования РВК методами электронной микроскопии осложняется необходимостью напуска газа в вакуумную систему. Вследствие этого проведение подобных измерений возможно только с электронными пушками и детекторами электронов особых конструкций. В англоязычной литературе такие приборы получили название ESEM (Environmental SEM) и ETEM (Evironmental TEM). Методы электронной микроскопии невозможно использовать для изучения электрохимических ячеек с жидкими электролитами, и поэтому для исследования процессов РВК собирают полностью твердотельные ячейки.

В частности, РЭМ используют для изучения процессов роста продукта РВК на углеродном электроде. Так в работе [104] с помощью РЭМ с напуском газов наблюдали рост и разложение пероксида лития на катоде из углеродной нанотрубки (УНТ). В качестве анода выступал металлический литий, а электролитом служил естественный слой оксида лития на поверхности

металлического лития. На Рисунке 1.3 можно наблюдать частицу в форме диска, размер которой растет в ходе разряда. Для разложения полученной частицы на нее сверху поместили еще одну УНТ. В ходе заряда частица растворялась по краям, что согласуется с теорией высокой проводимости по граням Li_2O_2 .

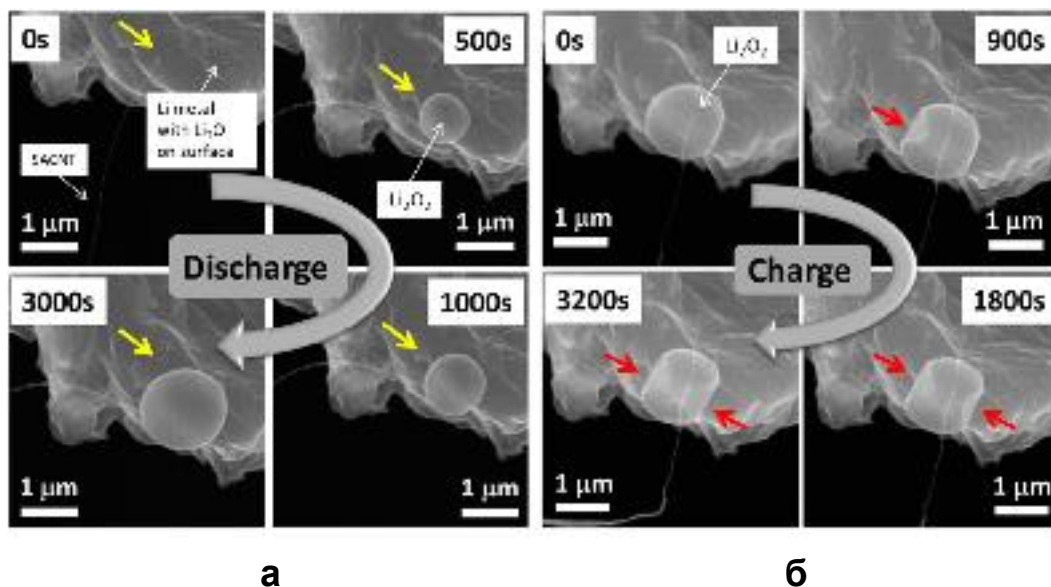


Рисунок 1.25. Разряд и заряд ЛВА. (а) микрофотографии, зарегистрированные на временах 0, 500, 1000, 3000 сек иллюстрируют рост сферической частицы размером до 1.5 мкм. Желтые стрелки указывает на то, что рост происходит на трехфазной границе твердый электролит-УНТ-кислород. (б) микрофотографии, зарегистрированные на временах 0, 900, 1800, 3200 сек иллюстрируют разложение сферической частицы размером до 1.5 мкм. Красные стрелки указывают на то, где происходит разложение [104].

Разложение торроидальных частиц пероксида лития, полученных в ходе разряда электрохимической ячейки с жидким электролитом, наблюдали с помощью ПЭМ [105] (Рисунок 1.25). Разряженный электрод из углеродных нанотрубок высушивали и переносили в колонну микроскопа. В качестве анода была использована нанопроволока из кремния, покрытая твердым электролитом состава LiAlSiO_x , которую приводили в контакт с УНТ. На Рисунке 1.25 представлены микрофотографии частицы до начала заряда, а также в ходе процесса заряда. Видно, что с увеличением времени область, где частица разрушается становится больше, при этом это происходит в месте, где осуществляется непосредственный контакт между частицей и УНТ, а не частицей и кремнием. Опираясь на эти наблюдения, авторы делают предположение о том, что электрохимическое окисление Li_2O_2 лимитируется не ионным, а электронным транспортом.

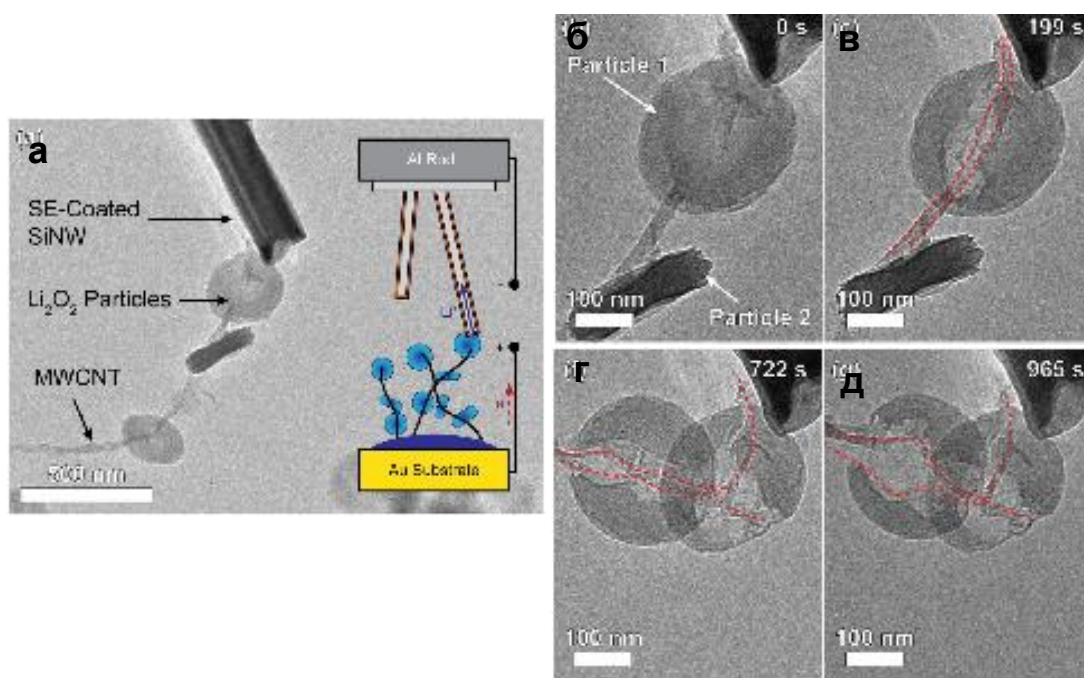


Рисунок 1.26. Окисление частиц Li₂O₂. (а) Схематическая иллюстрация ПЭМ микробатареи и ее общий вид (б) микрофотография двух частиц в контакте с многостенной УНТ (в)-(д) их разложение после приложения напряжения 10 В между кремниевой нанопроволокой и УНТ [73].

1.6. Графен – синтез, структура, легирование

Основной целью диссертации являлось установление причин химической нестабильности углеродных материалов в ходе протекания электрохимического восстановления кислорода. На физически и химические свойства графена огромное влияние оказывают как собственные, так и примесные дефекты в нём [106]. Варьируя концентрацию и тип дефектов в графене, можно управлять шириной его запрещённой зоны, реакционной способностью и проводимостью. Следовательно, для установления механизма деградации графена необходима информация о типе и количестве дефектов в графене. В данном разделе будут рассмотрены типы собственных и примесных дефектов в графене, а также механизм их возникновения и влияния условий синтеза и подложки на их концентрацию.

1.6.1. Структура и синтез графена

Графен – двумерный кристалл, аллотропная модификация углерода, на его примере могут быть рассмотрены электронное строение, физические и химические свойства других sp^2 -углеродных материалов [107]. Графен состоит из атомов углерода, формирующих «сотовую» структуру из

шестиугольников. Элементарная ячейка состоит из двух эквивалентных атомов А и В с векторами трансляций (Рисунок 1.27):

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (1.6)$$

Где $a=1.42 \text{ \AA}$, расстояние между атомами углерода. Первая зона Бриллюэна графена представляет собой правильный гексагон с тремя типами точек высокой симметрии: Γ , K и M . На элементарную ячейку в k -пространве приходится две точки K , обозначенные K и K' (Рисунок 1.27).

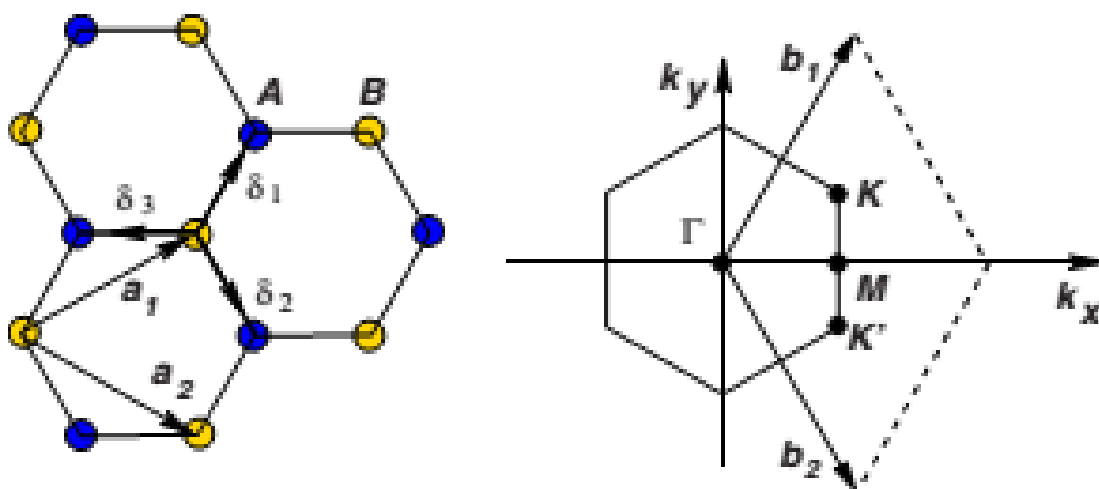


Рисунок 1.27. Решётка графена (справа) и соответствующая ей первая зона Бриллюэна (слева)

Схема электронной структуры графена представлена на Рисунке 1.28. Каждый атом углерода в графене окружен тремя ближайшими соседями и обладает четырьмя валентными электронами, три из которых образуют sp^2 -гибридизованные орбитали, расположенные в одной плоскости под углами 120° и формирующие ковалентные связи с соседними атомами. В графене существует два типа связей – σ и π . σ -связи образованы sp^2 -гибридными орбиталями, а π -связь - перпендикулярной слою $2p_z$ -орбиталью. При этом каждый атом углерода отдаёт в π -зону графена один из четырёх валентных электронов.

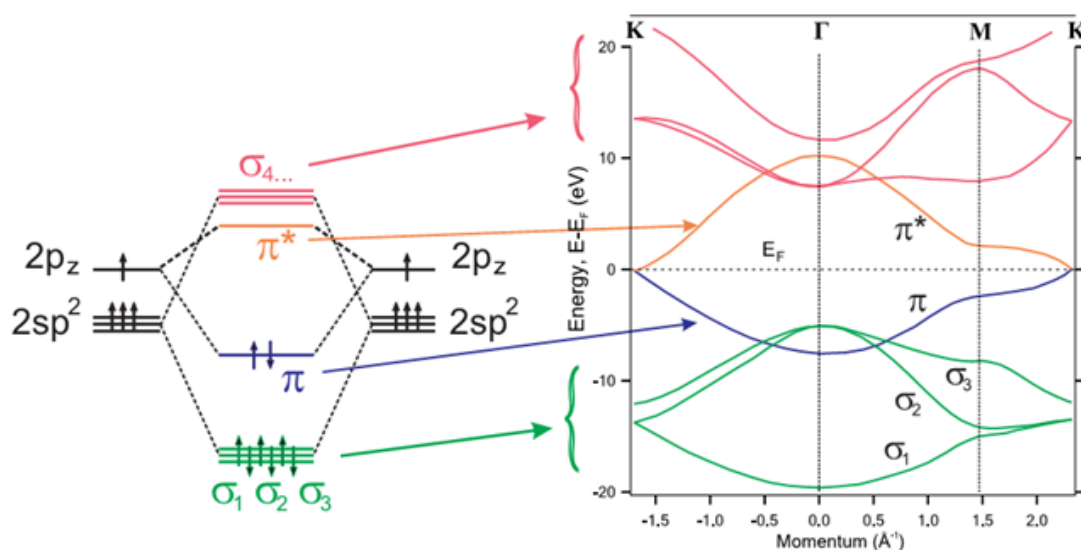


Рисунок 1.28. Рассчитанная электронная структура графена и схема формирования зон из орбиталей двух подрешеток углерода [108, 109]

Существует несколько подходов к получению графена. Первый - *расщепление графита* - состоит в отделении слоёв графена от кристалла графита механическим [110] или химическим [111] способом. Второй метод основан на термическом разложении карбида кремния (SiC) [112]. При температуре свыше 1100 °C происходит диффузия и сублимация атомов кремния, что сопровождается образованием графена на поверхности кристалла SiC. Третий способ - химическое газофазное осаждение (ХГО)- заключается в разложении углеродсодержащих газов на горячей подложке – катализаторе крекинга [113]. Образующийся в результате этого разложения углерод может либо растворяться в подложке и затем сегрегировать на поверхности, образуя графен, либо сразу формировать графен. При этом по завершении роста первого слоя графена дальнейшего роста второго слоя не происходит, поскольку катализатор недоступен [114]. В данной работе был использован ХГО метод, так как он позволяет получать монослойный графен *in situ*. Управлять составом и структурой графена при этом возможно варьируя материал подложки или условия синтеза (состав и давление газа, температура) [115-119].

1.6.2. Собственные и примесные дефекты в графене

1.6.2.1. Типы дефектов в графене

Точечные дефекты

Наиболее простым примером точечного дефекта с сохранением числа атомов является *дефект Стоуна-Уэльса* (Рисунок 1.29). Данный дефект возникает в решётке графена при переходе четырёх шестиугольников в два пятиугольника и два семиугольника при повороте одной С-С

связи на 90° . Энергия образования 55-77 дефекта Стоуна-Уэльса высока и составляет примерно 5 эВ [120]. Такие дефекты возникают при синтезе графена.

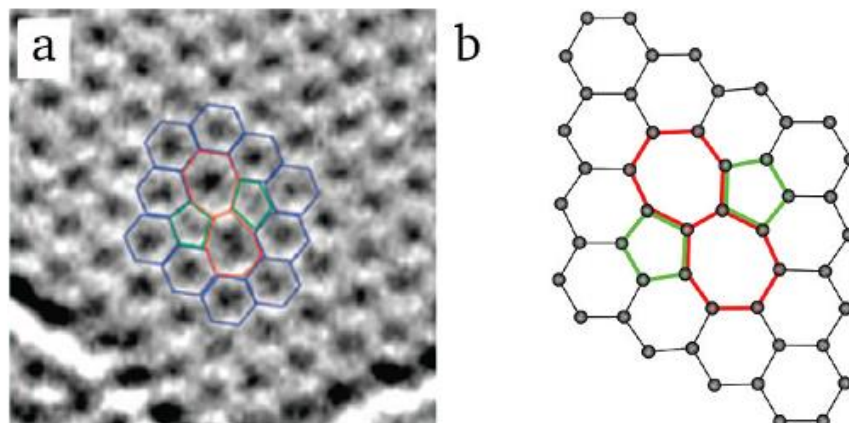


Рисунок 1.29. Дефект Стоуна-Уэльса (55-77) а) ПЭМ изображение [121] б) структурная модель [106]

Удаление атома углерода из решётки графена и образование *одиночной вакансии* приводит к формированию одного пяти- и одного девятичленного кольца (Рисунок 1.30). При этом остаётся одна оборванная связь, на которой локально увеличивается плотность состояний на уровне Ферми, что можно наблюдать на соответствующих СТМ изображениях как характерный выступ (Рисунок 1.30с). Энергия образования одиночной вакансии оказывается довольно высокой, 7.5 эВ [122], но энергия миграции находится на уровне 1.3 эВ [122], а следовательно, одиночные вакансии должны перемещаться в графене уже при 100-200 °С.

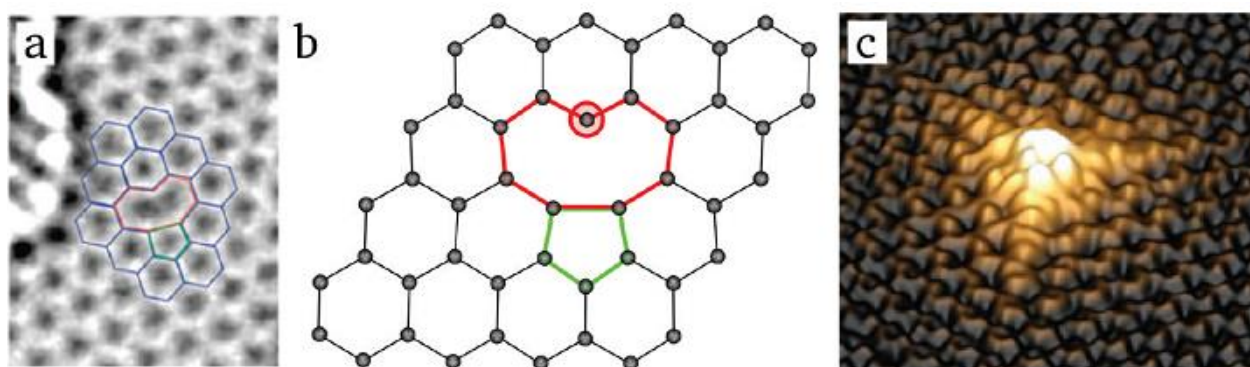


Рисунок 1.30. Одиночная вакансия в графене а) ПЭМ изображение [121] б) структурная модель [106] в) СТМ изображение [123]

Двойные вакансии в графене могут образовываться либо слиянием одиночных вакансий, либо одновременным удалением двух соседних атомов углерода (Рисунок 1.31a,d). Энергия образования двойной вакансии (5-8-5) составляет 8 эВ [122], что близко по своему значению к энергии образования одиночной вакансии. Следовательно, энергия образования двойной

вакансии в перерасчёте на атом углерода составляет всего 4 эВ, а значит, двойные вакансии термодинамически более выгодны, чем одиночные. При повороте одной из связей в двойной вакансии (5-8-5) она может перейти в двойную вакансию (555-777) (Рисунок 1.31b,e). Полная энергия образования двойной вакансии (555-777) на 1 эВ ниже, чем (5-8-5). Энергия миграции двойной вакансии составляет порядка 7 эВ [122], а значит, при температуре ниже 1000 °С двойные вакансии практически не перемещаются.

Удаление из графена более двух атомов углерода приводит к вакансиям гораздо более сложных конфигураций. Вследствие большого числа возможных вариантов, перечисление всех видов тройных, четверных и т.д. вакансий здесь нецелесообразно. Следует отметить, что при формировании дефектов с удалением чётного числа атомов оборванные связи в графене отсутствуют. То есть энергия образования данных дефектов оказывается ниже, чем у дефектов, образованных при удалении нечётного числа атомов.

При удалении из графена большого числа атомов из одной локальной области может образоваться комплекс вакансий с большим числом оборванных связей в графене. Для компенсации оборванных связей весь кристалл графена должен деформироваться. Энергия деформации всего кристалла графена огромна. Вместо этого энергетически более выгодно образование дырки в графене с нескомпенсированными связями. Такие дырки в графене могут быть стабильны при комнатной температуре.

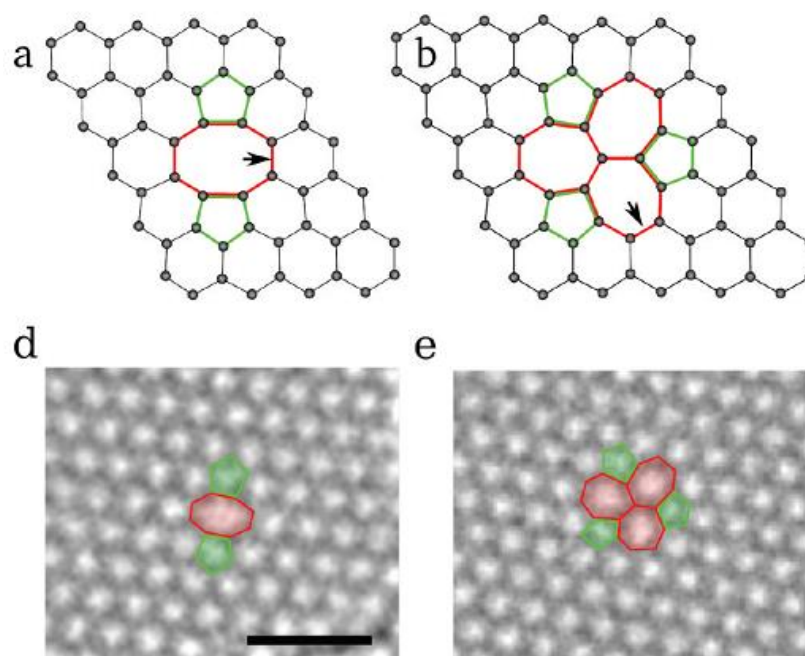


Рисунок 1.31. Двойная вакансия 5-8-5 а), d) и 555-777 b), e) в графене d), e) ПЭМ изображение [121] a), b) структурная модель [106]

Междуузельные атомы углерода в графене не встречаются по той причине, что энергия образования такого дефекта оказывается слишком высокой. Вместо этого характерно образование *адатомов углерода*, наиболее энергетически выгодное расположение которых в «bridge-top» конфигурации (Рисунок 1.32a-e). При этом локально адатом становится связан с решёткой графена, его орбитали sp^3 - гибридизованы. Энергия связи адатома углерода с графеном составляет порядка 1.5-2 эВ [122]. Если два адатома углерода располагаются рядом на поверхности графена, они могут образовать инвертированный дефект Стоуна-Уэльса (7557) (Рисунок 1.33c-f).

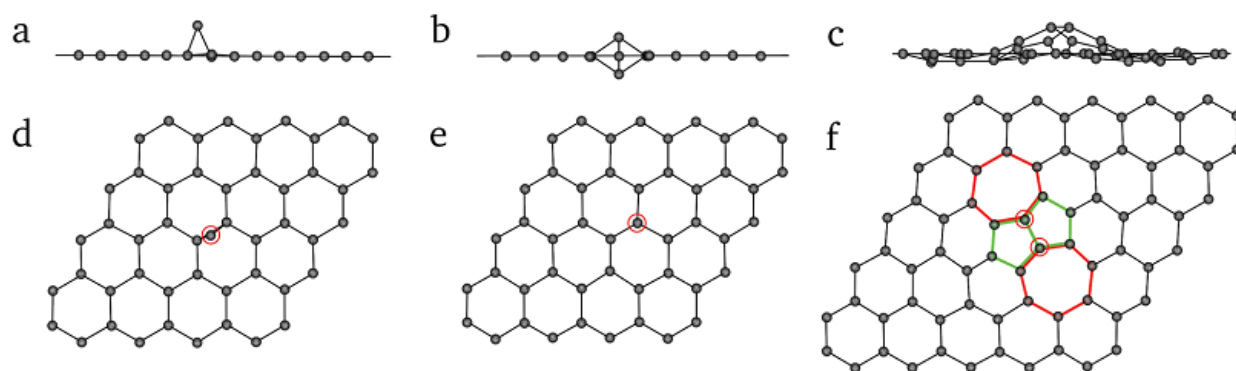


Рисунок 1.34. Структурная модель адатомов углерода а)-е) одиночный адатом в различных конфигурациях; с),f) два одиночных адатома, формирующих инвертированный дефект Стоуна-Уэльса (7557)[106]

Примесные атомы, например, азот или бор, могут замещать атом углерода с образованием или без образования вакансий в графене. Для каждого конкретного типа атомов при этом имеются характерные особенности, которые рассмотрены далее.

Согласно расчётам [124], атомы углерода вблизи различных точечных дефектов в графене должны иметь разную электронную плотность, а следовательно, отличные от основного пика энергии связи в фотоэлектронном спектре уровня C 1s (Рисунок 1.35). Так, при образовании одиночной вакансии, в спектре C 1s должны наблюдаться дополнительные состояния, отстоящие от основного sp^2 пика на энергию от -0.29 до -2.4 эВ. Такой большой отрицательный сдвиг обусловлен наличием оборванной связи на одном из атомов углерода в одиночной вакансии. Образование двойной вакансии приводит к возникновению новых состояний в спектре C 1s, отстоящих от основного пика на энергию от -0.22 до -1.18 эВ, а образование дефекта Стоуна-Уэльса – на энергию от 0.22 до -0.34 эВ. Таким образом, в фотоэлектронном спектре содержится информация о точечных дефектах в графене, а, следовательно, их концентрацию можно оценить из фотоэлектронных спектров высокого разрешения, зарегистрированных на источнике

синхротронного излучения. Количественная оценка концентрации различных видов дефектов затруднена из-за перекрывания пиков, тем не менее можно сравнить структурное совершенство различных образцов.

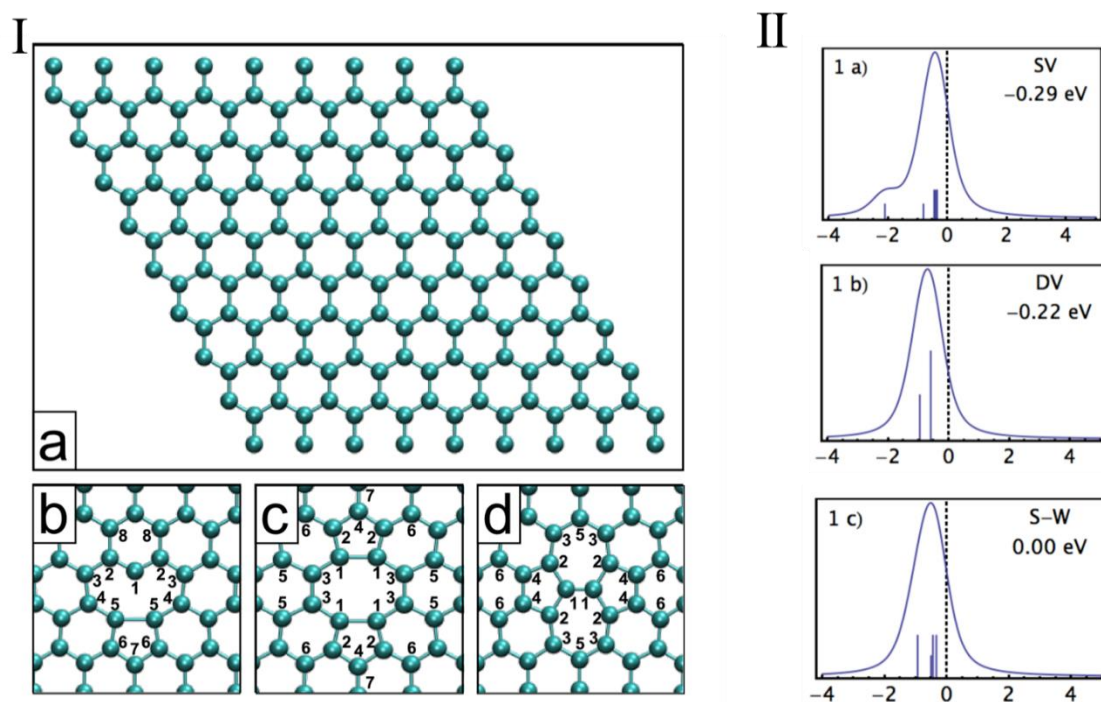


Рисунок 1.35. I Модельные структуры (a-d) исходного графена (a), одиночной вакансии b) двойной вакансии c) и дефекта Стоуна-Уэльса (d) и II соответствующие им фотоэлектронные спектры (a-c) [124]

Протяженные дефекты

Одномерные протяжённые дефекты, как правило, возникают в графене на границе двух доменов различной ориентаций. Подобные протяжённые дефекты могут быть представлены как линейный массив вакансий с оборванными связями (Рисунок 1.36a). Подобный массив может переходить с понижением энергии в одномерный протяжённый дефект, структура которого представлена на Рисунке 1.36b. Одномерные протяжённые дефекты подобного вида часто встречаются при синтезе графена на Ni (111) и будут более подробно рассмотрены ниже.

Одномерные протяжённые дефекты в графене также возникают по границам зёрен подложки с разной ориентацией. Поскольку зародышеобразование происходит практически на каждом зерне поликристаллической подложки, графен, выросший на разных зёрнах, будет обладать разной ориентацией. Примером такого случая является рост графена на медной поликристаллической фольге (см. раздел 1.6.2.2).

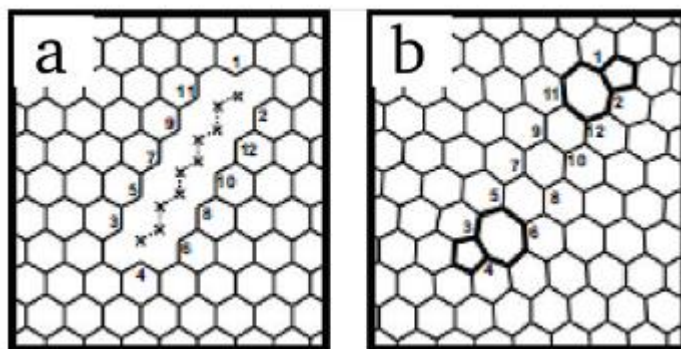


Рисунок 1.36. Схема образования одномерного дефекта из линейного массива вакансий [125]

Графена имеет *краевые дефекты*, которые могут быть терминированы водородом или другими функциональными группами. Наименьшей энергией обладают структуры краев типа «кресло» и «зигзаг» (Рисунок 1.37a,c). Также могут встречаться промежуточные варианты [126]. При удалении атома углерода от края графена может произойти перестройка связей с образованием (677) или (57) дефекта (Рисунок 1.37b,d).

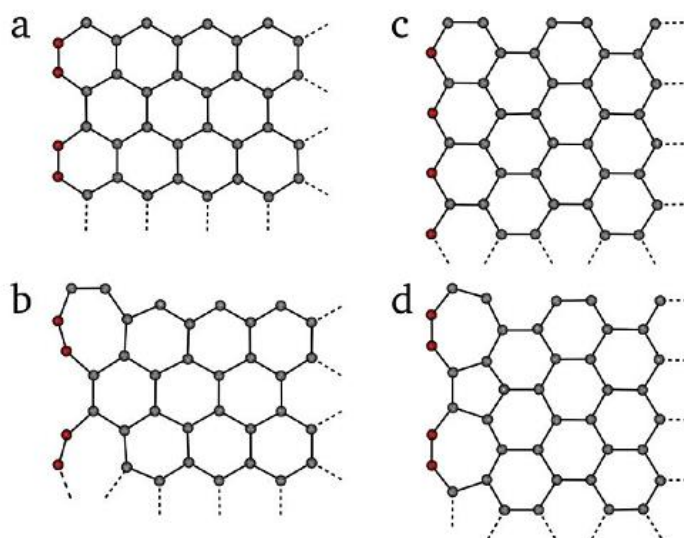


Рисунок 1.37. Модельные структуры краев в графене (a-d) [126] а) кресло b) (677) кресло c) зигзаг d) (57) зигзаг.

1.6.2.2. Собственные дефекты в графене, синтезированном на различных подложках

После описания дефектов в графене перейдём к рассмотрению влияния подложки и условий синтеза на структурное совершенство графена.

Относительно высокая энергия взаимодействия графена с подложкой Ni (111) (-0.15 эВ) и небольшое несоответствие параметров решётки -1.1% - [127] приводят к тому, что графен растёт эпитаксиально и с небольшим с растяжением. Существуют три варианта взаимного

расположения атомов углерода и никеля (Рисунок 1.38a,b). Маленькая разница энергий этих трёх конфигураций - максимум 0.02 эВ - обуславливает практически равновероятное образование зарожышей различных ориентаций при температуре синтеза равной 600 °С. Пример СТМ изображений с различных участков графена, синтезированного на подложке Ni (111), приведён на Рисунке 1.38 c,d. Переход от одного домена к другому может происходить двумя разными путями: без искажения решётки графена на доменных границах и с искажением [117]. Доменные стенки образованы шестичленными кольцами. Для графена на Ni (111) характерно одновременное присутствие двух типов границ (Рисунок 1.39, панель I). На приведённом СТМ изображении видно слева конфигурацию “top-fcc”, справа – другой домен этой же конфигурации. Посередине между ними проходит очень узкий (2 элементарные ячейки) домен конфигурации “top-hcp”. При этом в области перехода между двумя доменами наблюдаются одновременно и вакансии, и 5-8-5 дефекты.

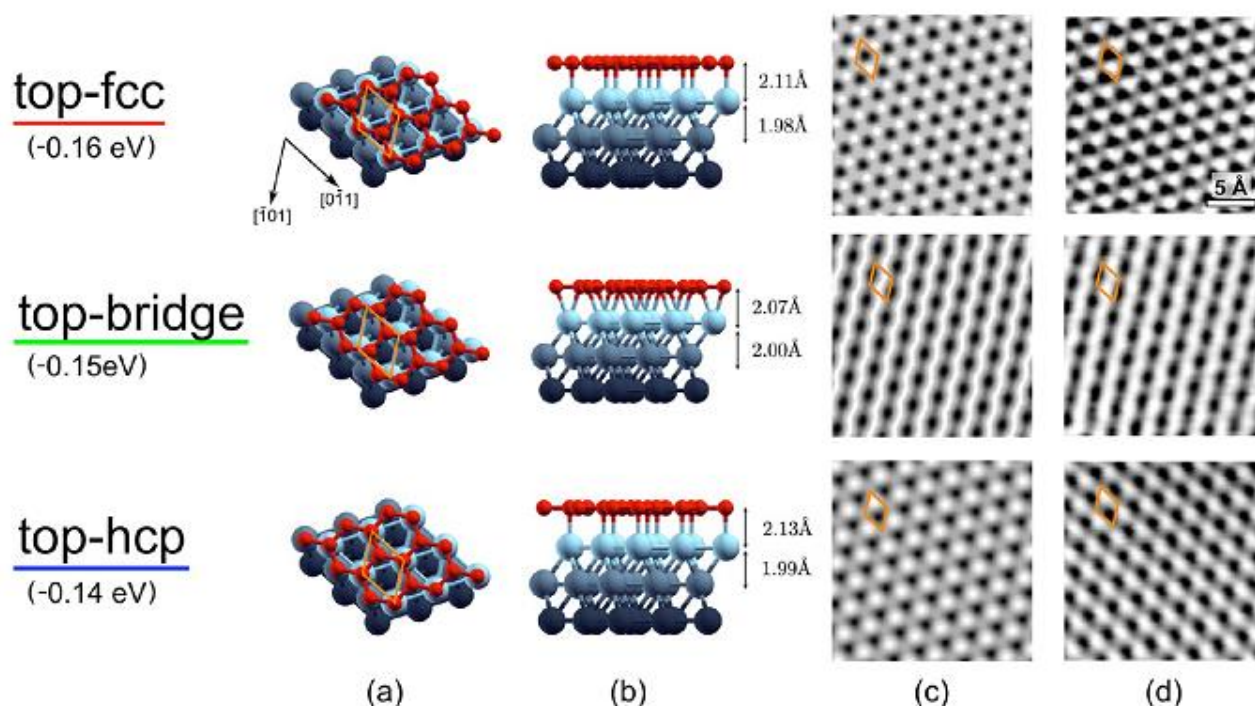


Рисунок 1.38. Разные варианты взаимного расположения атомов углерода и никеля. Геометрическая модель А) вид сверху b) вид сбоку, соответствующие смоделированные (c) и экспериментально полученные (d) СТМ изображения [117]

На Рисунке 1.39, II представлено СТМ изображение, на котором присутствуют одновременно все возможные конфигурации взаимного расположения атомов углерода и никеля. Переход из конфигурации “top-fcc” в конфигурацию “top-hcp” происходит с образованием пятичленных и семичленных колец, которые в итоге образуют одномерную цепочку дефектов Стоуна-Уэльса. Переход же между конфигурациями “top-fcc” и “top-bridge” происходит без образования

дефектов в графене с искажением решётки графена с небольшим поворотом (1°). Таким образом, в графене на Ni (111) могут существовать домены трёх различных конфигураций. Границы этих доменов могут содержать дефекты, а именно одиночные и двойные вакансии, дефекты Стоуна-Уэльса, 5-9-5 дефекты, которые собираются в одномерные структуры (цепочки).

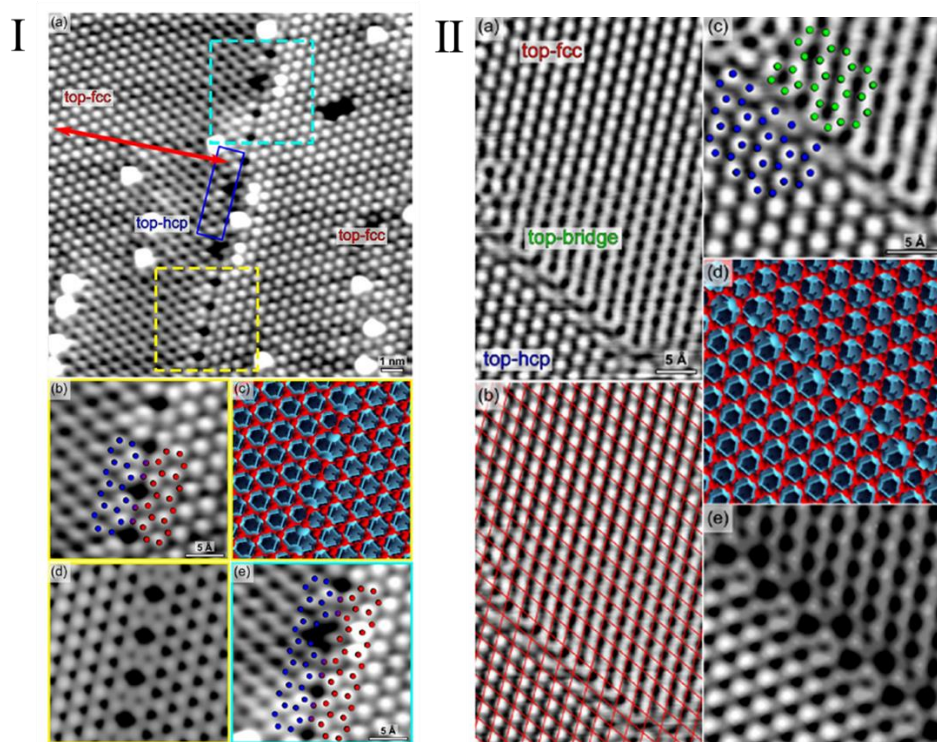


Рисунок 1.39. I а) СТМ изображение доменной границы, образованной между доменами top-fcc и top-hcp конфигураций графена, выращенного на Ni (111); б) увеличенное изображение жёлтой области в а) и с), d) соответствующие геометрическая модель и смоделированное СТМ изображение; е) увеличение голубой области в а); II а) СТМ изображение доменной границы, образованной между доменами top-fcc и top-bridge конфигураций б) изображение а) с нанесённой красной сеткой, соответствующей расположению атомов Ni; с) увеличенное изображение области доменной границы и соответствующие ей d) геометрическая модель и e) смоделированное СТМ изображение [117].

На количество дефектов в графене, синтезированном на Ni (111), решающее влияние оказывает температура синтеза (Рисунок 1.40). При температуре синтеза 400°C в графене наблюдается большое количество вакансий и дефектов Стоуна-Уэльса. Тёмные области в СТМ изображении, по-видимому, соответствуют неупорядоченным структурам поверхности Ni (111), на которых не произошло формирование графена [128]. При этом в фотоэлектронном спектре C 1s графена, синтезированного при 345°C , дополнительно к основной sp^2 компоненте наблюдаются пики, отстоящие от основного пика на 1.6-1.7 эВ. Эти пики связаны с дефектами в графене, как описано

выше. При увеличении температуры синтеза графена до 650 °C интенсивность дополнительных пиков уменьшается (Рисунок 1.40g), т.е. количество дефектов уменьшается. На СТМ изображениях при этом наблюдали уменьшение числа вакансий и дефектов Стоуна-Уэльса.

Ростовые дефекты графена могут быть частично «залечены» последующим отжигом графена [128]. Дело в том, что взаимодействие графена с Ni (111) понижает энергетический барьер, необходимый для устранения дефекта Стоуна-Уэльса в графене, с 4.10 эВ до 2.88 эВ. Поэтому дефекты могут быть «залечены» при 650 °C (Рисунок 1.40f). При этом процесс «залечивания» дефектов проходит не полностью, т.к. помимо дефектов Стоуна-Уэльса в графене могут содержаться одиночные и двойные вакансии, которые оказываются существенно более стабильными на Ni (111), чем в свободном графене [128].

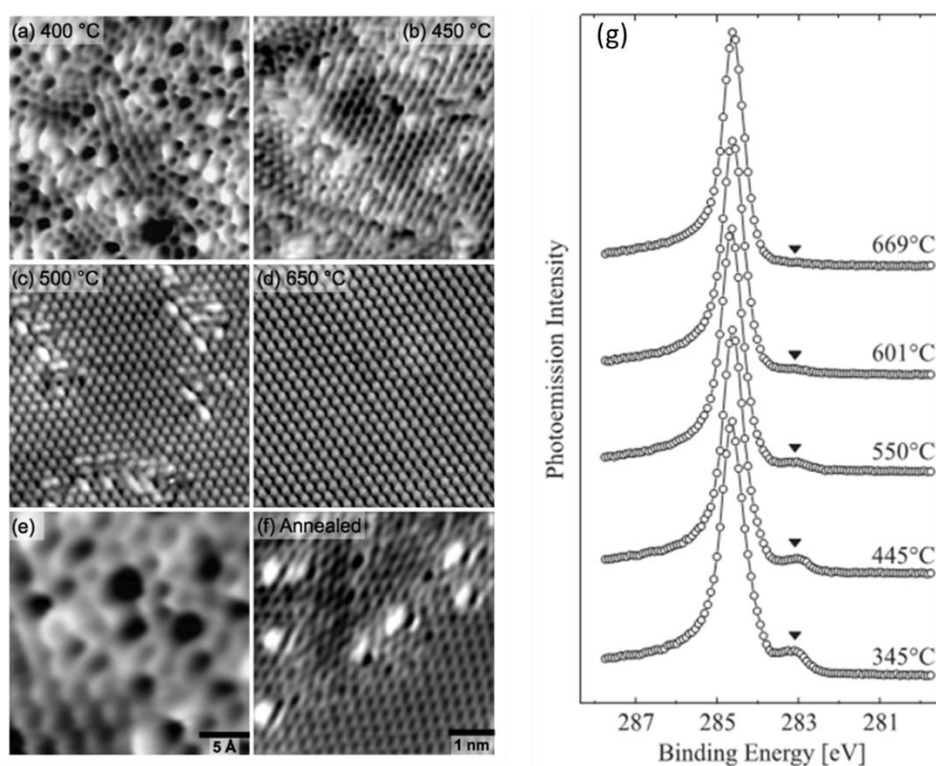


Рисунок 1.40. СТМ изображения (a-d) [128] и C 1s фотоэлектронные спектры (g) [129] графена, синтезированного на подложке Ni (111) при разной температуре; e) увеличенное СТМ изображение с участка поверхности графена в (a); (f) СТМ изображения графена, выращенного на подложке Ni (111) при температуре 450 °C и отожжённого при температуре 650 °C в течение 15 мин.

На Co (0001) графен также растет эпитаксиально по аналогичным причинам - относительно высокой энергии взаимодействия атомов углерода и кобальта (-0.12 до -0.16 эВ/атом [116, 127]) и хорошего соответствия параметров решётки (несоответствие составляет всего 2.2%).. Более того как правило такой графен имеет меньшую концентрацию дефектов, чем графен, полученный на

Ni (111). Дело в том, что существует только одно энергетически выгодное взаимное расположение атомов графена и кобальта –*top-fcc* конфигурация (Рисунок 1.41) [130, 131]. Поэтому графен на Co (0001) может быть получен однодоменным.

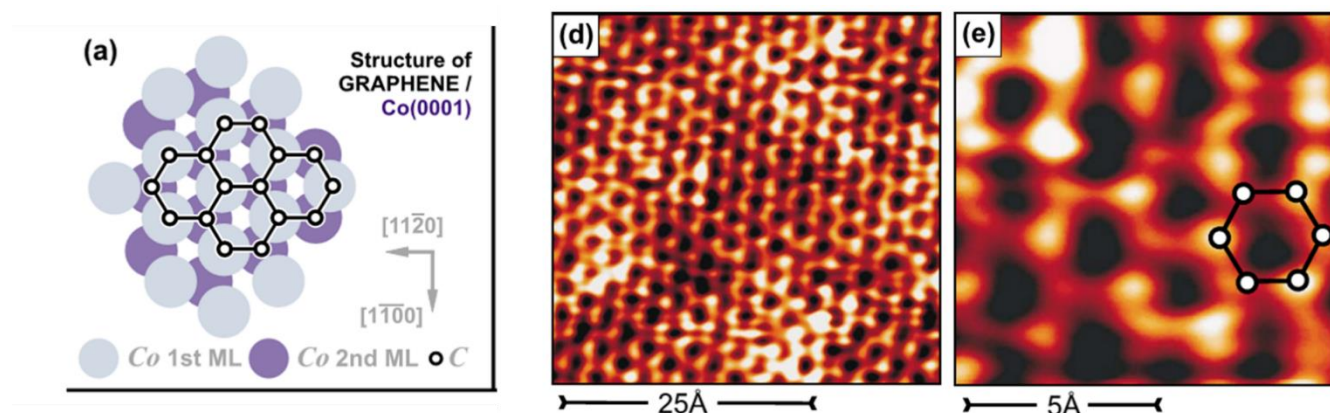


Рисунок 1.41. А) схематичное изображение структуры графена на Co (0001), d), е) СТМ изображения графена, выращенного на Co (0001), е) с соответствующей меткой расположения атомов углерода с а) [131]

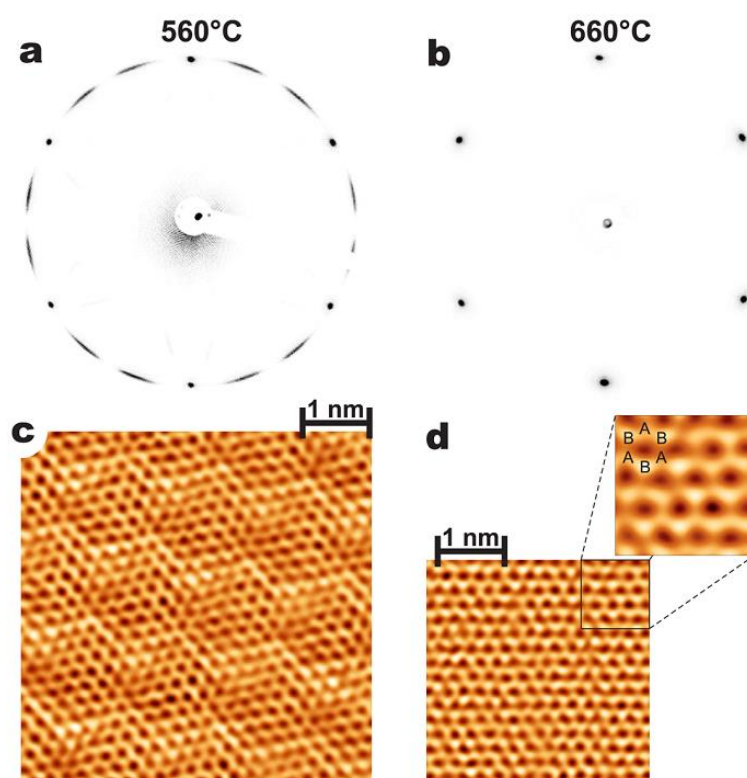


Рисунок 1.42. Структура графена, выращенного на Co (0001), в реальном и обратном пространстве. ДМЭ а), b) и СТМ (c,d) изображения неориентированного графена с большим количеством доменов а), c) и ориентированного графена

На структурное совершенство графена, выращенного на Co (0001), существенное влияние оказывает температура синтеза. Значение температуры синтеза, в первую очередь, влияет на угол разориентации доменов (Рисунок 1.42). Так, в картине ДМЭ графена, полученного при 560 °С, дополнительно к шести основным рефлексам, соответствующим графену, наблюдаются дугообразные рефлексы, которые отвечают доменам графена различной ориентации [116]. Напротив, в картине ДМЭ графена, синтезированного при 650 °С, присутствуют только основные рефлексы, а значит, угол разориентации между доменами гораздо меньше. При малом угле разориентации доменов, формирование доменной границы в большинстве случаев происходит с искажением решётки графена, но без образования дефектов в нём. Таким образом, графен, полученный на Co (0001), как правило обладает гораздо меньшим числом дефектов чем графен, синтезированный на Ni (111).

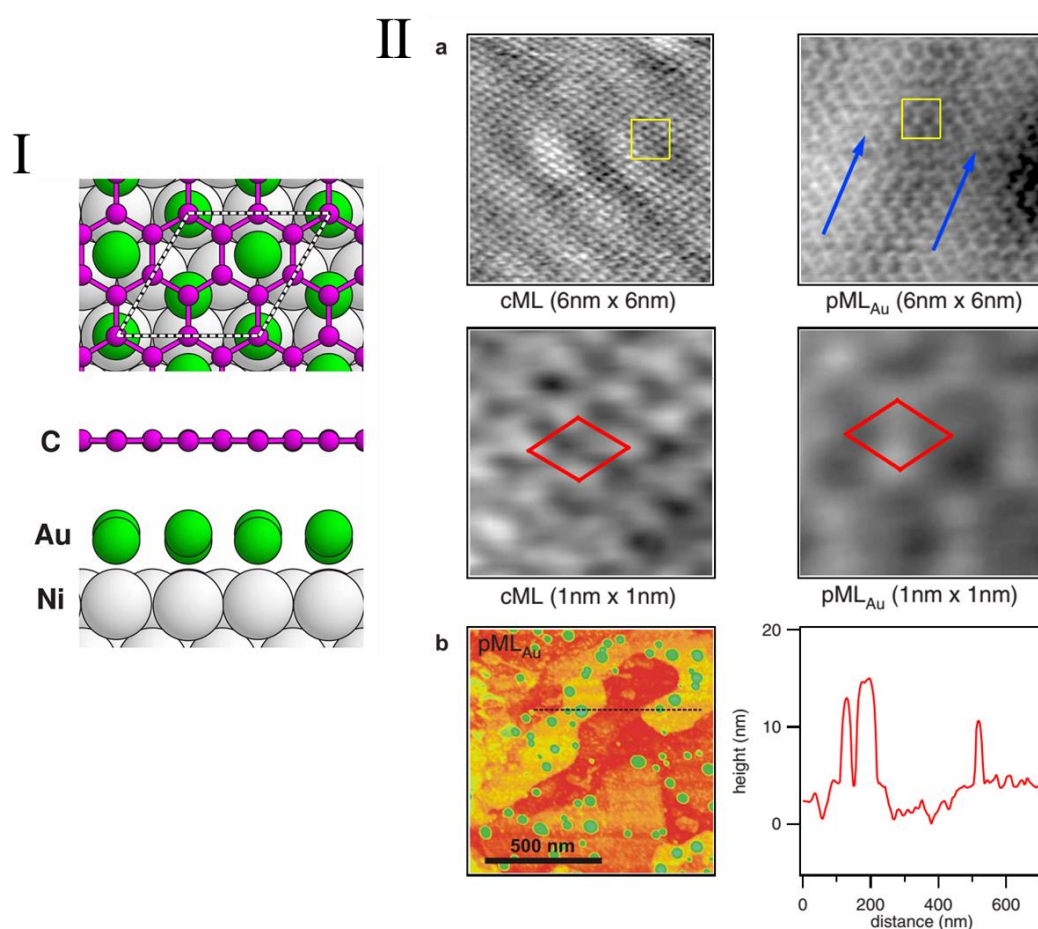


Рисунок 1.43. I – геометрическая модель структуры графен/Au(111)/Ni(111) [132] II – СТМ изображение исходного графена, выращенного на SiC а) (слева) и с итеркалированным золотом (справа). Нижняя панель – соответствующие увеличенные СТМ изображения областей, обозначенных зелёными квадратами б) АСМ изображение с соответствующим профилем, зелёным обозначены кластеры золота[133]

Для устранения электронного взаимодействия между графеном и подложкой проводят *интеркаляцию золота*. Орбитали золота и графена не гибридизуются, а энергия взаимодействия составляет не более -0.03 эВ [127, 132]. Малое несоответствие параметров решётки графена и Au (111) (1.2-1.5%) [132, 134] позволяет получить упорядоченную систему графен/Au(111)/подложка (Рисунок 1.43). Полученный графен в литературе называют квазисвободным, подчёркивая, что электронным взаимодействием между графеном и подложкой можно пренебречь. При этом в СТМ изображениях наблюдают выходы дислокаций в плёнке золота треугольной формы, периодичность которых совпадает с периодом муара (9.5×9.5) (Рисунок 1.44). Эта особенность структуры подробно изучались для интерфейсов золота с Ni (111) [135] и Co (0001) [136].

Интеркаляция золота под графен может приводить к существенным изменениям в структуре графена. Поскольку размер атома золота составляет 144 пм, его интеркаляция должна проводиться в основном по дефектам в графене. При этом, как было показано ранее для случая интеркаляции атомов Cu [137], возможно образование новых дефектов в графене. Другой особенностью графена с интеркалированным под него золотом являются наличие кластеров золота на поверхности графена (Рисунок 1.43 II). Дело в том, что интеркаляцию золота проводят путём напыления металлического золота на графен с последующим отжигом при температуре при $500-600$ °C. При этом неизбежно на поверхности графена остаются кластеры золота, которые могут быть стабилизированы дефектами графена. Таким образом, происходит частичная «пассивация» дефектов в графене [133, 138, 139].

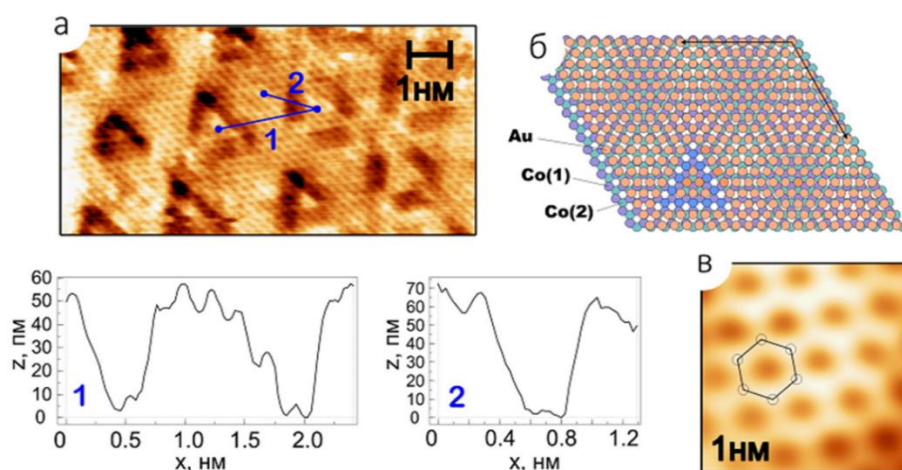


Рисунок 1.44. (а) СТМ изображение системы графен/Au/Co(0001) с треугольными структурными дислокациями. Показаны профили поверхности вдоль контуров 1 и 2, отмеченных на СТМ изображении. (б) - Моделирование атомной структуры монослоя Au/Co(0001). (в) - СТМ изображение системы графен/Au/Co(0001) размером 1 нм на 1 нм [136]

В графене на Ir (111) атомы углерода практически не взаимодействуют с атомами подложки. Постоянная решётки Ir (111) на 10% превышает постоянную решётки графена, что приводит к возникновению характерной структуры муара (Рисунок 1.45) [118, 119]. Муар является несоразмерным (9.32×9.32), период муара примерно в 10 раз превышает постоянную решётки графена. Вследствие этого взаимодействие графена с подложкой является неоднородным (Рисунок 1.46). В положении «top», отмеченном на Рисунке 1.45, взаимодействие атомов углерода с атомами иридия слабее, а расстояние графен-Ir больше, чем в положении «hcp» и «fcc». Сложная картина взаимодействия приводит к корrugированию графена с амплитудой примерно 0.6-1 Å. Энергия взаимодействия графена с иридием при этом локально варьируется от +0.02 (отталкивание) до -0.07 эВ/атом, а в среднем составляет -0.05 эВ/атом [140]. При определённых условиях синтеза графен оказывается хорошо ориентированным и содержит небольшое количество дефектов (Рисунок 1.46).

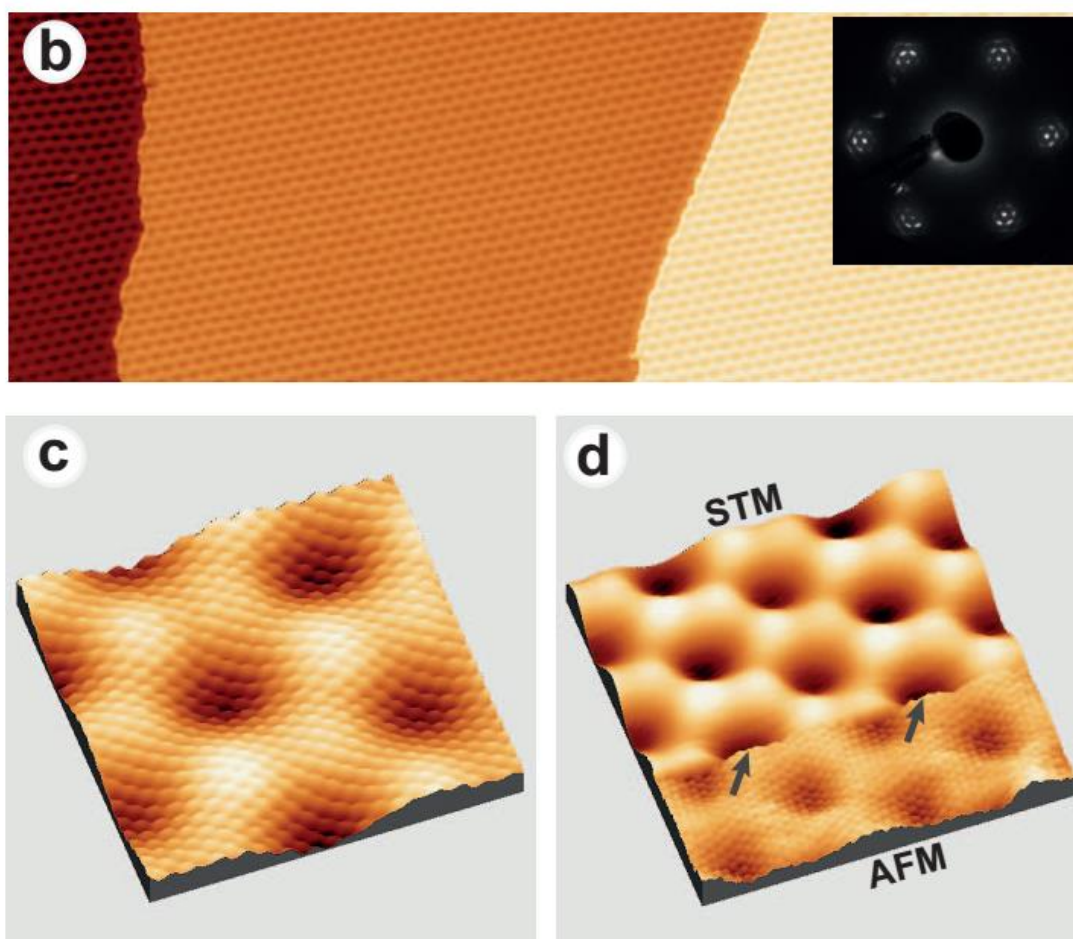


Рисунок 1.45. b) STM изображение графена, выращенного на Ir (111), на вставке приведено ДМЭ изображение c) STM и d) STM-АСМ изображение участка графена на Ir(111)[119]

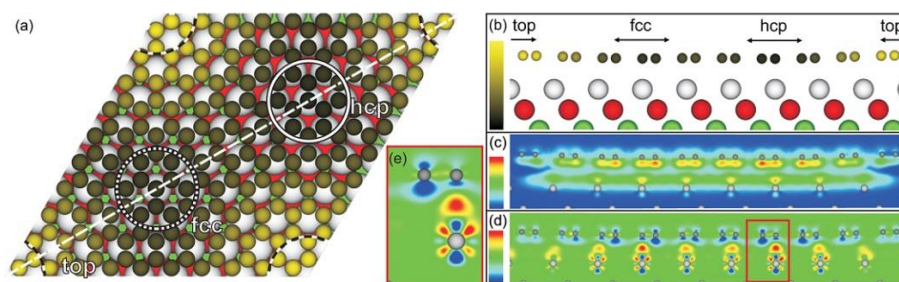


Рисунок 1.46. Геометрическая модель графена на Ir (111) а) вид сверху б) вид сбоку; изображение, визуализирующее распределение плотности энергии связи с) и перенос заряда d); е) – изображение увеличенной области, обозначенной красным квадратом в d) [118]

Графен, синтезированный на поликристаллической медной фольге, естественным образом является поликристаллическим. Несоответствие параметров решётки графена и меди составляет 3.7% и энергия взаимодействия не превышает 0.04 эВ [127]. В СТМ изображениях графена, синтезированного на медной фольге, наблюдаются несколько типов структур муара (Рисунок 1.47), которые в некоторых областях повернуты относительно друг друга на 90°. Структуры муара соответствуют графену расположенному на Cu (110) с углом разориентации 6° между решётками графена и меди [141]. Таким образом, среди описанных систем графен на поликристаллической медной подложке, очевидно обладает наибольшим количеством дефектов.

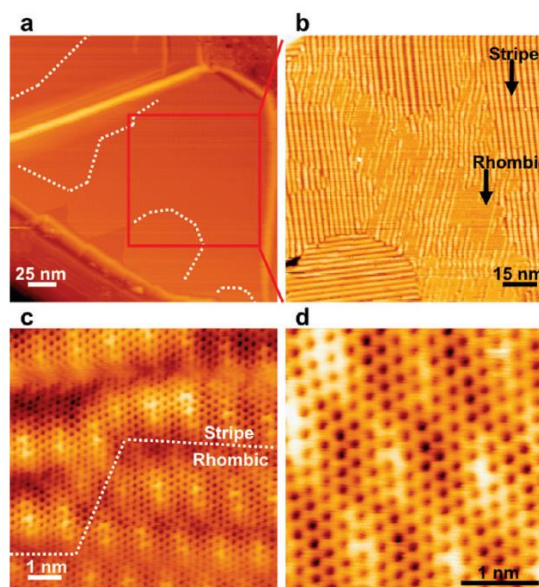


Рисунок 1.47. а)-d) СТМ изображения графена, выращенного на поликристаллической медной фольге [141]

1.6.3. Графен, окисленный атомарным кислородом

Свойства и структура *графена, окисленного атомарным кислородом*, сильно зависят от степени покрытия поверхности графена кислородными группами. При небольшом (не более 0.03 МС) покрытии графена атомами кислорода в графене присутствуют преимущественно эпокси-группы [142-144] (Рисунок 1.48, компонента C1 в C 1s и O1 в O 1s фотоэлектронном спектре). Эпокси-группы не создают дополнительных вакансий в графене (Рисунок 1.50). При температуре 600K происходит разложение эпокси-групп и десорбция кислорода с поверхности графена *без разрушения sp^2 системы графена* (Рисунок 1.48). В работе [143] предложили механизм этого процесса, который включает в себя диффузию эпокси-групп и образование молекулярного кислорода, как показано на Рисунок 1.49. При этом, структура графена после отжига полностью возвращается к исходной, то есть при малых покрытиях взаимодействие графена с атомарным кислородом происходит обратимо [145] (Рисунок 1.50).

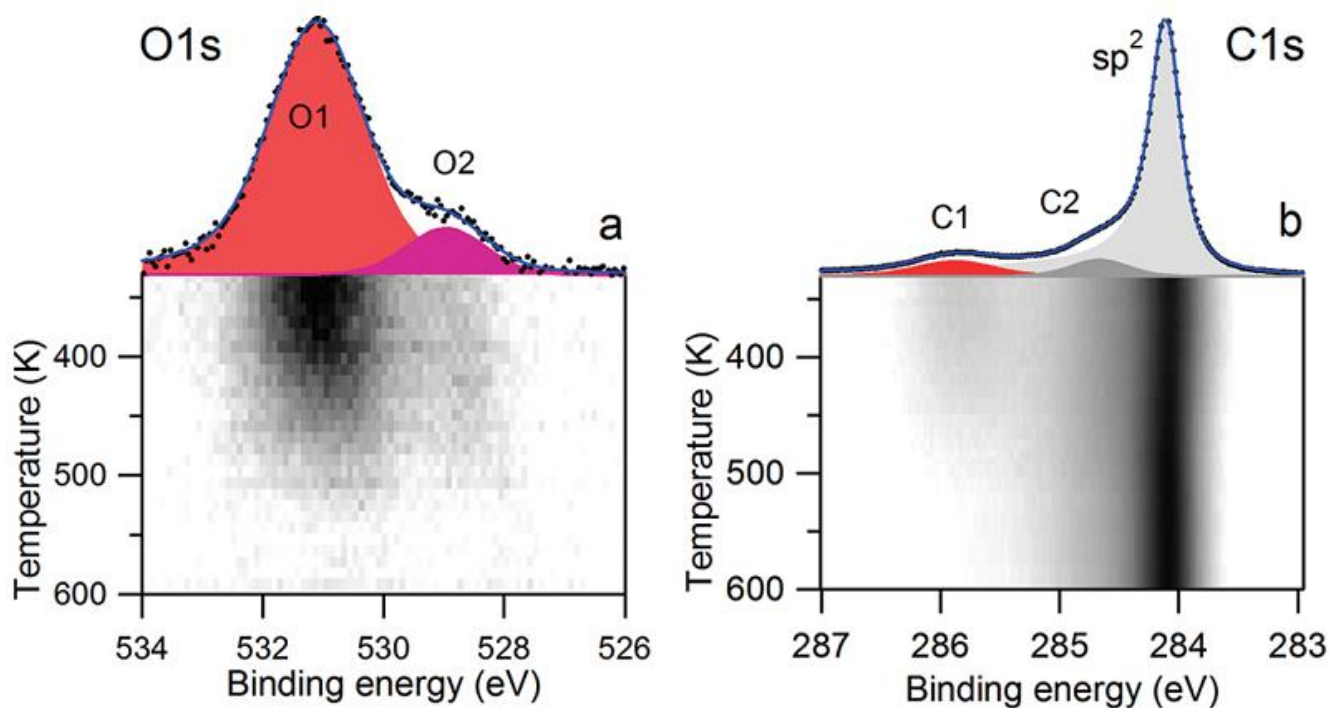


Рисунок 1.48. Фотоэлектронные спектры O 1s (a) и C 1s (b) графена, выращенного на Ir(111) и окисленного атомарным кислородом (0.03 ML). Снизу представлено изменение интенсивности фотоэлектронных спектров в процессе нагрева системы [143]

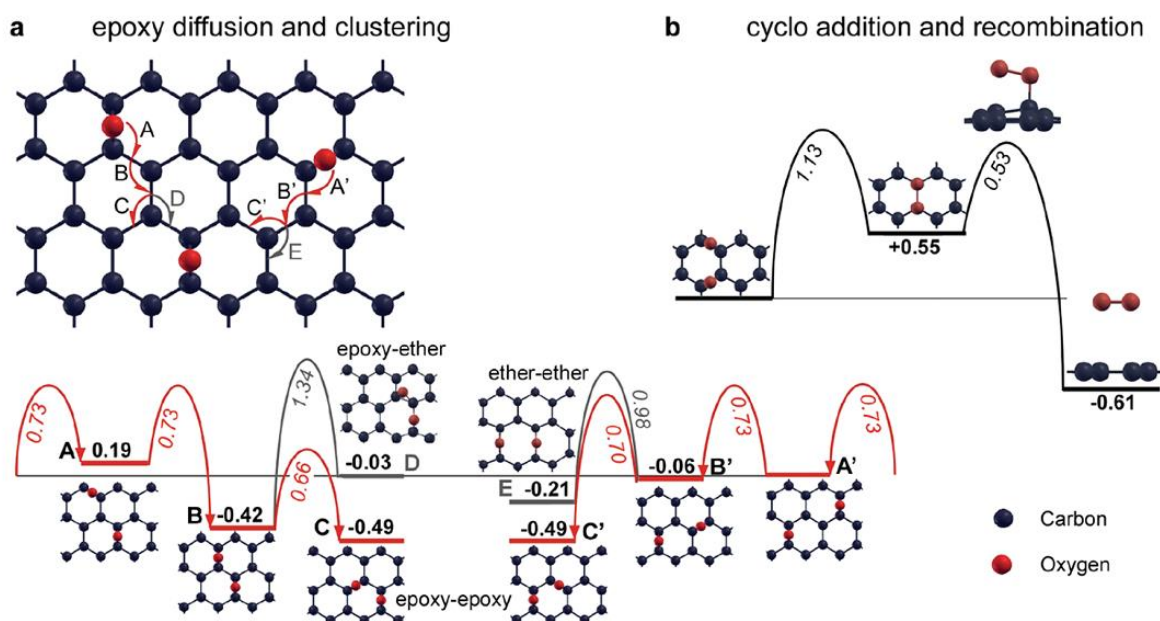


Рисунок 1.49. Механизм диффузии, кластеризации и десорбции эпокси-групп на графене [143]

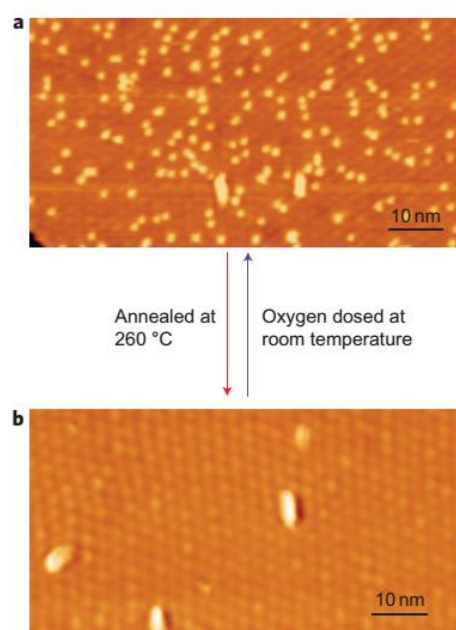


Рисунок 1.50. СТМ изображения графена, окисленного атомарным кислородом (а) и после отжига при 260 °C [145]

При увеличении покрытия атомами кислорода поверхности графена до 0.25 МС наряду с эпокси-группами наблюдается большое количество других кислород-содержащих функциональных групп: эфирных, карбоксильных, а также лактонов и хинонов. (Рисунок 1.51). При этом, согласно СТМ изображениям (Рисунок 1.53), образуется большое количество вакансий в решетке графена. В процессе отжига происходит образование кислород-содержащих

интермедиатов, структура которых показана на Рисунке 1.52, образуется лактон-эфирный интермедиат, который разлагается с образованием и десорбцией CO_2 . Процесс сопровождается *разрушением* sp^2 системы графена и образованием точечных дефектов. Таким образом, задавая степень покрытия углерода атомами кислорода, можно управлять количеством и типом дефектов в графене.

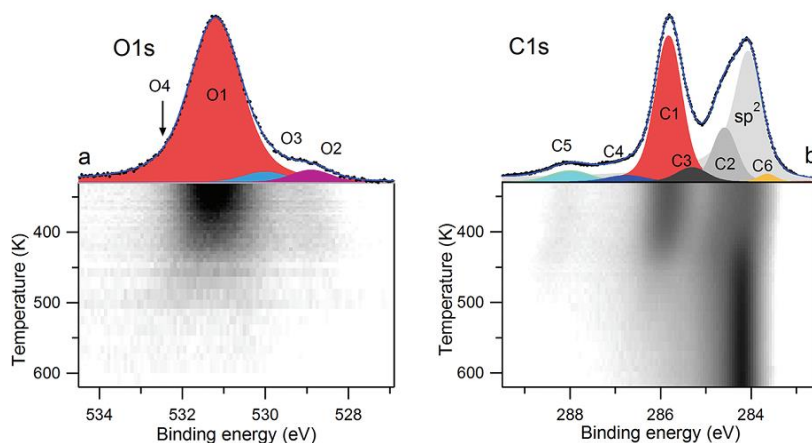


Рисунок 1.51. Фотоэлектронные спектры O 1s (a) и C 1s (b) графена, выращенного на Ir(111) и окисленного атомарным кислородом (0.25 ML). Снизу представлено изменение интенсивности фотоэлектронных спектров в процессе нагрева системы [143]. Обозначения групп: C1 – эпокси-группы, C3 – эфирные, C4 – хинон, C5 – лактон, C2– sp^2 атомы графена, имеющие немного другое положение вследствие адсорбции кислорода, C6 – sp^2 атомы углерода, соседние к вакансии в графене.

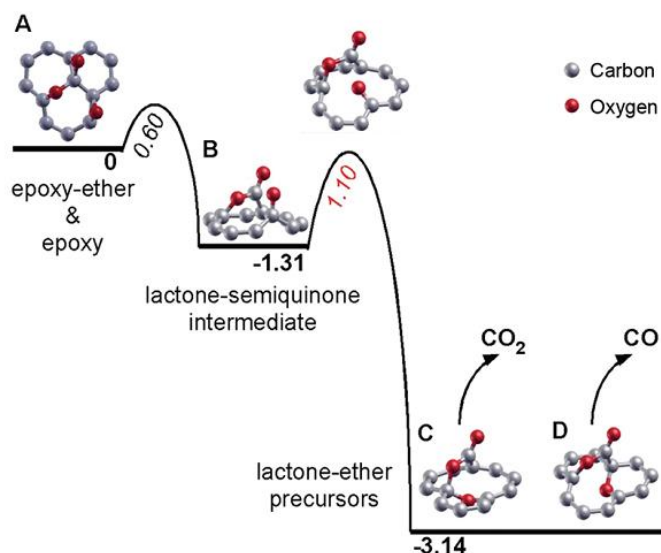


Рисунок 1.52. Механизм объединения кислород-содержащих групп на графене и десорбции CO и CO_2 с разрушением системы графена [143]

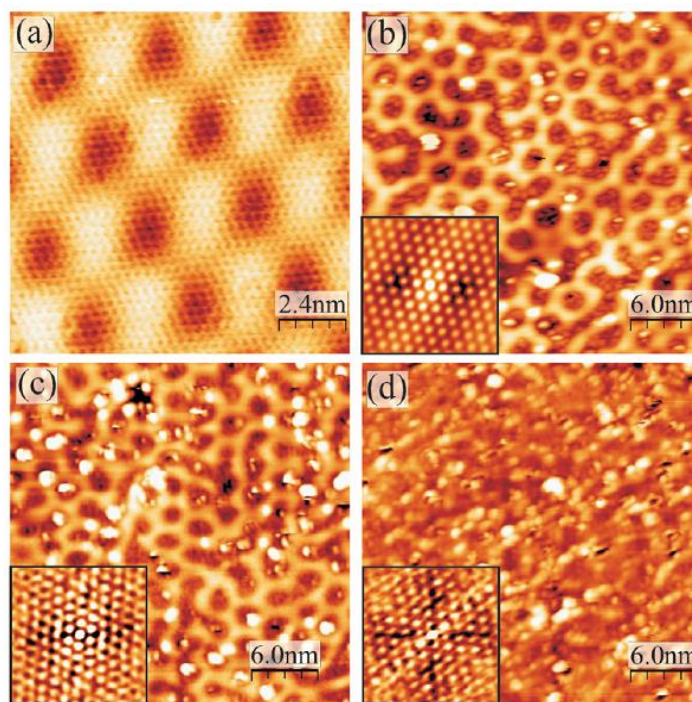


Рисунок 1.53. СТМ изображения а) исходного графена, выращенного на Ir (111), и окисленного атомарным кислородом в течение б) 4, в) 9 и г) 30 мин при комнатной температуре [144]

1.6.4. Графен, легированный азотом и бором

Эпитаксиальный *графен, легированный азотом*, синтезируют на подложке Ni (111) из молекул триазина [146, 147]. В полученном графене, как правило, содержится 1-2 ат.% примесей азота, имеющих различную конфигурацию химических связей (Рисунок 1.54). Среди них преобладает пиридиновый азот, который является акцептором электронов. Интеркаляция атомов золота под N-графен с последующим отжигом приводит к превращению большинства пиридиновых примесей в азот замещения (решеточный или графитовый азот), являющийся эффективным донором электронов (Рисунок 1.54). При интеркаляции других металлов (Ag, Cu, Pd) степень превращения азота оказывается значительно ниже. Из-за наличия примесных центров различной конфигурации образцы N-графена являются частично самокомпенсированными. С увеличением степени конверсии пиридинового азота в графитовый, эффективность электронного легирования возрастает до уровня 0.5 электронов на атом азота. Следует отметить, что в примесный центр пиридинового азота включены одиночные или тройные вакансии (Рисунок 1.54).

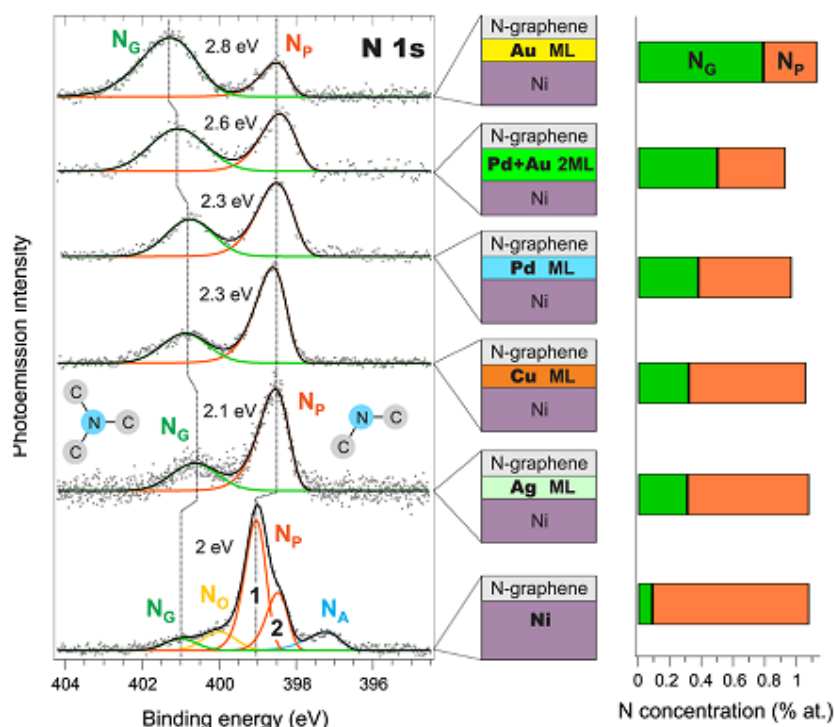


Рисунок 1.54. Фотоэлектронные спектры N 1s, зарегистрированные с исходного графена и после интеркаляции Ag, Cu, Pd, Pd+Au, Au (слева) и возможные конфигурации расположения азота в графене (справа) 1- графитовый, 2 – пиридиновый, 3 – одиночная вакансия с пиридиновым азотом, 4 – тройная вакансия с пиридиновым азотом 5 – пиррол, 6 – атом внедрения азота, 7 –амин, 8 - нитрил [146]

Эпитаксиальный графен, легированный бором, синтезируют на подложках Ni(111) и Co(0001) из молекул 1,2-дикарба-клозо-додекарборана (1,2-C₂B₁₀H₁₂) [148]. При этом примеси бора в основном замещают атомы углерода в решётке графена и оказывают влияние на ориентацию доменов (Рисунок 1.55). При синтезе графена на Ni (111) графен оказывается хорошо ориентированным при низких концентрациях бора (меньше 5%). В таких образцах наблюдается сильная асимметрия легирования т.е. атомы бора оказываются внедрены в одну из двух подрешёток графена (Рисунок 1.56). При высокой концентрации бора (больше 12 ат.%) графен плохо ориентирован и асимметрия легирования не наблюдается. На подложке Co (0001) графен может быть синтезирован монокристаллическим при низких концентрациях бора. При увеличении концентрации бора до 15 ат.% решётка графена оказывается сильно искажена, как и в случае В-графена на Ni (111).

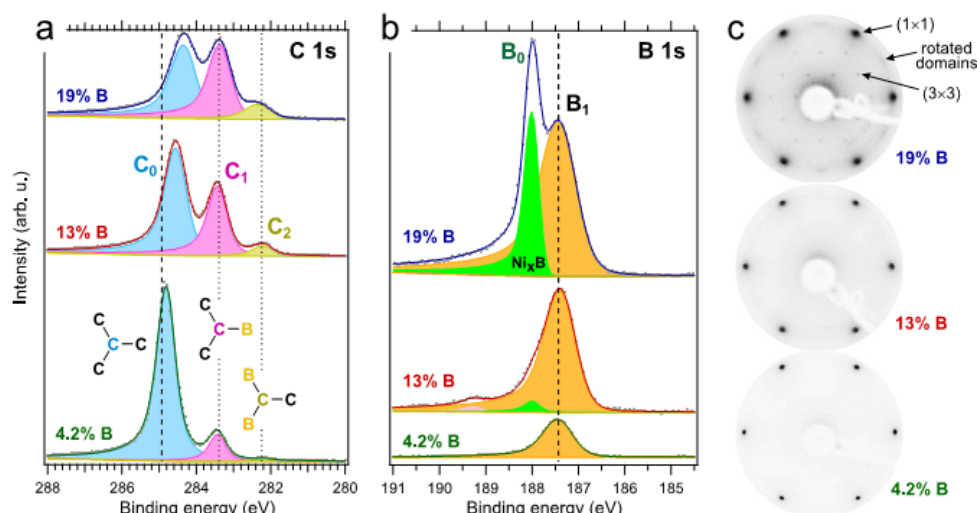


Рисунок 1.55. Фотоэлектронные спектры C 1s (a), B 1s (b) и ДМЭ изображения (c), зарегистрированные для графена, допированного различным количеством бора[149]

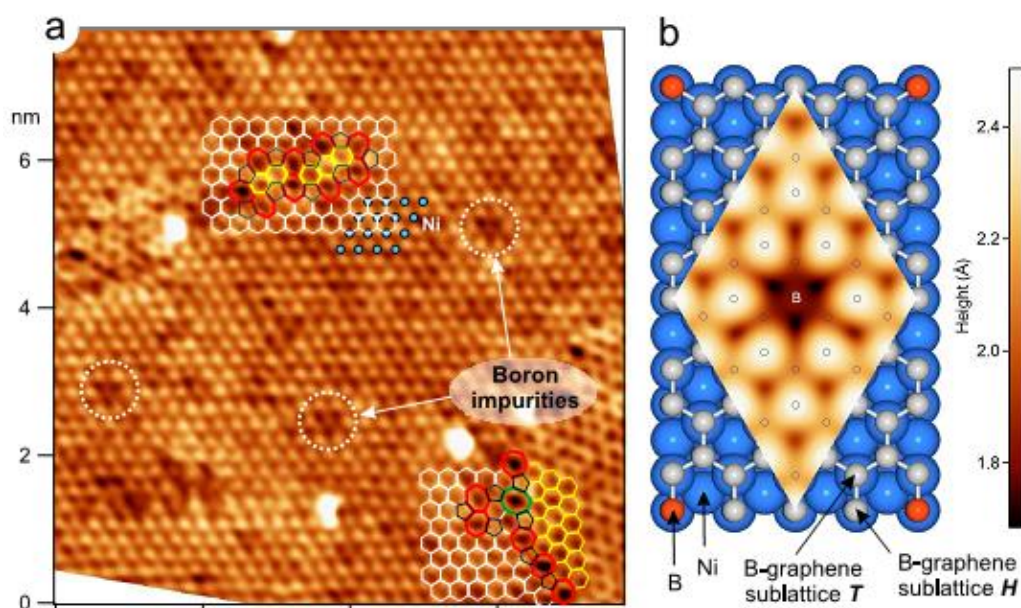


Рисунок 1.56. А) СТМ изображение графена, допированного бором, выращенного на Ni (111) с 3.7% бора б) структурная модель графена, допированного бором, совмещенная с моделью СТМ изображения (1×1)

1.7. Заключение

Несмотря на привлекательность теоретически достижимых характеристик ЛВА, практическое применение данных аккумуляторов осложнено рядом проблем, наиболее серьезной из которых является быстрая потеря емкости аккумулятора в ходе циклов разряд/заряд, что связывают с деградацией положительного электрода и электролита. На данный момент единого мнения о

механизме окислительно-восстановительных реакций кислорода на положительном углеродном электроде ЛВА с апротонными электролитами не существует. В то время как химическая стабильность и побочные реакции целого ряда электролитов в условиях функционирования ЛВА уже исследованы, систематические данные о побочных реакциях с участием электродных материалов отсутствуют. На основании проведенного литературного обзора, составлена схема, иллюстрирующая вероятные пути протекающих на положительном электроде ЛВА процессов. Она представлена на Рисунке 1.57.

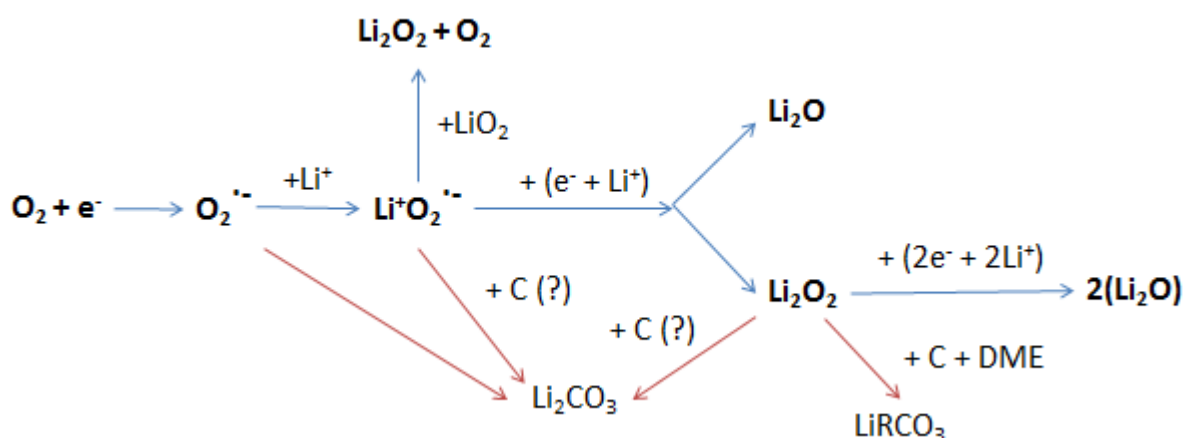


Рисунок 1.57. Схема реакций согласно литературному обзору. Красным цветом обозначены неизученные реакции

Выводы из литературного обзора можно сформулировать в виде следующих тезисов:

1. На положительном электроде ЛВА протекают побочные процессы, приводящие в конечном итоге к образованию карбоната лития, пассивирующего поверхность электрода и приводящего к ограничению ёмкости и циклируемости. Вероятно, это вызвано химическим взаимодействием надпероксида и/или пероксида лития с углеродным положительным электродом, однако механизм протекающих реакций не установлен.
2. Реакционная способность углеродных положительных электродов ЛВА по отношению к продуктам и интермедиатам разряда отличается для материалов с различным типом и концентрацией дефектов. Тем не менее, причины корреляции между дефектностью углеродных материалов и их устойчивостью при работе в качестве положительного электрода ЛВА не установлены.
3. Исследование реакций восстановления кислорода, происходящих на поверхности углеродного катода в литий-воздушном аккумуляторе представляет собой комплексную задачу, сложность которой обусловлена одновременным протеканием целого ряда

электрохимических и химических реакций, приводящих к образованию продуктов разряда аккумулятора, а также побочных химических процессов, приводящих к деградации электролита и углеродного материала. Для детального изучения побочных процессов необходимо проводить эксперименты в модельных системах, в которых возможно разделить вклад химических и электрохимических реакций.

4. Графен представляет собой удобную модель электропроводных углеродных материалов, содержащих фрагменты сеток из sp^2 -гибридизованных атомов углерода. Количество и тип собственных и примесных дефектов в графене можно контролировать, варьируя условия синтеза и материал подложки.
5. Для изучения протекающих на положительном электроде ЛВА процессов в *operando*-условиях применяется разнообразный спектр методик. Благодаря высокой поверхностной чувствительности и широким возможностям качественного и количественного анализа состава и зарядового состояния атомов, метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии является наиболее подходящим. Однако на данный момент не существует трёхэлектродных электрохимических ячеек, позволяющих проводить регистрацию фотоэлектронных спектров в условиях протекания электрохимических процессов.

В связи с этим в работе были решены следующие задачи:

1. Установление химических аспектов механизма деградации углеродных материалов, сопровождающей электрохимическое восстановление кислорода. На основании механизма возможно предложить способы минимизации деградации углеродных материалов.
2. Определение влияния собственных дефектов и примесных атомов (азот, бор, кислород) в углеродных материалах на его реакционную способность по отношению к надпероксид-аниону; синтез графена с различной концентрацией собственных дефектов, а также графена, легированного азотом, бором, и содержащего кислородные группы. Определение изменений в механизме РВК на графене с различными примесными и собственными дефектами.
3. Разработка модельных химических систем для исследования реакционной способности углеродных материалов по отношению к продуктам и интермедиатам реакции восстановления кислорода. Химические модельные системы должны позволять детально изучать побочные процессы в РВК отдельно от электрохимических реакций.
4. Разработка электрохимической ячейки для исследования реакций восстановления кислорода методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в *operando* условиях. Трёхэлектродная электрохимическая ячейка должна обеспечивать проведение

прецизионных электрохимические измерений одновременно с регистрацией фотоэлектронных спектров.

5. Спектроэлектрохимическое исследование процессов восстановления кислорода, протекающих на модельных углеродных материалах в *operando* условиях. Выявление процессов, приводящих к деградации углеродных катодов. Сопоставление данных о реакционной способности углеродных материалов, полученных в задаче 3 с данными спектроэлектрохимических исследований.

Глава 2. Синтез и характеристика углеродных материалов. Методики исследований

2.1. Синтез углеродных материалов

В работе использовали ряд углеродных материалов: однослойный графен, содержащий различное количество собственных и примесных (азот, бор) дефектов, синтезированный на различных подложках: тонких плёнках Ni (111), Co (0001), поверхности (111) монокристалла Ir и поликристаллической медной фольге; а также многослойный графен, синтезированный на поликристаллической никелевой фольге, углеродные наноленты, полученные на эпитаксиальной плёнке Au (111) и углеродные наностенки, синтезированные на кремниевой подложке. Чистоту получаемых образцов контролировали с помощью РФЭС на синхротронном излучении, а структурное совершенство с помощью ДМЭ, СТМ, СКР и РЭМ. Электронную структуру полученных материалов исследовали методом ФЭСУР.

2.1.1. Углеродные наностенки

Углеродные наностенки были выращены путем плазмохимического осаждения из газовой фазы на подложке монокристалла Si (100) размером 1 см² и толщиной 500 мкм по методике, описанной в [150]². Первоначально подложки обрабатывали ультразвуком в изопропанол (Alfa Aesar) в течение 5 минут, после чего их промывали деионизованной водой и высушивали. Углеродные наностенки выращивали 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. Время выращивания составляло 25 минут.

После синтеза для исследования реакций восстановления кислорода углеродные наностенки были загружены в камеру спектрометра через воздушную атмосферу. Для очистки от поверхностных загрязнений образцы отжигали при температуре 673 К в течение 30 минут, за чем следовали три кратковременных нагрева до 823 К.

2.1.2. Углеродные наноленты

Углеродные наноленты были выращены в две стадии³ согласно методике, представленной в работе [151]. Первоначально на слюде была осаждена эпитаксиальная плёнка Au (111) толщиной 200 нм. На полученную горячую подложку (473 К) из ячейки Кнудсена осаждали прекурсор

² Углеродные наностенки были выращены В.А. Кривченко и К.В. Мироновичем в МГУ им. М.В. Ломоносова

³ Углеродные наноленты синтезированы Б.В. Сенковским в Кёльнском Университете

10,10-дибром-9,9-биантрил (Рисунок 2.1). На второй стадии, после осаждения прекурсора, температуру подложки поднимали до 673 К. Время синтеза составляло 10 минут.

Для *in situ* исследования реакций восстановления кислорода углеродные наноленты были внесены в камеру спектрометра без контакта с воздушной атмосферой. Для очистки от возможных поверхностных загрязнений наноленты отжигали при температуре 523 К в течение одного часа.

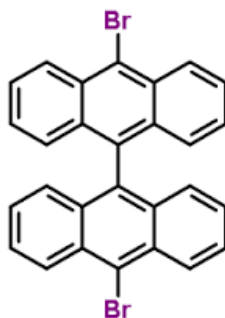


Рисунок 2.1. Прекурсор для синтеза углеродных нанолент, 10,10-дибром-9,9-биантрил

2.1.3. Однослойный графен

2.1.3.1. Графен на подложках Au (111), Ni (111), Co (0001), Ir (111)

Для *in situ* получения графена на тонких плёнках Ni (111) и Co (0001) использовали монокристалл вольфрама (110). Атомарно-чистую поверхность вольфрама готовили в два этапа. Первый этап заключался в удалении поверхностных углеродных загрязнений путем нагрева при температуре 1473 К и давлении кислорода 10^{-7} мбар в течение 20 минут. Второй этап состоял в удалении оксида вольфрама с поверхности монокристалла путем быстрого (несколько секунд) нагрева до 1900 К в вакууме при давлении остаточных газов не более $2 \cdot 10^{-9}$ мбар. Затем на полученной чистой поверхности W (110) с помощью устройства напыления тонких плёнок производства Focus GmbH формировали монокристаллическую плёнку Ni (111) или Co (0001) толщиной около 10 нм. После проведения эксперимента по исследованию реакций восстановления кислорода кристалл очищали кратковременным отжигом при 1600 К. Температуру образцов при отжигах в вакуумной камере контролировали при помощи пирометра Keller MSR. В каждом эксперименте плёнки металлов осаждали заново, тем самым достигались высокая чистота и необходимое структурное совершенство графена.

Для синтеза графена на тонкой плёнке Ni (111) подложку нагревали при помощи электронной бомбардировки со скоростью нагрева ≈ 1 К/с в вакууме до температуры 883 К, после чего выдерживали при заданной температуре в течение двух минут для стабилизации температуры. Затем в вакуумную систему с помощью игольчатого натекавателя осуществляли подачу пропилена при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ мбар. Время синтеза графена при данных условиях составляло 10 минут,

после чего подачу газа прекращали, и подложка охлаждалась до комнатной температуры со скоростью ≈ 1 К/с [129].

Метод синтеза графена на тонкой плёнке Co (0001) полностью идентичен описанной процедуре синтеза на тонкой плёнке Ni (111), за исключением температуры, которая составляла 923 К. Более высокая температура синтеза была выбрана для минимизации количества доменных границ [152].

Для получения графена на Au (111) использовали следующую методику. Графен синтезировали на Ni (111), после чего на образец при помощи термического испарения золотой проволоки (99.99%, Goodfellow) напыляли монослой золота. Отжиг образца при температуре 828 К в течение 20 минут приводил к внедрению золота под графен [153].

Предварительной стадией получения графена на Ir (111) является подготовка чистой поверхности монокристалла иридия путем многократного травления поверхности Ag^+ при ускоряющем напряжении 1.5 кВ, давлении аргона 10^{-5} мбар и отжига при температуре 1373 К в течение 20 минут. Для синтеза графена очищенный монокристалл нагревают со скоростью ≈ 1 К/с до температуры 1423 К при базовом давлении не выше $2 \cdot 10^{-9}$ мбар, после чего производят напуск пропилена (99.9 % Air Liquide) до значения давления $1 \cdot 10^{-7}$ мбар. Синтез графена ведут в течение 10 минут, после чего подачу пропилена прекращают, а полученный образец охлаждают до комнатной температуры со скоростью $\approx 1\text{--}2$ К/с [118].

2.1.3.2. Графен на поликристаллической медной фольге

Однослойный и двуслойный графен на медной фольге был приобретен в университете Донгук, Сеул. Процедура очистки графена от поверхностных загрязнений была полностью аналогична описанной выше для углеродных наностенок. Данный графен получают методом химического газофазного осаждения: в предварительно нагретый до 1273 К реактор с загруженной медной фольгой (25×40 см²) подают CH_4 и H_2 в течение 30 минут со скоростью токов 24 и 8 см³/мин, соответственно. После синтеза фольгу быстро охлаждают со скоростью 10 К/с в токе H_2 .

2.1.3.3. Графен, легированный азотом и бором

Для *in situ* синтеза графена, легированного азотом, сначала получали монокристаллическую плёнку Ni (111) на монокристалле W (110) по методике, описанной выше. Затем подложку нагревали до температуры 873 К со скоростью ≈ 1 К/с, после чего в камеру напускали 1,3,5-триазин (Рисунок 2.2) до давления $1 \cdot 10^{-6}$ мбар [147]. 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 под него один монослой золота, после чего полученную систему отжигали при температуре 833 К в течение 4х часов [146].

Синтез графена, легированного бором на тонкой плёнке Co (0001) на монокристалле W (110) проводили *in situ* в два этапа [149]. На первом этапе тонкую плёнку нагревали до температуры 863 К, после чего напускали 1,2-дикарба-клозо-додекакарборан ($1,2-C_2B_{10}H_{12}$)⁴ (Рисунок 2.2) до давления $2 \cdot 10^{-7}$ мбар и выдерживали в течение 3 мин. На втором этапе дополнительно проводили дозирование пропилена до получения суммарного давления $1 \cdot 10^{-6}$ мбар, и выдерживали в течение 12 минут, после чего подложку охлаждали до комнатной температуры со скоростью ≈ 1 К/с.

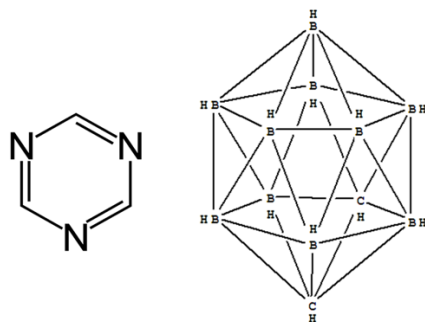


Рисунок 2.2. Молекулярная структура Прекурсоров, используемых для синтеза графена, (слева) легированного азотом (1,3,5-триазин), (справа) легированного бором (карборан)

2.1.3.4. Графен, окисленный атомарным кислородом

Для получения графена, окисленного атомарным кислородом, использовали два метода, описанные в литературе [143, 154]. В первом методе [142] атомарный кислород генерировался в плазменном источнике Tectra Gen2 в камере пробоподготовки установки ESCAmicroscopy (синхротрон ELETTRA, Триест, Италия). Между образцом и плазменным источником располагалась металлическая сетка, на которую подавали отрицательный потенциал, фильтрующий ионы кислорода. Нейтрально заряженный атомарный кислород при этом проходил сквозь сетку в камеру пробоподготовки. Общее давление кислорода в камере составляло $1 \cdot 10^{-8}$ мбар. Во втором графен окисляли в результате одновременного воздействия на графен озона и ультрафиолетового излучения [154] на установке UV-1 (Samco)⁵. Материал, полученный первым методом, использовали в экспериментах с надпероксидом калия, а образцы графена, окисленные по второй методике, использовали для проведения спектроскопических измерений.

⁴ Предоставлен сотрудником ИНЭОС РАН профессором В.И. Брегадзе

⁵ Обработку графена атомарным кислородом проводил сотрудник Массачусетского Технологического Института Hao-Hsun Chang

2.1.3.5. Многослойный графен

Многослойный графен был синтезирован методом химического газофазного осаждения на поликристаллической никелевой фольге толщиной 25 мкм⁶ [155]. 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.

Процедура переноса многослойного графена в спектрометр и его очистки от поверхностных загрязнений была полностью аналогична описанной выше для углеродных наностенок.

2.1.4. Перенос графена

Для изучения реакций восстановления кислорода методом РФЭС в *operando* условиях были разработаны модельные твердотельные электрохимические ячейки; схема представлена на Рисунке 2.3. Рабочим электродом в которых служил графен. Исходно графен выращивали на поликристаллической медной фольге, затем переносили на твёрдые Li⁺-проводящие стеклокерамические пластины состава Li_xAl_xGe_{2-x}(PO₄)₃, которые служили электролитом в ячейках. Пластины толщиной 200 мкм предварительно полировали алмазными пастами до достижения зеркального блеска. Графен на их поверхность переносили по описанной в литературе методике [156]⁷. Для этого накапыванием на вращающуюся подложку из 4% раствора в анизоле (ОСЧ) на графен наносили полиметилметакрилат (ПММА). Затем нанесенный слой ПММА сушили при 175°C в течение 1 минуты. После этого медную фольгу стравливали в 2.4М водном растворе хлорида железа (III) в течение часа, а графен с ПММА последовательно отмывали в 10% HCl, деионизованной воде и переносили на стеклокерамику, после чего сушили, раскручивая подложку. Полученную систему графен/стеклокерамика нагревали и выдерживали при 150°C в течение 15 минут. Далее ПММА растворяли в ацетоне (ОСЧ) и промывали ледяной уксусной кислотой (ОСЧ). Полученные образцы перенесенного графена на стеклокерамике промывали в изопропанол.

⁶ Многослойный графен был получен М.Г. Рыбиным в Институте Общей Физики РАН

⁷ Перенос графена был произведён О.О. Капитановой в МГУ им. М.В. Ломоносова

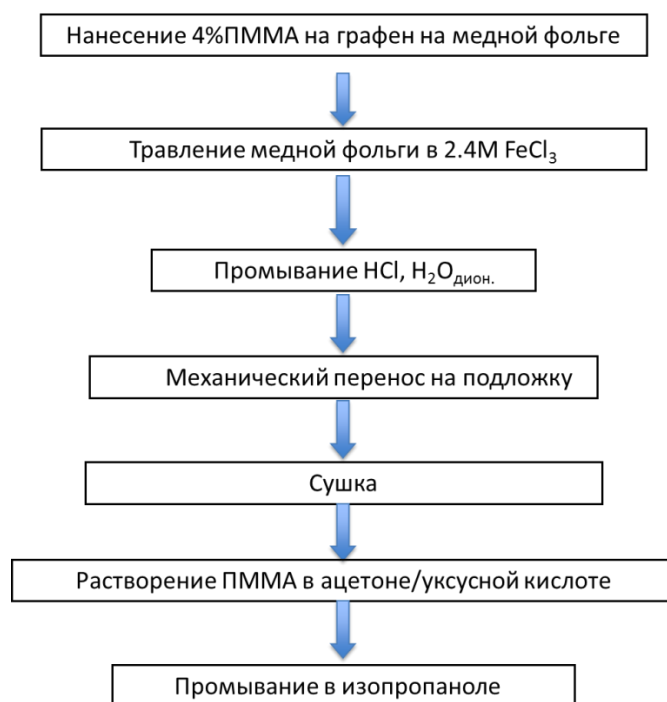


Рисунок 2.3. Условная схема переноса графена на произвольную подложку с использованием ПММА

2.2. Сборка электрохимических ячеек для *operando* исследований

Для *operando* исследования химических и электрохимических процессов, протекающих на модельном материале – графене – в процессе работы литий-воздушного аккумулятора, были разработаны специальные электрохимические ячейки, конструкция которых представлена на Рисунке 2.4.

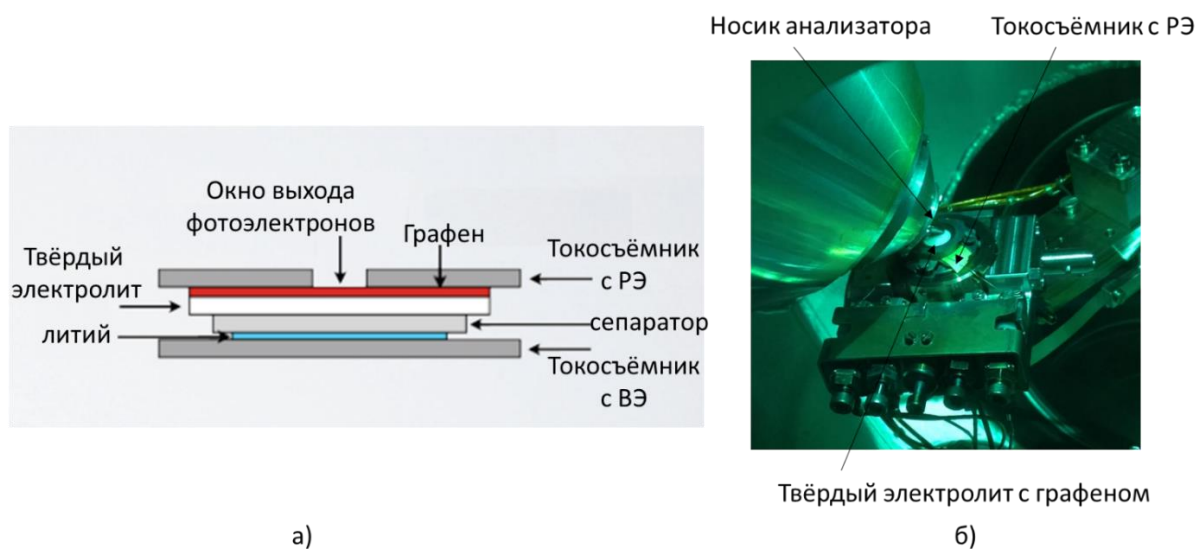


Рисунок 2.4. Электрохимическая ячейка с графеновым рабочим электродом а) условная схема б) фотография ячейки в камере спектрометра на линии CIRCE синхротрона ALBA

Рабочим электродом (РЭ) в такой ячейке является графен, нанесённый на твёрдую Li^+ проводящую стеклокерамику по методике, описанной выше. 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 нанесенная методом магнетронного напыления золотая пленка. Напыление проводили после переноса графена через маску с круглым отверстием (1 или 2 мм) при помощи системы напыления Quorum Technologies QT150T. Регистрацию фотоэмиссионных спектров с поверхности положительного электрода проводили через отверстие в стальной пластине, фиксирующей ячейку на держателе (Рисунок 2.4).

Ячейки собирали в перчаточном боксе с атмосферой аргона (M-Braun), содержание влаги и кислорода менее 10^{-7} объемных долей) и переносили в камеру анализа спектрометра без контакта с воздухом в аргоновой атмосфере.

Электрохимические измерения проводили при помощи потенциостата Bio-Logic SP-200, настроенного для работы в «плавающем» режиме (все электроды электрически развязаны с шиной заземления потенциостата) с внешним заземлением положительного электрода на корпус электронного анализатора фотоэлектронного спектрометра. Это позволяло избегать сдвига фотоэмиссионных линий при приложении потенциала / протекании тока между РЭ и ВЭ. Разряд и заряд ячеек производили импульсами постоянного тока с регистрацией потенциалов РЭ и ВЭ относительно ЭС.

2.3. Синтез оксидов, пероксидов и надпероксидов лития и калия на поверхности углеродных материалов

Синтез оксидов, пероксидов и надпероксидов лития и калия на поверхности углеродных материалов осуществляли *in situ* в камере пробоподготовки спектрометра на установке RGLB (синхротрон BESSY, Берлин), MSB (синхротрон ELETTRA, Италия) и установке Нанолаб в ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Особенностью вышеперечисленных соединений щелочных металлов является их чрезвычайная реакционная способность по отношению к воде и углекислому газу. В связи с этим все соединения синтезировали при базовом давлении в камере пробоподготовки не выше $2 \cdot 10^{-9}$ мбар. Кроме того, перед напуском кислорода газовую линию откачивали турбомолекулярным

насосом до остаточного давления не выше $1 \cdot 10^{-7}$ мбар. Во всех экспериментах использовали кислород 99.995% производства Air liquide.

2.3.1. Синтез оксида и пероксида лития

Для синтеза оксида и пероксида лития на поверхность графена напыляли 2-3 МС лития из специального источника (SAES) со скоростью $0.2 \text{ \AA/мин}$, которую контролировали с помощью кварцевых микровесов Inficon. Для этого источник лития монтировали в камеру пробоподготовки, контакты подключали к источнику тока. После этого производили вакуумирование системы и предварительную очистку источника от поверхностных загрязнений плавным нагревом до величины тока, отвечающего напылению пленки. Эту величину определяли по калибровке толщины пленки, которая измерялась с помощью кварцевых микровесов, установленных в камере пробоподготовки. Среднее начальное значение тока напыления для источника лития составляет примерно 7.3 А, для калия – 5.3 А. После определения тока напыления источник дополнительно отжигался током на 0.2-0.3 А выше тока напыления в течение 5 минут.

После напыления лития на поверхность углеродных материалов образцы отжигали при температуре 150°C в течение 15 минут для интеркаляции лития. Затем, выдерживая образцы при давлении кислорода $1 \cdot 10^{-8}$ мбар, получали смесь оксида и пероксида лития. Чистый пероксид лития синтезировали с помощью дальнейшей выдержки полученной смеси в кислороде в тех же условиях. Оксид лития получали отжигом чистого пероксида лития при температуре 150°C в течение 15 минут.

2.3.2. Синтез надпероксида лития

Надпероксид лития на поверхности углеродных материалов синтезировали в три этапа. На первом этапе образец охлаждали до температуры 5 К. Для этого криостат Janis, встроенный в манипулятор, заполняли жидким гелием. Криостат при этом находился в контакте с держателем образца. Температуру измеряли с помощью двух диодов, один из которых располагался непосредственно в криостате, а второй измерял температуру на поверхности криостата, рядом с держателем образца. На втором этапе охлажденный образец выдерживали при давлении $1 \cdot 10^{-8}$ мбар в течение 1 минуты. На третьем этапе на образец напыляли 1-2 МС лития по методике, описанной в п.2.3.2. В случае, если было необходимо поднять температуру образца выше 5 К, производили нагрев манипулятора встроенными резистивными нагревателями.

2.3.3. Синтез надпероксида калия

Надпероксид калия на углеродных материалах синтезировали следующим образом. Первоначально в камеру пробоподготовки напускали кислород давлением $8 \cdot 10^{-5}$ мбар. После

этого на образец в кислородной атмосфере напыляли калий по методике, описанной в п.2.3.2. Затем завершали напыление калия и выдерживали полученную систему при том же давлении кислорода в течение 5 минут.

2.4. Методики исследований

2.4.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, являющийся основным методом анализа в данной работе, основан на явлении фотоэффекта – испускании атомами электронов под действием электромагнитного излучения (фотонов). При облучении поверхности твёрдого тела возбуждающим излучением с энергией $h\nu$ существует вероятность испускания фотоэлектрона с кинетической энергией, определяемой уравнением фотоэффекта

$$E_{\text{кин}} = h\nu - E_B - \varphi \quad (2.7)$$

где E_B – энергия связи электрона в атоме, φ – работа выхода.

Регистрируемый фотоэлектронный спектр представляет собой зависимость измеренной интенсивности потока фотоэлектронов от их кинетической энергии. Схематично связь фотоэлектронного спектра с энергетической диаграммой плотности состояний электронов в атоме показана на Рисунке 2.5. Поскольку электроны в атомах разных элементах имеют различную энергию связи, возможен качественный элементный анализ образца по существующим в литературе базам данных. Для оценки энергии связи в атоме используют модель точечных зарядов, согласно которой, полная энергия связи электрона в атоме может быть представлена в виде суммы

$$E_B = E_i^0 + kq_i + \sum q_i/r_{ij} \quad (2.8)$$

где E_i^0 – энергия связи в нейтрально заряженном атоме, kq_i – эффективный заряд атома, $\sum q_i/r_{ij}$ описывает потенциал, создаваемый соседними атомами.

Таким образом, энергия связи фотоэлектрона, регистрируемая РФЭС, чувствительна к эффективному заряду на атоме и, следовательно, возможно определение степени окисления элемента и даже его окружения в изучаемом образце.

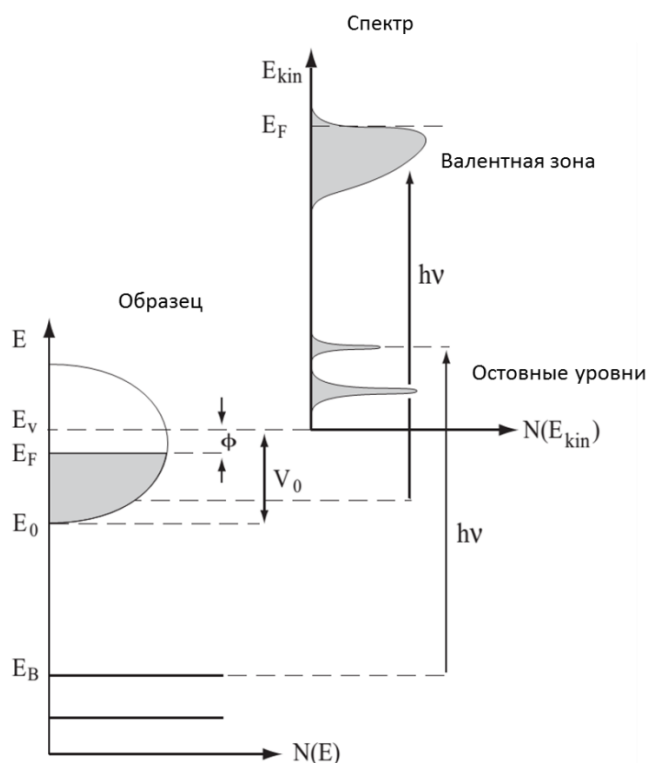


Рисунок 2.5. Связь энергетической диаграммы состояний электронов в образце с наблюдаемым фотоэлектронным спектром

Для количественного элементного анализа в РФЭС используют трёхступенчатую модель фотоэмиссии. В рамках этой модели фотоэмиссия описывается как 1) возбуждение фотоэлектрона с некоторой вероятностью, описываемой сечением фотоионизации 2) перенос фотоэлектрона к поверхности твёрдого тела, в процессе которого возможно его неупругое рассеяние в образце 3) эмиссия фотоэлектрона в вакуум. Таким образом, интенсивность фотоэлектронного пика однозначно связана с количеством атомов элемента i в образце:

$$I_i = N_i \sigma_i e^{-\cos \theta / \lambda} K \quad (2.9)$$

где N_i – среднее количество атомов элемента i на глубине анализа, σ_i – сечение фотоионизации основного уровня, член $e^{-\cos \theta / \lambda}$ описывает затухание интенсивности вследствие неупругого рассеяния фотоэлектронов со средней длиной свободного пробега λ , эмитированных под углом θ к поверхности, K – суммарная приборная функция, включающая в себя трансмиссионную функцию анализатора, значение интенсивности возбуждающего излучения и другие факторы.

Данное соотношение используется для количественного анализа методом РФЭС.

Типичные значения средней длины свободного пробега фотоэлектрона в твёрдом теле составляют единицы нанометров, что обуславливает высокую поверхностную чувствительность метода. Изменяя кинетическую энергию или угол сбора фотоэлектронов возможен точный

анализ распределения элементов по глубине. Более подробно метод РФЭС освещён в литературе [157].

Благодаря высокой поверхностной чувствительности, а также возможности не только качественной, но и количественной оценки распределения атомов элемента в различных химических состояниях, метод РФЭС идеально подходит для изучения химических реакций на поверхности твёрдого тела. Так как основной целью работы было изучение химических и электрохимических реакций углеродных материалов с продуктами восстановления кислорода, а основным модельным материалом является графен, РФЭС был выбран основным методом исследования. Использование синхротронного излучения необходимо по нескольким причинам. Во-первых, в работе исследовали системы с соединениями лития, в то время как единственный остоновый уровень атома лития $Li\ 1s$ имеет очень низкое сечение фотоионизации при энергии фотонов, используемой в большинстве лабораторных спектрометров (1486.6 эВ). Во-вторых, все модельные системы, предложенные к анализу, представляют собой тонкие плёнки, например, отдельные монослои пероксида лития на графене, выращенном на тонкой плёнке никеля. Для количественного анализа таких систем необходимо обеспечить одинаковую глубину зондирования, то есть одинаковую кинетическую энергию регистрируемых фотоэлектронов, испускаемых с разных остоновых уровней, что возможно только путем соответствующего выбора энергии фотонов. В-третьих, энергетическое разрешение фотоэлектронных спектров, полученных на синхротронном излучении, намного выше, чем на лабораторном источнике. Высокое разрешение было необходимо для разделения близко расположенных компонент в фотоэлектронных спектрах и их аппроксимации.

Синтез, обработку и регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров проводили на экспериментальной установке RGBL синхротрона BESSY II. Установка RGBL состоит из 5-и камер: камеры загрузки образцов, боковой камеры пробоподготовки, верхней камеры пробоподготовки, камеры хранения образцов и камеры анализа, в которую осуществлен ввод синхротронного излучения (Рисунок 2.6).

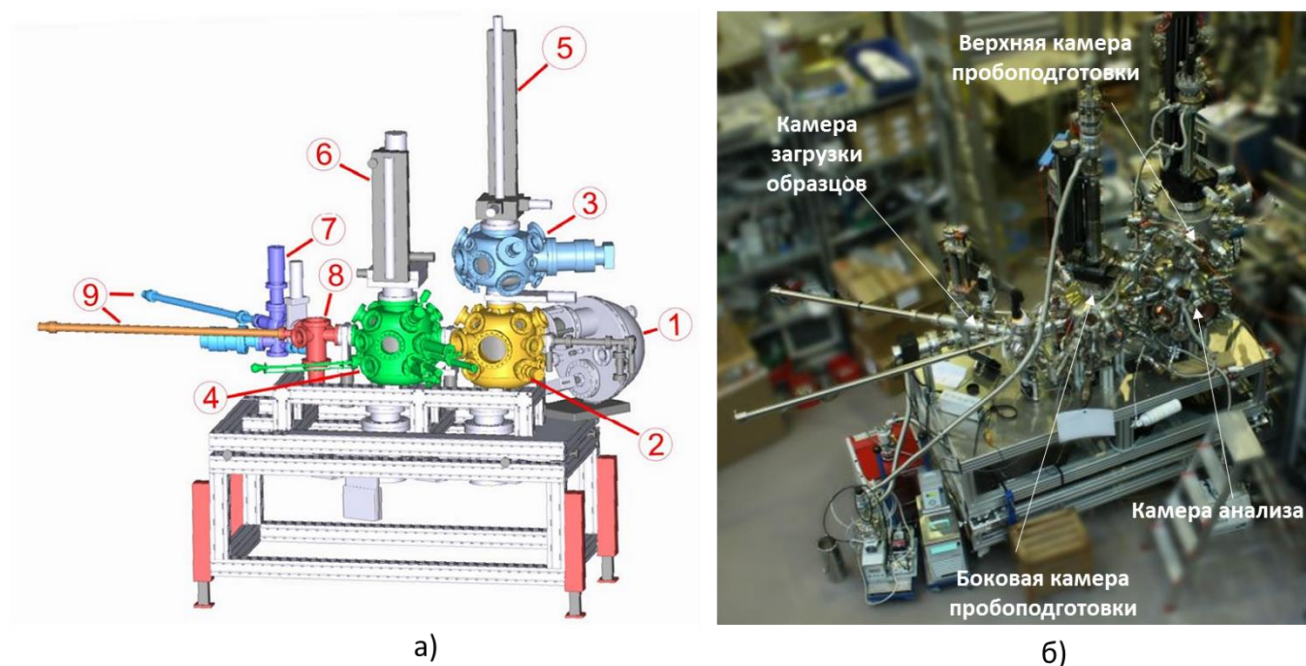


Рисунок 2.6. Экспериментальная установка RGBL а) схема, 1 – полусферический анализатор электронов, 2 – камера анализа, 3 – верхняя камера пробоподготовки, 4 – боковая камера пробоподготовки, 5,6 – манипуляторы с координатными столиками, 7 – камера загрузки образцов, 8 – камера хранения образцов, 9 – линейные манипуляторы для переноса образцов б) фотография с обозначением основных вакуумных камер

Для загрузки некоторых образцов (углеродные наностенки, углеродные наноленты, графен на меди), которые предварительно были герметично упакованы в инертной атмосфере (аргон или азот), к камере быстрого ввода присоединяли перчаточный пакет из полиэтилена (Atomspure glove bag). Пакет вакуумировали при помощи форвакуумного насоса и заполняли высокочистым аргоном (99.998%), данную процедуру повторяли 5 раз.

Спектры записывали при помощи анализатора Specs Phoibos 150. В качестве возбуждающего излучения использовали монохроматическое линейно поляризованное излучение канала RGBL с энергией фотонов от 30 до 1500 эВ, со средним разрешением 80-100 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.

2.4.1.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

В основе методики рентгеновской фотоэлектронной микроскопии лежит пространственное детектирование испускаемых фотоэлектронов с помощью использования микроканальной пластины и детектора. Микроканальная пластина представляет собой полупроводниковую пластину с отверстиями – массив каналных детекторов электронов. На

выходе из массива канальных пластин стоит сцинтилляционная пластина, позади которой расположен детектор.

Полученное изображение представляет собой зависимость интенсивности фотоэлектронов определённой энергии от координаты и может быть представлено в двух формах: в режиме репликации или с применением интерполяции. В режиме репликации каждая точка полученного изображения представляется блоком пикселей соответствующего цвета. В режиме интерполяции цвет каждого пикселя рассчитывается как взвешенное среднее арифметическое соседних четырёх точек изображения с наибольшим весом. В результате получается сглаженное изображение (Рисунок 2.7).

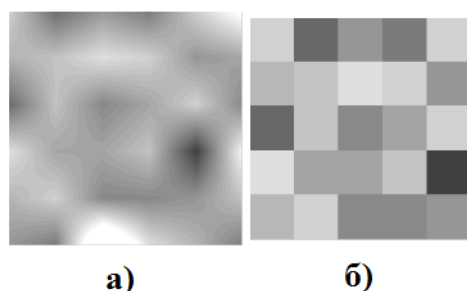


Рисунок 2.7. А) представление изображение с использованием интерполяции б) представление изображения с использованием репликации.

Вследствие того, что источник излучения расположен под некоторым углом к образцу, а в образце могут присутствовать сильно неоднородные по высоте участки, цвет точки может быть связан и с топографией образца. Для того, чтобы получить карту химического контраста, т.е. убрать вклад топографии, отдельно регистрировали фоновую компоненту с образца, обусловленную неупруго рассеянными электронами. Для регистрации фоновой компоненты выбирали кинетическую энергию на 5-10 эВ меньше, чем у исследуемого пика основного уровня. Результирующий сигнал рассчитывали по формуле

$$R = \frac{S-B}{B} \quad (2.10)$$

где R – результирующий сигнал, S – сигнал с образца, B – фоновая компонента.

В данной работе карты химического контраста были получены на установках Spectromicroscopy и ESCAmicroscopy синхротрона ELETTRA (Триест, Италия). Энергия возбуждающего излучения составляла 74 и 648 эВ соответственно. Все полученные карты приведены в режиме репликации.

2.4.1.2. Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением.

Используя фотоэлектронную спектроскопию с угловым разрешением, можно получать информацию о дисперсии энергетических состояний в твёрдом теле. В общем случае задача

определения дисперсии сводится к нахождению распределения энергии связи электронов от их волнового вектора. Для этого используют данные по угловой зависимости кинетической энергии фотоэлектронов. Полный волновой вектор $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ фотоэлектрона массой m_e с кинетической энергией $E_{\text{кин}}$ и модулем $\sqrt{2m_e E_{\text{кин}}}$ можно представить в виде суммы компонент волновых векторов перпендикулярной $\mathbf{k}_{\perp}$ и параллельной $\mathbf{k}_{\parallel}$ поверхности твёрдого тела. При переходе фотоэлектрона через поверхность на преодоление потенциального барьера он тратит некоторую часть своей кинетической энергии, и, следовательно, сохраняется лишь параллельная компонента волнового вектора. Таким образом, для параллельной компоненты фотоэлектрона в вакууме, в случае двумерных систем можно записать:

$$k_{\parallel} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e E_{\text{кин}}} \sin \theta \quad (2.11)$$

где θ – угол между нормалью к поверхности образца и вектором эмиттированных фотоэлектронов. Следовательно, измеряя распределение кинетической энергии фотоэлектронов по углам и используя выражение (3.10), можно получить дисперсию энергетических состояний $E_B(k_{\parallel})$ (Рисунок 2.8а). Так как ФЭСУР используется для получения дисперсии энергетических состояний вблизи уровня Ферми, для улучшения соотношения сигнал/шум спектры снимают в области максимальных значений фотоионизации валентных электронов. Для этого применяют синхротронные или лабораторные источники фотонов с низкой энергией, не превышающей 50 – 60 эВ.

Так как из дисперсии энергетических состояний в твёрдом теле можно однозначно судить о процессах переноса заряда в системе, ФЭСУР может быть использована для изучения влияния подложки [158] и интеркаляции атомов [159] на электронную структуру графена (Рисунок 2.8б). В данной работе метод ФЭСУР применяли для изучения процессов интеркаляции щелочных металлов под графен и их деинтеркаляции в процессах восстановления кислорода.

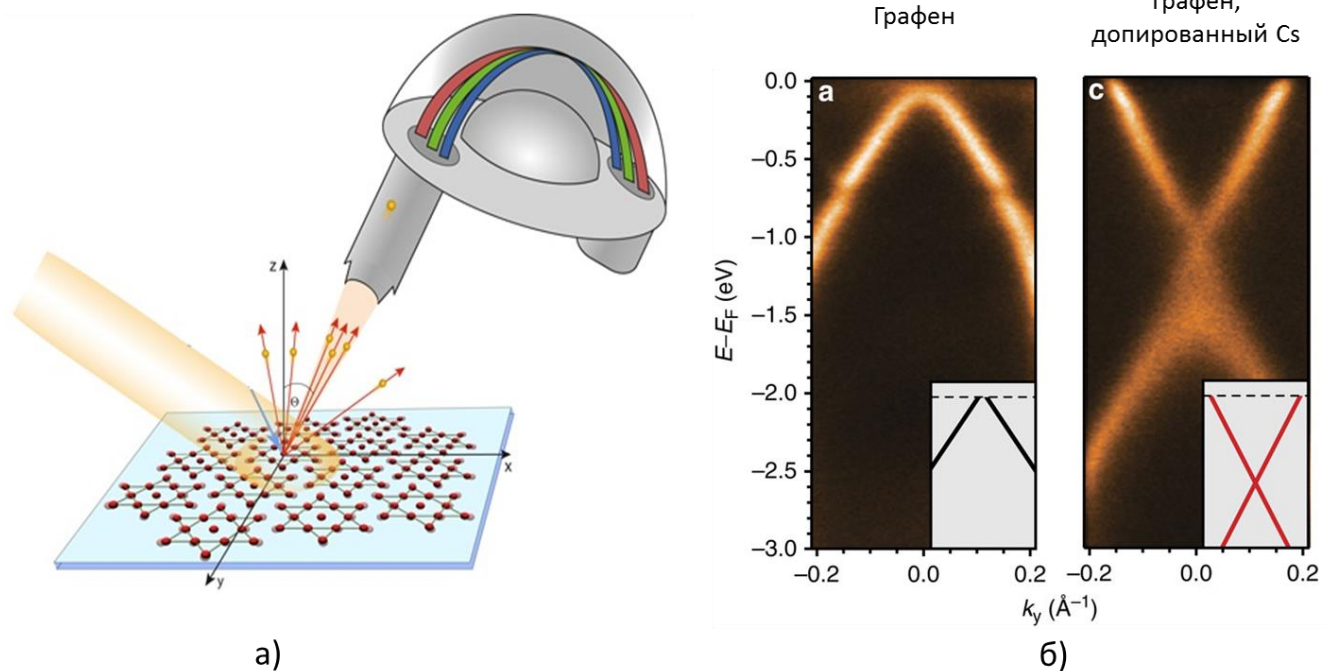


Рисунок 2.8. а) Принцип регистрации фотоэлектронного спектра с угловым разрешением б) пример ФЭСУР спектра, снятого в точке К зоны Бриллюэна графена, выращенного на Ir (111) и графена, допированного атомами Cs. На спектре хорошо различим конус Дирака в графене и смещение точки Дирака после его допирования.

Измерения ФЭСУР проводили при комнатной температуре в Техническом университете Дрездена с использованием полусферического анализатора Scienta SES-200 (угловое разрешение 0.2°)⁸, а также на установке Нанолаб Санкт-Петербургского Государственного Университета, укомплектованной полусферическим энергоанализатором VG Scienta R4000 (угловое разрешение $<0.1^\circ$). В обоих случаях энергия фотонов составляла 40.8 эВ (HeII α).

2.4.1.3. Рентгеновская фотоэлектронная при давлении, близком к атмосферному

Использование РФЭС для исследования реакций «твердое-газ» сталкивается с рядом трудностей. Главной из них является то, что данный метод аппаратно требует условий сверхвысокого вакуума, в то время как адекватные представления о механизме процессов могут быть получены лишь в том случае, если на поверхности имеется адсорбционный слой, то есть при давлениях, превышающих 10^{-4} мбар. Это недавнего времени сдерживало развитие *in situ* методик. Первые концепции подобных установок РФЭС ДБА заложены в работах [160, 161], и продолжены позже в исследованиях [92, 93]. Для разграничения пространства анализатора фотоэлектронов и источника фотонов от контакта газовой фазы с образцом используют систему

⁸ Измерения проводились сотрудником Технического университета Дрездена А.В. Федоровым

ступенчатой дифференциальной откачки, каждая ступень которой отделена собственной апертурой (Рисунок 2.9). Так как средняя длина свободного пробега электрона при давлении в несколько мбар в диапазоне кинетических энергий 100 – 1000 эВ не превышает нескольких миллиметров, для получения высокого соотношения сигнал/шум первую апертуру системы дифференциальной откачки анализатора электронов подводят на расстояние менее 1 – 2 мм.

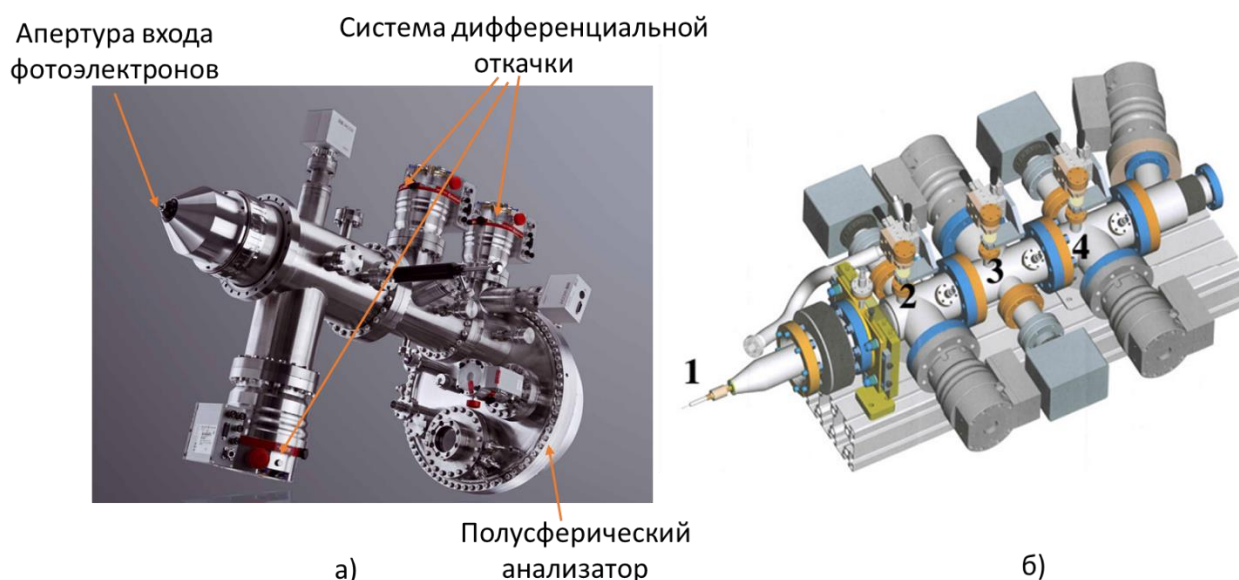


Рисунок 2.9. Основные компоненты установки рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого давления а) полусферический анализатор с системой дифференциальной откачки б) канал ввода синхротронного излучения, 1- ввод в камеру анализа, 2-4 – камеры дифференциальной откачки.

В работе использование метода РФЭС высокого давления было необходимо для изучения электрохимических реакций на поверхности рабочих электродов ЛВА в *operando* условиях, т.е. регистрации фотоэлектронных спектров в процессе функционирования электрохимической ячейки в присутствии кислорода.

Фотоэлектронные спектры в экспериментах с модельными литий-кислородными электрохимическими ячейками были записаны на установке CIRCE синхротрона ALBA. Установка оборудована камерой загрузки образцов, камерой пробоподготовки и камерой анализа. 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. Ввод синхротронного излучения в камеру анализа осуществляется с помощью отдельно дифференциально откачиваемого канала с несколькими апертурами, диапазон энергий фотонов – от 100 до 2000 эВ, среднее разрешение – 50 мэВ. Для генерации синхротронного излучения на данном канале используют ондулятор,

который вместе с монохроматором обеспечивает возможность варьирования интенсивности потока фотонов на образце, что особенно важно при анализе углеродных материалов в кислородной атмосфере вследствие их разрушения под воздействием пучка фотонов. Фотоэлектронные спектры C 1s, O 1s, Li 1s регистрировали при кинетической энергии фотоэлектронов 200 эВ.

Держатель образца оборудован 3-мя независимыми электрическими контактами, которые использовали для подключения электрохимических ячеек к внешнему потенцо/гальваностату. Конструкция электрохимической ячейки рассмотрена в Главе 5 п1.

2.4.1.4. Обработка фотоэлектронных спектров

Обработку 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 C 1s использовали функцию Дониаха.

Фон описывали следующим уравнением:

$$U(E) = a + s \cdot S(E) + t \cdot T(E) \quad (2.12)$$

где $S(E)$ – функция фона по Ширли, $T(E)$ – функция, описывающая фон по Тугарду. Для определения параметра t спектры снимали в более широком диапазоне. Оптимизация параметров осуществляли по алгоритму Маквардта-Левенберга. Для проверки отсутствия систематической погрешности использовали критерий χ^2 и критерий Аббэ, характеризующие наличие корреляции остатков систематической ошибки на различных участках спектра.

Соотношение концентраций элементов оценивали по формуле

$$x_i = \frac{I_i}{\sum I_i / R_i} \quad (2.13)$$

где I_i – интегральная интенсивность соответствующего компонента, R_i – произведение сечения фотоионизации и интенсивности потока фотонов для данной энергии. Сечение фотоионизации брали из литературы [162], а интенсивность потока фотонов измеряли экспериментально. Для этого снимали спектры поглощения в режиме полного электронного выхода во всём диапазоне энергий фотонов на золотой фольге, предварительно очищенной от поверхностных загрязнений бомбардировкой Ag^+ при ускоряющем напряжении 1 кВ. Полученные спектры поглощения делили на полный квантовый выход золота, рассчитанный теоретически [163].

2.4.2. Ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения

Ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения [164, 165] формируется за счёт возбуждения электронов остовных уровней на незанятые орбитали при варьировании энергии

падающих фотонов. Околопороговый спектр поглощения имеет характеристические особенности тонкой структуры в энергетическом диапазоне, начиная от нескольких эВ до края поглощения и заканчивая примерно 50 эВ после края поглощения. Поскольку для получения спектра поглощения рентгеновских лучей требуется изменение энергии фотонов, для регистрации спектров используют источники синхротронного излучения.

Схема формирования тонкой структуры околопорогового рентгеновского спектра поглощения и его связь с энергетической диаграммой для двухатомной молекулы с π связью показана на Рисунке 2.11. Если энергия возбуждающего излучения оказывается равной разнице между основным и возбуждённым состояниями, происходят переходы в резонансные состояния π^* и σ^* . Между π^* и σ^* резонансными состояниями обычно наблюдается большое количество расположенных рядом ридберговских состояний, которые вследствие конечной полуширины линий зачастую неразличимы. Фон в спектре рентгеновского поглощения возникает после потенциала ионизации и связан с фотоэмиссией электронов в вакуум. Поскольку разные молекулы или, например, функциональные группы на углероде, имеют разную электронную структуру, возможно идентифицировать неизвестные соединения, используя спектры рентгеновского поглощения, рассчитанные теоретически или снятые для образцов сравнения.

Дополнительно к информации об электронной структуре незаполненных состояний, околопороговая спектроскопия поглощения рентгеновских лучей может быть использована для определения ориентации связей в молекуле по отношению к плоскости подложки. Химические связи и соответствующие им молекулярные орбитали обладают строго выраженной направленностью, а значит, интенсивности перехода электронов из основного состояния в возбуждённое будут зависеть от произведения векторов молекулярной орбитали и поляризации падающего излучения. Поскольку синхротронное излучение линейно поляризовано, интенсивности резонансных состояний будут варьироваться от угла падающего излучения, например, интенсивность π^* резонанса будет максимальна при нормальном угле, а интенсивность σ^* резонанса будет максимальна при скользящем угле падающего излучения (Рисунок 2.11). Таким образом, меняя угол образца относительно пучка фотонов, можно установить угол наклона молекулярной орбитали к плоскости подложки. Метод БТСРСП использовался в данной работе для определения направлений химических связей в графене, в спектре которого наблюдаются ярко выраженные π^* и σ^* резонансы, а направление орбиталей четко определено.

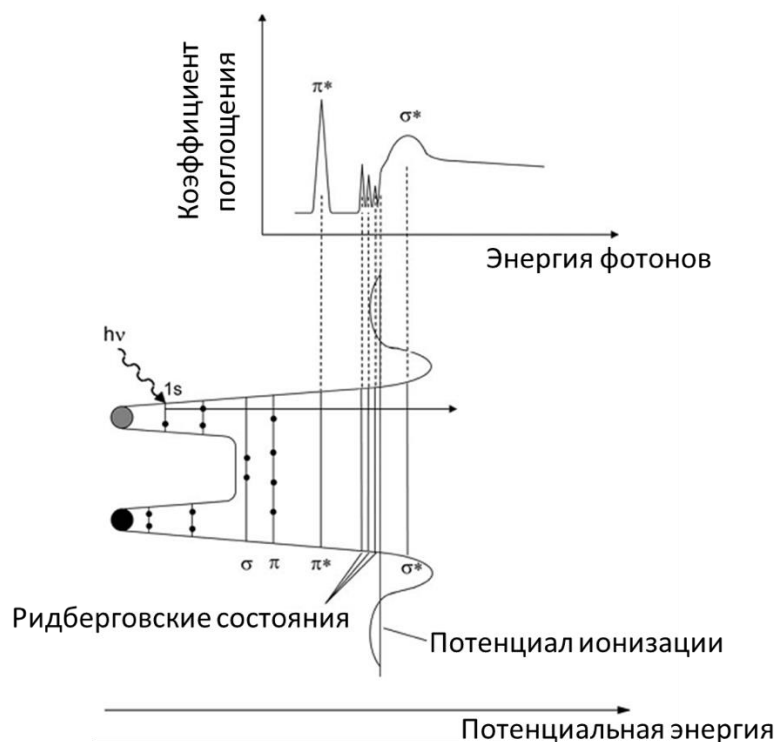


Рисунок 2.10. Схема формирования рентгеновского спектра поглощения и его связь с энергетической диаграммой уровней электрона в двухатомной молекуле

Разработано несколько методов регистрации спектров поглощения рентгеновских лучей (Рисунок 2.12). В простейшем случае с помощью пикоамперметра регистрируют полный ток, проходящий через образец при изменении энергии фотонов в районе края поглощения. При этом в сигнал дают вклад как оже-электроны, фотоэлектроны, так и неупруго рассеянные электроны. Несмотря на то, что разрешение и поверхностная чувствительность в данном случае хуже, чем при регистрации спектров в режимах оже-электронного или частичного электронного выхода, соотношение сигнал/шум в режиме полного электронного выхода максимально. По этой причине мы пользовались данной методикой. Спектры рентгеновского поглощения измеряли в режиме полного электронного выхода на линии RGBL синхротрона BESSY II. Образец при этом был электрически развязан с вакуумной камерой спектрометра, заземление образца осуществляли через пикоамперметр Keithley 2635.

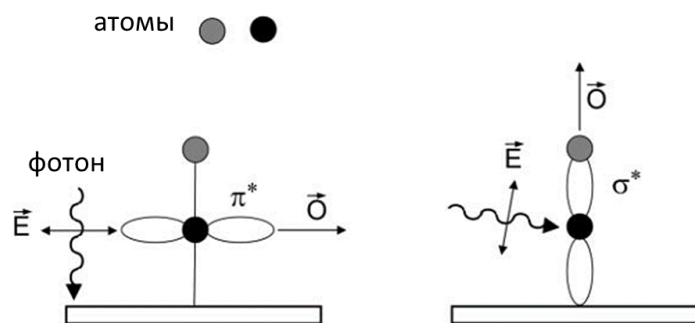


Рисунок 2.11 Условная схема возникновения угловой зависимости компонент σ^* и π^* резонанса в спектрах рентгеновского поглощения, нормальный (слева) и скользящий (справа) угол падения рентгеновского излучения

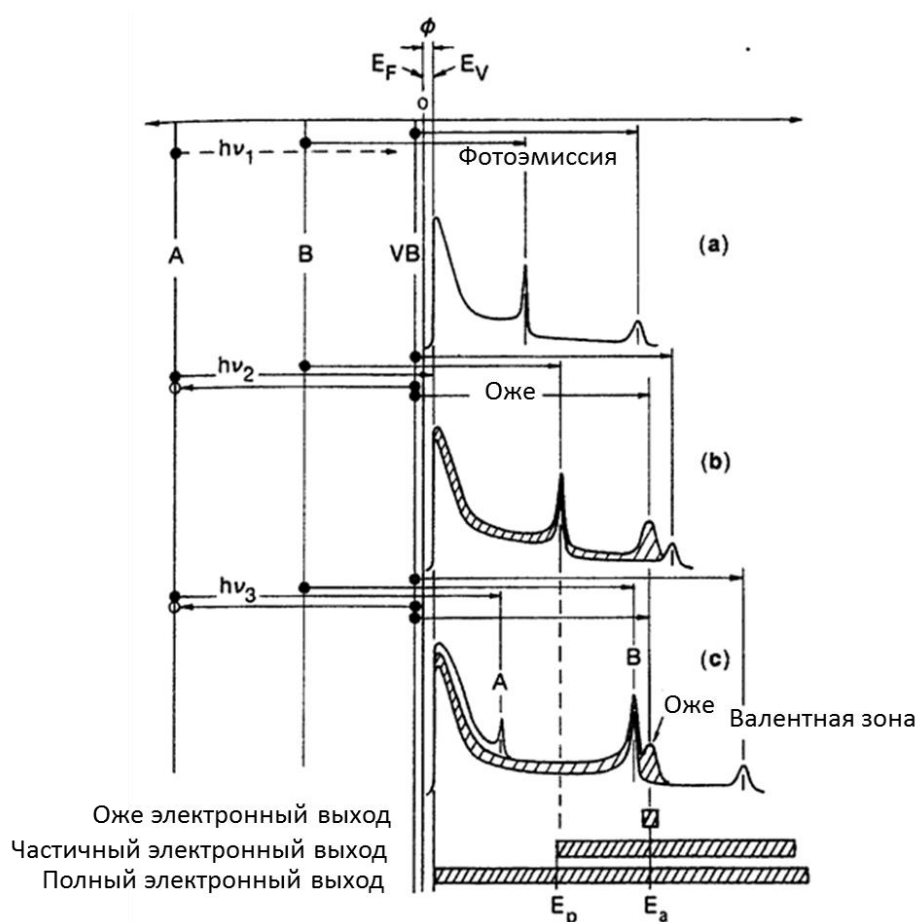


Рисунок 2.12 Энергетическая диаграмма и условный спектр фотоэмиссии, состоящий из двух остовных уровней A и B, Оже-пика и валентной зоны а) энергия излучения $h\nu_1$ ниже энергии возбуждения остовного уровня A б) энергия излучения $h\nu_2$ чуть выше энергии возбуждения остовного уровня A, но ниже энергии фотоэмиссии в) энергия излучения $h\nu_3$ значительно превышает энергию возбуждения остовного уровня A. Внизу показан вклад получаемого сигнала со спектра поглощения для различных методов регистрации поглощения: оже-электронный, частичный и полный электронный выход.

Полученные рентгеновские спектры поглощения были нормированы на ток кольца и на интенсивность потока фотонов в зависимости от их энергии. Зависимость интенсивности излучения от энергии получали по уже описанной методике в главе 3.2.1.3.

2.4.3. Дифракция медленных электронов

Благодаря использованию первичных электронов с низкой энергией (не выше 200 эВ), метод дифракции медленных электронов является важным методом определения кристаллической структуры поверхности. В данной работе метод ДМЭ использовали для исследования структурного совершенства получаемых образцов графена, в частности, для определения преимущественной ориентации доменов графена, а также для диагностики пленок Co, Ni, Au и поверхности Ir(111).

Дифрактограммы медленных электронов были получены на приборе Omicron LEED, установленном в камере пробоподготовки установки RGBL (синхротрон BESSY II). Для обеспечения лучшей поверхностной чувствительности значение энергии первичных электронов выбирали в диапазоне от 60 до 100 эВ.

2.4.4. Растровая электронная микроскопия

Метод растровой электронной микроскопии основан на детектировании вторичных электронов с кинетической энергией около 50 эВ, что особенно актуально при анализе приповерхностных слоёв систем с характерными особенностями микроструктуры, не превышающими единицы и десятки нанометров. В данной работе 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.

2.4.5. Сканирующая туннельная микроскопия

В основе метода сканирующей туннельной микроскопии лежит возникновение туннельного тока при приложении разности потенциалов между образцом и металлическим зондом микроскопа. При увеличении расстояния между зондом и образцом на 2.5 Å туннельный ток падает в 1000 раз, что определяет высокую (вплоть до атомарной) разрешающую способность туннельного микроскопа. Вследствие этого в диссертации метод СТМ применялся для исследования особенностей атомарной структуры исследуемых систем.

В данной работе СТМ-изображения поверхности образцов были получены на микроскопе Omicron VT SPM в ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» научного парка Санкт-Петербургского государственного университета с использованием игл из поликристаллического вольфрама.

2.4.6. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния изучает изменение частоты первичного оптического излучения вследствие его неупругого рассеяния на молекулах вещества. Положение и интенсивность полос в спектре КР используется для изучения молекулярной структуры и химической идентификации образца. Спектроскопия КР наиболее чувствительна к симметричным ковалентным связям с маленьким или отсутствующим дипольным моментом, а значит, хорошо подходит для изучения структурных особенностей в углеродных материалах. Спектры комбинационного рассеяния углеродных материалов (образцов многослойного графена и углеродных наностенок) измеряли на КР-микроскопе Renishaw InVia. Источником возбуждения служил Ar^+ -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.

2.4.7. Квантово-химическое моделирование

Для подтверждения некоторых полученных экспериментальных результатов в работе было проведено квантово-химическое моделирование исследуемых систем. Квантово-химический расчёт был использован также для определения химических сдвигов неизвестных компонент в фотоэлектронном спектре остовных уровней C 1s и O 1s.

Расчёт был выполнен в программном пакете VASP в рамках теории функционала плотности с использованием присоединённых плоских волн (метод PAW) с приближением обобщённого градиента (GGA)⁹. Для остовных электронов использованы стандартные псевдопотенциалы. Была выбрана двумерная сетка k-точек 5x5.

Химический сдвиг оценивали в приближении начального состояния как изменение электростатического потенциала, создаваемого в центре каждого атома остальными атомами и электронами. Выполнена полная оптимизация геометрии структур.

⁹ Расчёт проводился сотрудником МГУ им. М.В. Ломоносова А. Волыховым

Глава 3. Исследование химических реакций углеродных материалов с оксидами, пероксидами и надпероксидами щелочных металлов

Исследование реакций восстановления кислорода, происходящих на поверхности углеродного катода в литий-воздушном аккумуляторе представляет собой комплексную задачу, сложность которой обусловлена одновременным протеканием целого ряда электрохимических и химических реакций формирования продуктов разряда аккумулятора, а также побочных химических процессов, приводящих к деградации не только самого углеродного материала, но и электролита [13]. Чтобы упростить эту задачу и вычленить роль отдельных процессов, в настоящей работе разработаны модельные электрохимические и химические системы. В настоящей главе представлены результаты исследования модельных химических систем..

3.1. Реакционная способность углеродных материалов по отношению к оксиду и пероксиду лития

Пероксид лития является основным продуктом разряда ЛВА, как отмечалось в главе 2, поэтому электродный материал прежде всего не должен вступать в химическую реакцию с Li_2O_2 . Другим возможным продуктом разряда, который наблюдался в ряде работ [9, 88] наряду с пероксидом, является оксид лития. Термодинамический расчет, результаты которого приведены в Таблице 3.1, показывает, что углерод может реагировать как с пероксидом, так и с оксидом лития.

Таблица 3.1. Термодинамические параметры реакций образования оксида, пероксида и карбоната лития и их взаимодействия с углеродным материалом

№	Реакция	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS , Дж/моль*К	ΔG^0 , кДж/моль	ΔG при 10^{-8} мбар кислорода, кДж/моль
1	$2\text{Li} + 1/2\text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}$	-597.93	-123.13	-561.219	-544.09
2	$2\text{Li} + \text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}_2$	-633.8	-4.24	-632.536	-598.29
3	$\text{Li}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}_2$	-35.87	118.89	-71.317	-54.19
4	$\text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Li}_2\text{CO}_3$	-161.121	-161.121	-113.083	-95.96
5	$\text{Li}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 = \text{Li}_2\text{CO}_3 + 1/2\text{O}_2$	-175.385	-280.011	-91.900	-74.77
6	$\text{Li}_2\text{O} + \text{C} + \text{O}_2 = \text{Li}_2\text{CO}_3$	-610.04	-158.185	-562.877	-528.63
7	$2\text{Li}_2\text{O}_2 + \text{C} = \text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{CO}_3$	-538.3	-136.965	-497.463	-497.46
8	$\text{Li}_2\text{O}_2 + \text{C} + 1/2\text{O}_2 = \text{Li}_2\text{CO}_3$	-574.17	-277.075	-491.560	-474.43

Для того, чтобы изучить реакцию углеродных материалов с пероксидом и оксидом лития разработана система, в которой в ходе восстановления молекулярного кислорода литированным углеродным материалом (LiC_6) образуются Li_2O и Li_2O_2 . Конечно, в отличие от реальной электрохимической ячейки, где на первом этапе молекулярный кислород подвергается одноэлектронному восстановлению до надпероксидного интермедиата и лишь впоследствии превращается в пероксид путем диспропорционирования, в предложенной нами системе сразу происходит образование пероксида и оксида лития. При этом достоинством этой модельной системы является возможность изучать интерфейс (Li_2O , Li_2O_2)/C поверхностно-чувствительными методами – ДМЭ, РФЭС и ФЭСУР. Для исключения реакции пероксида и оксида лития с водой и углекислым газом воздуха, эксперимент проводили *in situ* в единой вакуумной системе, что отличает технику эксперимента от описанных в литературе *ex situ* исследований подобных систем [166-168]. Для формирования LiC_6 на углеродный материал в условиях СВВ напыляли литий и проводили его интеркаляцию. После этого систему выдерживали при контролируемом давлении кислорода.

Нами исследованы три различных углеродных материала: эпитаксиальный однослойный графен, выращенный на Ni(111), многослойный графен на никелевой фольге и углеродные наностенки (вертикальный графен). Использование эпитаксиального графена позволяет нам отследить перенос электрона на уровне зонной структуры с использованием ФЭСУР, а сравнение планарного многослойного графена и углеродных наностенок позволяет учесть роль процессов транспорта ионов лития.

Исходный эпитаксиальный графен, выращенный на тонкой плёнке Ni(111), характеризуется четкой картиной ДМЭ (Рисунок 3.1, а), которая соответствует гексагональной структуре, что подтверждает высокое качество графена и соответствие его решетки поверхностной сетке атомов подложки [169]. В спектрах рентгеновского поглощения уровня C-K наблюдаются интенсивные компоненты π^* и σ^* резонансов (Рисунок 3.1, б). При нормальном падении рентгеновского излучения компонента, соответствующая π^* резонансу, имеет нулевую интенсивность, а компонента, отвечающая σ^* резонансу, наиболее интенсивна. При уменьшении угла падения рентгеновского излучения до 45° , 30° и 10° наблюдается постепенное увеличение интенсивности компоненты, отвечающей π^* резонансу и уменьшение интенсивности спектральной особенности, соответствующей σ^* резонансу. Подобная угловая зависимость интенсивности пиков характерна для графена на атомно-плоской металлической подложке [170]. Пик в области энергии фотонов 286.8 эВ появляется из-за взаимодействия графена с подложкой, а именно гибридизации электронных состояний [170], а слабый пик 284 эВ отвечает краю поглощения Ni-

L (853 эВ), возникающему при трехкратной энергии фотонов (третий порядок дифракционной решетки).

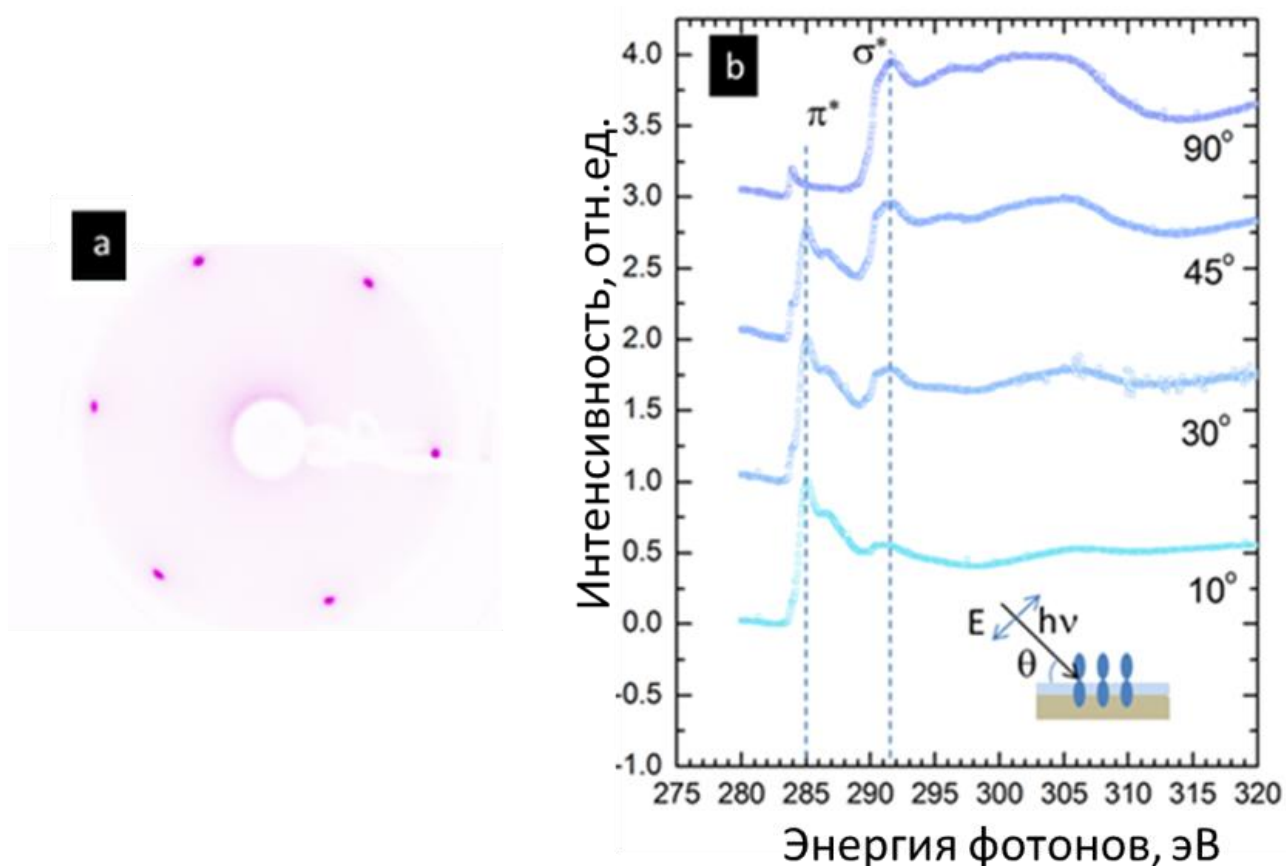


Рисунок 3.1. Характеристика графена на Ni(111): а) картина ДМЭ, б) Спектры рентгеновского поглощения для С-К края, записанные при разных углах падения относительно поверхности подложки. Внизу схематично показана геометрия эксперимента.

Электронное взаимодействие между графеном и подложкой приводит также к сдвигу фотоэлектронного пика С 1s в область более низкой энергии связи по сравнению с квазисвободным графеном [158] (Рисунок 3.2, а).

Изображение зонной структуры вдоль направления Γ - K - M в первой зоне Бриллюэна по данным ФЭСУР для графена на Ni(111), показано на Рисунке 3.2б. Четкая структура π и σ зон свидетельствует о достаточно высоком структурном качестве полученного графена. Слабо диспергирующие зоны вблизи уровня Ферми соответствуют гибридным состояниям Ni 3d и С 2p_z [158]. Это взаимодействие приводит к нарушению линейной дисперсии состояний вблизи уровня Ферми, характерной для свободного графена, а также к сдвигу π зоны графена на 3 эВ ниже E_F [130].

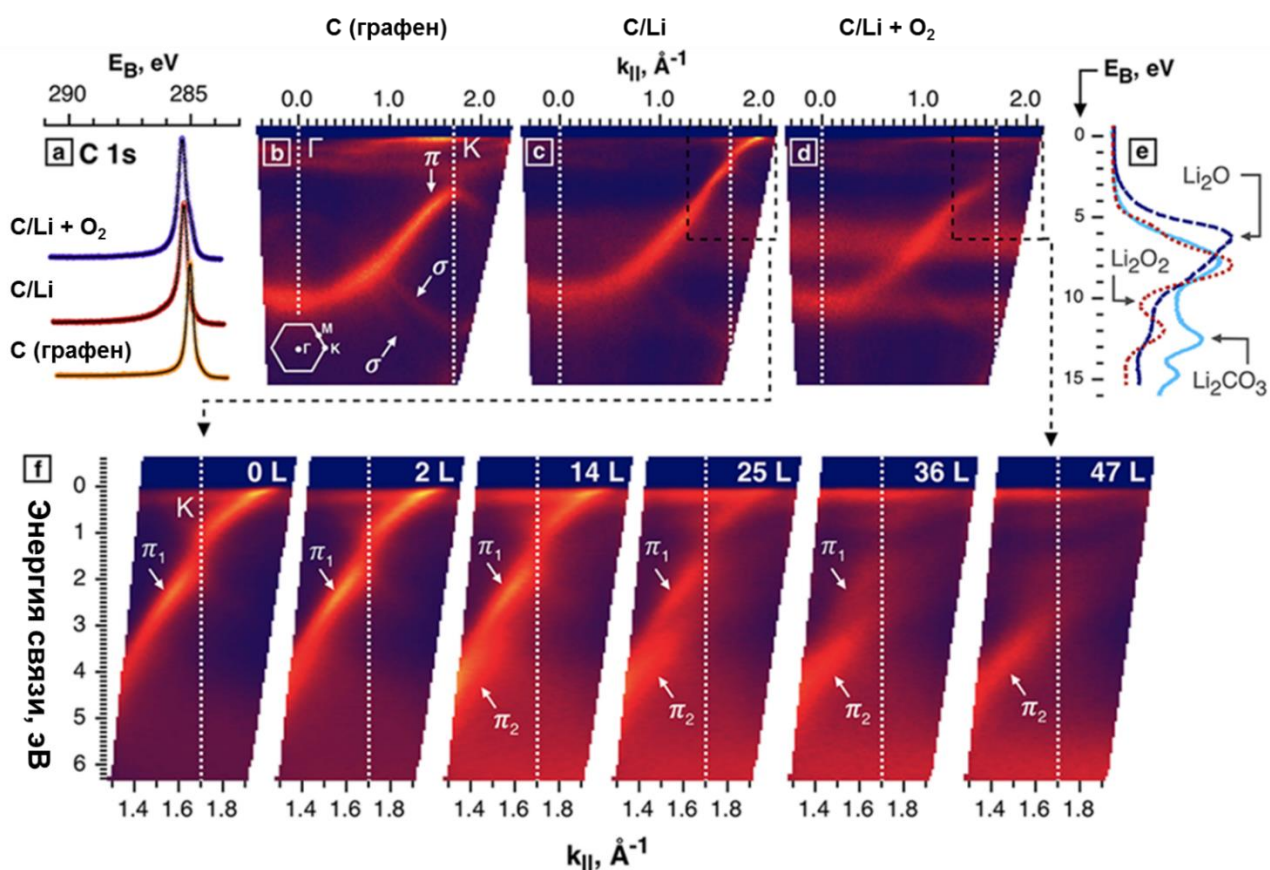


Рисунок 3.2. а) Фотоэлектронные спектры остовных уровней C1s а) и b-d) спектры ФЭСУР исходного графена, литированного графена и литированного графена, обработанного кислородом е) спектр валентной зоны для образцов оксида, пероксида и карбоната лития. f) ФЭСУР спектры вблизи К точки первой зоны Бриллюэна, зарегистрированные при окислении литированного графена, доза кислорода в Ленгмюрах указана сверху каждого спектра.

Осаждение лития на графен приводит к ионизации атомов лития и переносу 2s электронов лития в электронную систему графена. В результате нагрева образца до 150 °С литий интеркалируется под графен, что приводит к исчезновению гибридизации между состояниями Ni 3d подложки и C2p_z графена, вследствие чего π зона графена сдвигается в сторону более низких энергий связи, а зона проводимости графена π^* заполняется 2s электронами лития; в результате этого точка Дирака сдвигается на 1.6 эВ ниже уровня Ферми (Рисунок 3.2, с, f). При этом все атомы лития находятся в ионизированном состоянии, происходит полный перенос электрона от атомов лития к атомам углерода, о чём говорит отсутствие состояний Li 2s в наблюдаемой картине дисперсии зон. В процессе литирования графена также происходят изменения в фотоэлектронном спектре C 1s (Рисунок 3.2, а). В частности, из-за изменения работы выхода электронов наблюдается сдвиг пика в сторону больших энергий связи на 0.2 эВ; происходит

уширение пика и увеличение параметра асимметрии из-за плазмона Друде [171-173], что согласуется с литературными данными по литированному графиту [174-176].

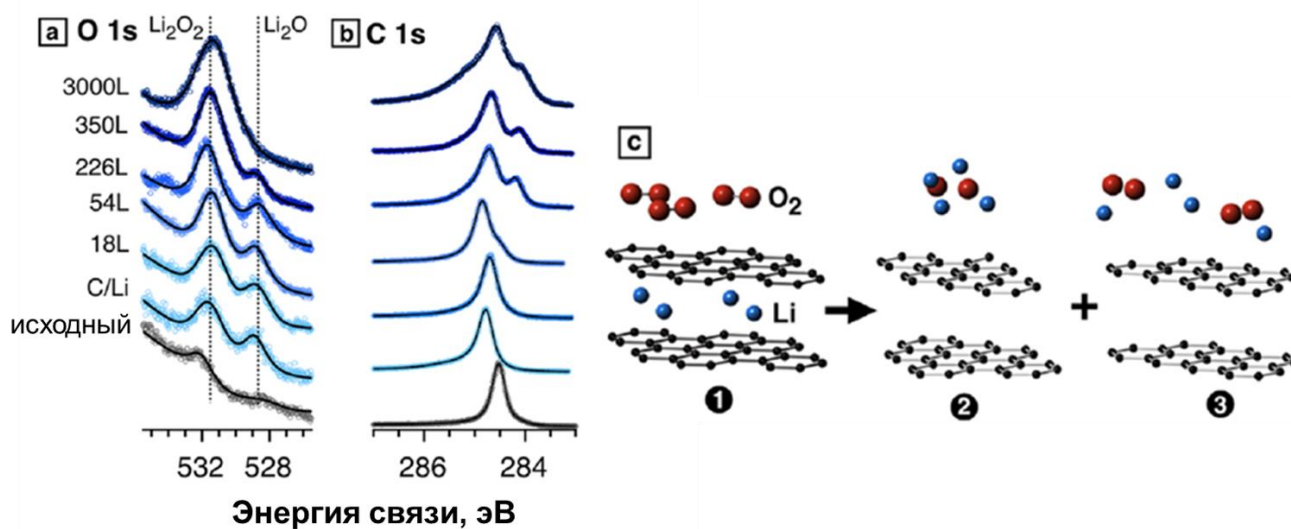


Рисунок 3.3. Фотоэлектронные спектры а) O 1s и б) C 1s основных уровней образцов исходного графена, литированного графена и литированного графена в процессе обработки молекулярным кислородом в) оптимизированная геометрия для структур двуслойного графена 1) литированный двуслойный графен с адсорбированным молекулярным кислородом, 2) кластер оксида лития на поверхности двуслойного графена 3) кластер пероксида лития на поверхности двуслойного графена.

Полученный литированный графен представляет собой систему, обладающую сильными восстановительными свойствами по отношению к кислороду.

Обработка литированного графена молекулярным кислородом приводит к

- 1) формированию литий-содержащего продукта на поверхности графена,
- 2) переносу электрона от графена к кислороду.

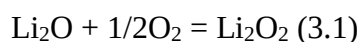
В фотоэлектронном спектре O 1s (Рисунок 3.3, а) наблюдается 2 пика, которые, согласно литературным данным (Таблица 3.2), относятся к пероксиду (531.5 эВ) и оксиду лития (528.5 эВ). Широкий разброс значений энергий связи пероксида и оксида лития в различных литературных источниках, связан с диэлектрическими свойствами этих соединений. Вследствие малой проводимости в процессе фотоэмиссии поверхность образца заряжается положительно, и в фотоэлектронных спектрах возникает сдвиг в сторону больших энергий связи. В проведённом нами эксперименте синтезирована тонкая плёнка оксида и пероксида лития на проводящей подложке, вследствие чего эффект подзарядки образца минимален, и измеренные значения энергии связи должны быть наиболее близки к истинным. Экспериментально наблюдаемая нами разница между положениями по энергии связи оксида и пероксида лития 2.5 эВ находится в

согласии с расчётами, проведёнными в рамках теории функционала плотности для кластеров (2.8 эВ) и объёмных фаз (3 эВ) пероксида и оксида лития (Рисунок 3.3, с; Таблица 3.2).

Таблица 3.2. Данные по положению пиков оксида, пероксида и карбоната лития в фотоэлектронных спектрах основных уровней Li 1s, O 1s и валентной зоны.

Ссылка	Энергия связи, эВ										
	Li ₂ O ₂			Li ₂ O			Li	Li ₂ CO ₃			
	Li 1s	O 1s	VB	Li 1s	O 1s	VB	Li 1s	Li 1s	O 1s	C 1s	Валентная зона
Данная работа	54.5	531.5	8, 11.5	53.5	528.5	6, 8	-	-	-	-	-
[167]	56.6	534	8.5, 11.5	56.6	531.2	6	56	57.8	531.4	289.7	7,15,12
[166]	54.5	532	-	53.6	528.6	-	-	55.4	532	290	-
[168]	56.4	533.1	11.3	55.6	530.6	-	-	-	-	-	-
[177]	-	533	8.5	-	530	5.5	-	-	-	-	-
[178]	55.6	531.5	-	-	-	-	-	-	532	290.5	-
[179]	56.6	532.7	-	55	530.9	-	-	-	-	290.8	-

Согласно O 1s спектрам (Рисунок 3.3, а), увеличение выдержки образца в кислороде приводит к росту относительного количества пероксида, которое достигает практически 100 % при 256 Л. Конверсия оксида лития в пероксид протекает по реакции:



Был также определён состав продуктов взаимодействия путём расчета соотношения атомных концентраций элементов. Однако, расчёт соотношения Li/O сильно осложнен отсутствием корректных теоретических расчетов сечений фотоионизаций для кинетической энергии фотоэлектронов меньше 200 эВ [14]. Значения сечений фотоионизации, широко используемые при расчёте концентраций методом РФЭС получаются с помощью квантово-механических моделей процесса фотоэмиссии, которые используют одноэлектронное приближение Хартри-Фока, несправедливое для электронов с низкой кинетической энергией. В настоящей работе была проведена оценка отклонений расчетных сечений, для чего соотношение Li/O, полученное делением расчетных сечений Li 1s и O 1s, сравнивали с экспериментальными данными, рассчитанными по соотношению компонент оксида и пероксида в O 1s спектре по формуле

$$\text{Li/O} = (2I_1/I_2 + 1)/(I_1/I_2 + 1) \quad (3.2)$$

где I_1 и I_2 - интенсивности спектральных компонент, относящихся к оксиду и пероксиду лития. Результаты представлены на Рисунке 3.4. Обнаружено, что для низких кинетических энергий экспериментальные сечения фотоионизации могут отличаться от теоретических в 2.5 раза. Скорректированные значения фотоионизации сведены в Таблице 3.3 и могут быть использованы

при расчёте концентраций лития и кислорода из фотоэлектронных спектров O 1s и Li 1s, зарегистрированных методом РФЭС на синхротронном излучении.

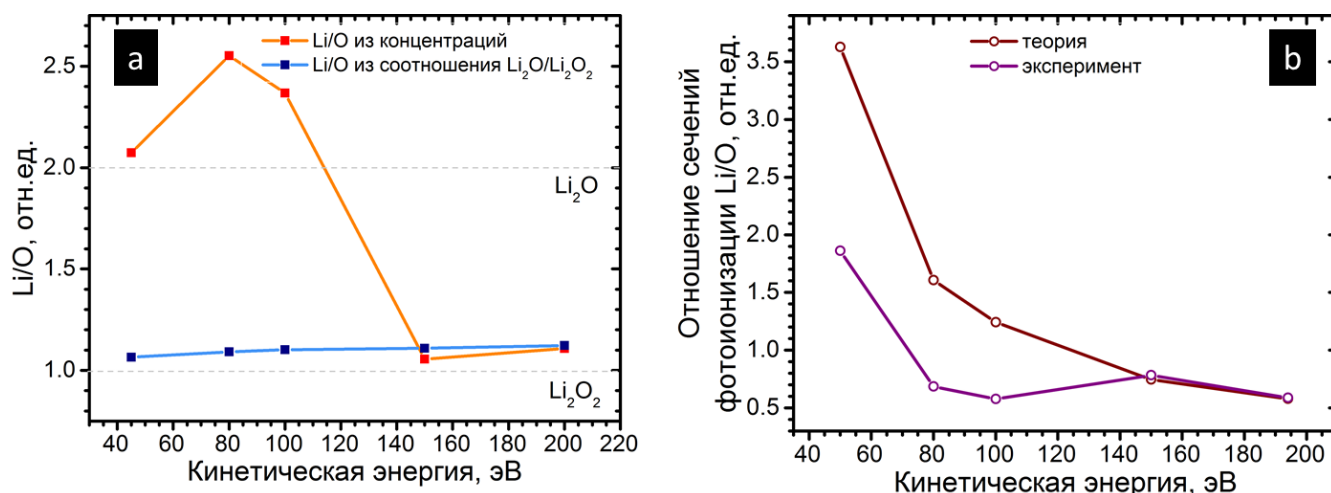


Рисунок 3.4. а) соотношение Li/O, рассчитанное из концентраций с теоретическими значениями сечений фотоионизации и рассчитанное из O 1s спектра по соотношению оксида и пероксида лития; б) отношение сечений фотоионизации Li/O, взятое из литературы [162] и полученное экспериментально из а)

Таблица 3.3. Соотношение сечений фотоионизаций Li/O, рассчитанное из теории [162] и экспериментальных данных, полученных в работе

Кинетическая энергия, эВ	Теория	Эксперимент
45	3.63	1.86
80	1.61	0.69
100	1.25	0.58
150	0.75	0.79
194	0.58	0.59

Отслеживание переноса электрона от графена к кислороду возможно как по изменению C 1s спектров, так и непосредственно по смещению заполненных зон по данным ФЭСУР. Следует отметить, что передача электрона идет пространственно неоднородно по поверхности углеродного материала (Рисунок 3.2, f). Если бы процесс деинтеркаляции происходил однородно по всей поверхности, точка Дирака постепенно смещалась бы к первоначальному положению в исходном графене, однако вместо этого нами наблюдалось образование двух π состояний в графене, одно из которых отвечает полностью литированному графену, а другое – полностью делитированному (обозначены π_1 и π_2). Сложный характер изменений в спектрах C 1s (Рисунок 3.3, b), в частности, появление новых компонент и нелинейное изменение положения пика также свидетельствуют о неоднородном процессе деинтеркаляции лития и образовании кластеров оксида и пероксида лития на поверхности графена. По окончании процесса деинтеркаляции

лития в спектрах ФЭСУР наблюдается одна π зона графена, положение которой соответствует исходному образцу, а также появляются две новые зоны O 2p, соответствующие пероксиду и оксиду лития. Отсутствие дисперсии в данных зонах объясняется случайной ориентацией кластеров оксида и пероксида лития на углеродной поверхности. Однако положение этих O 2p состояний в спектрах ФЭСУР соответствуют спектрам валентной зоны оксида и пероксида лития, зарегистрированных для образцов литированного многослойного графена и углеродных наностенок, выдержанных в кислороде.

Таблица 3.4. Энтальпии образования (на один атом лития) и химические сдвиги в фотоэлектронном спектре O 1s, рассчитанные методом теории функционала плотности

Структура	Энтальпия образования, эВ	Химический сдвиг относительно O ₂ , эВ
(1) Молекулярный кислород, адсорбированный на литированном графене	-0.20	-0.4
(2) Li ₂ O на поверхности графена	-2.01	-5.4
(3) Li ₂ O ₂ на поверхности графена	-1.80	-2.6
Объёмная фаза Li ₂ O		-4.8
Объёмная фаза Li ₂ O ₂		-1.8
Li ₂ CO ₃ на поверхности графена	-16.27	-2.44

Далее процессы восстановления кислорода на поверхности интеркалированных литием углеродных материалов были также изучены для многослойного графена и углеродных наностенок. Образцы многослойного графена и наностенок состоят из 10-15 слоёв углерода и отличаются ориентацией графеновых плоскостей относительно подложки (Рисунок 3.5). Графеновые плоскости многослойного графена лежат параллельно подложке, а сам многослойный графен не является эпитаксильным, однако обладает низкой концентрацией дефектов, на что указывает достаточно низкая интенсивность D-моды в спектре комбинационного рассеяния (Рисунок 3.6). В образцах наностенок плоскости углерода располагаются преимущественно перпендикулярно подложке. Стенки имеют переменную толщину, они толще у основания в силу особенностей ростовых процессов, вследствие чего вся поверхность наностенок содержит большое количество оборванных слоев, что было ранее показано в литературе [180]. В целом для этого материала характерна более интенсивная D-мода в спектре комбинационного рассеяния (Рисунок 3.6).

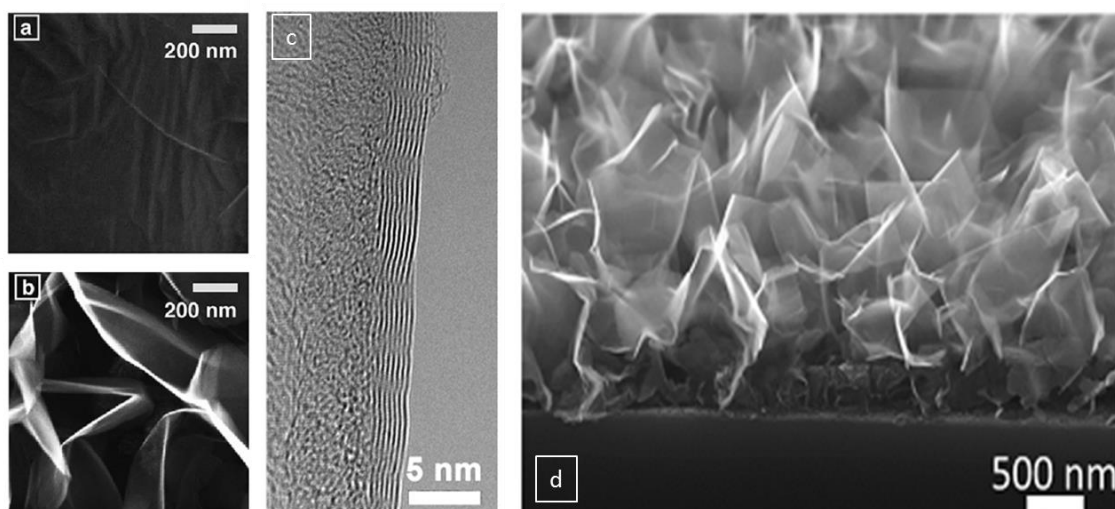


Рисунок 3.5. а) СЭМ изображение многослойного графена; Углеродные нанотенки b, d) СЭМ изображение углеродных нанотенок на Si подложке с) ПЭМ изображение отдельной углеродной нанотенки

Взаимодействие молекулярного кислорода с литированными углеродными нанотенками и многослойным графеном, как и в случае однослойного графена, приводит к формированию преимущественно оксида лития на первоначальном этапе, а затем, при увеличении дозы молекулярного кислорода, к его полной конверсии в пероксид лития. Соответствующие спектры остовных уровней приведены на Рисунке 3.7, а. Спектры валентной зоны, полученные интегрированием по углу, также хорошо согласуются с литературными данными и данными ФЭСУР, полученными для однослойного графена (Рисунок 3.7, b; Таблица 3.2.).

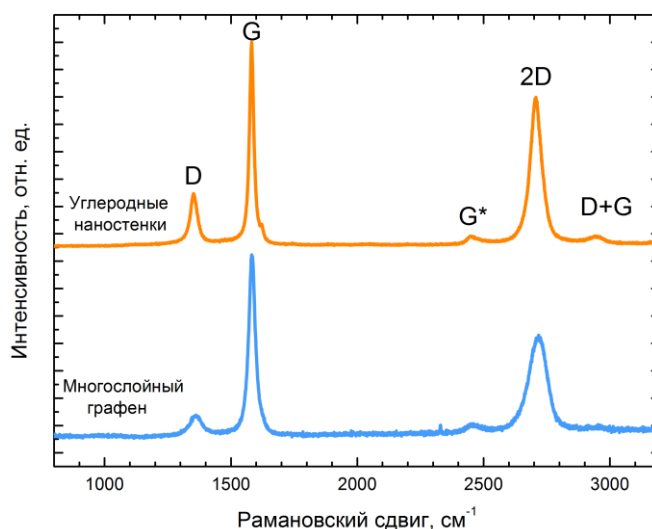


Рисунок 3.6. Спектры комбинационного рассеяния образцов углеродных нанотенок (сверху) и многослойного графена (снизу)

Для сравнения скорости восстановления кислорода использовали величину степени превращения LiC_6 в пероксид и оксид лития, рассчитанная по формуле

$$\alpha = (I - I_{\min}) / (I_{\max} - I_{\min}) \quad (3.3)$$

где I , $I_{\min}$ и $I_{\max}$ соответствуют интегральной интенсивности фотоэлектронного пика O 1s при заданной, начальной и конечной дозе кислорода, соответственно. Из Рисунка 3.7, с следует, что скорость восстановления кислорода на углеродных наностенках и многослойном графене оказывается одинаковой несмотря на тот факт, что углеродные наностенки содержат гораздо большее число краевых атомов, которые по литературным данным [181] проявляют каталитическую активность в процессах восстановления кислорода. В то же время скорости деинтеркаляции лития, определяемые изменением соотношения Li/C (Рисунок 3.7, d), сильно различаются. Это можно объяснить различием коэффициентов диффузии лития в направлении, параллельном и перпендикулярном базальной плоскости графита, которое составляет примерно 5 порядков величины [182] (10^{-6} и 10^{-11} см²/с, соответственно). В результате количество лития на поверхности углеродных наностенок прирастает значительно быстрее, чем на поверхности многослойного графена. Вследствие большого числа краев, углеродные наностенки более равномерно покрыты литиевым продуктом, что подтверждается данными спектромикроскопического анализа, которые представлены на Рисунке 3.8. В многослойном графене литий выходит на поверхность по дефектам (доменным стенкам, вакансиям и т.д.), что приводит к формированию больших островков пероксида лития, неравномерно распределённых по поверхности. Поскольку скорость восстановления кислорода на углеродных наностенках и многослойном графене одинакова, а скорости деинтеркаляции лития существенно различаются можно сделать вывод о том, что транспорт лития не является лимитирующей стадией рассматриваемого процесса.

Итак, конечным продуктом является восстановления кислорода на литированных углеродных поверхностях наностенок, однослойного и многослойного графена является пероксид лития. Несмотря на большое отрицательное изменение энергии Гиббса реакции пероксида лития с углеродом (Таблица 3.1.), а также высокие отрицательные значения энтальпии образования карбоната лития, рассчитанные методом теории функционала плотности (Таблица 3.4), экспериментально при 298K образование карбоната лития не наблюдается (Рисунок 3.8, e).

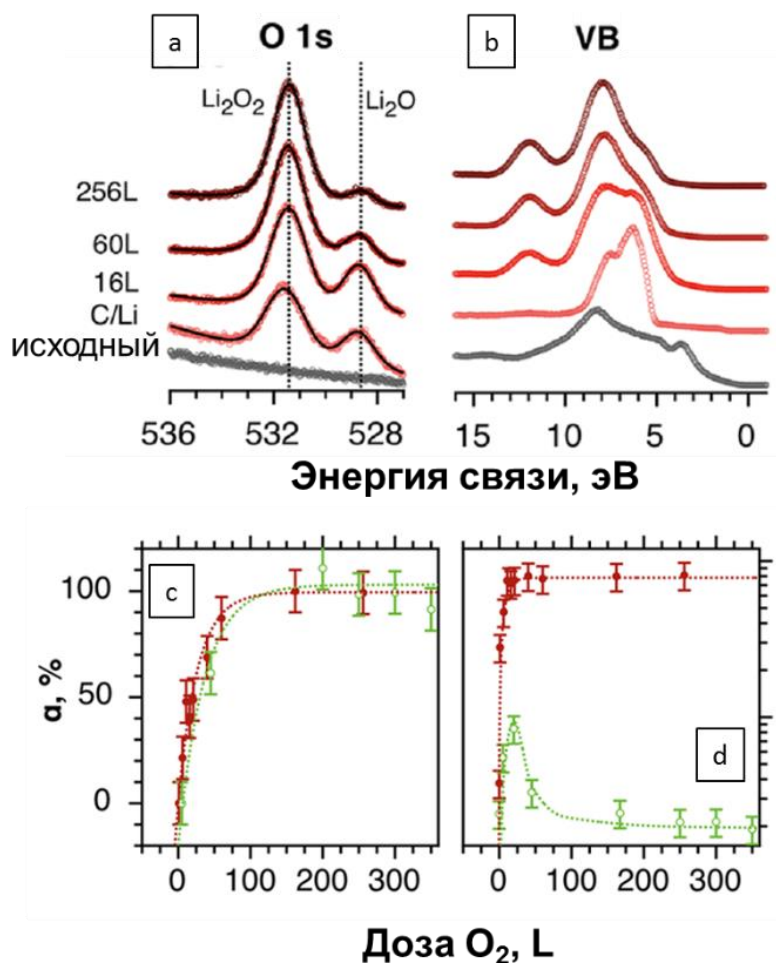
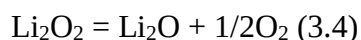


Рисунок 3.7. Фотоэлектронные спектры основного уровня O 1s (a) и валентной зоны (b) исходных, литированных и обработанных молекулярным кислородом углеродных наностенок; (c) степень превращения и (d) отношение Li/C, рассчитанное для углеродных наностенок (красная кривая) и многослойного графена (зелёная кривая)

Нами был проведен эксперимент при температурах до 550°C . Для этого были выбраны углеродные наностенки, поскольку, вследствие наличия большого числа краевых атомов, в этом случае следует ожидать максимальной реакционной способности. Анализ фотоэлектронных спектров O 1s и C 1s (Рисунок 3.9), а также спектров валентной зоны образцов, нагретых в вакууме, показал, что реакция между углеродом и пероксидом не происходит вплоть до 550°C . По достижении этой температуры происходит разложение пероксида лития и образование оксида лития по реакции



Отсутствие реакционной способности углеродных наностенок с пероксидом лития во всем температурном диапазоне его устойчивости в вакууме свидетельствует о кинетических затруднениях процесса.

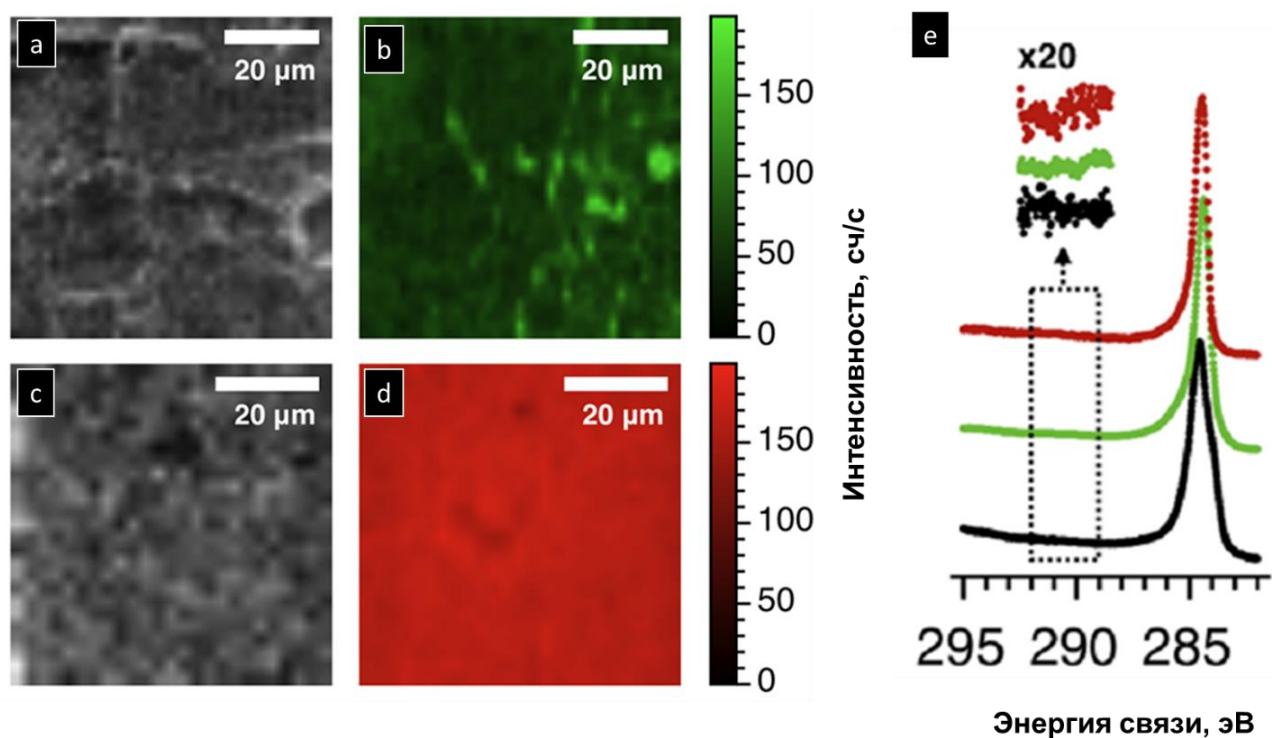


Рисунок 3.8. а), с) Карты интенсивности фона, отображающие морфология продукта и б), d) карты интегральной интенсивности Li 1s фотоэлектронного спектра многослойного графена а), б) и углеродных нанотеноек с), d); е) фотоэлектронные спектры остовного уровня С 1s в конце процесса восстановления кислорода, полученные для углеродных нанотеноек (красный), многослойного графена (зелёный) и однослойного графена (чёрный). На вставке увеличен регион энергий связи, отвечающих карбонатным состояниям.

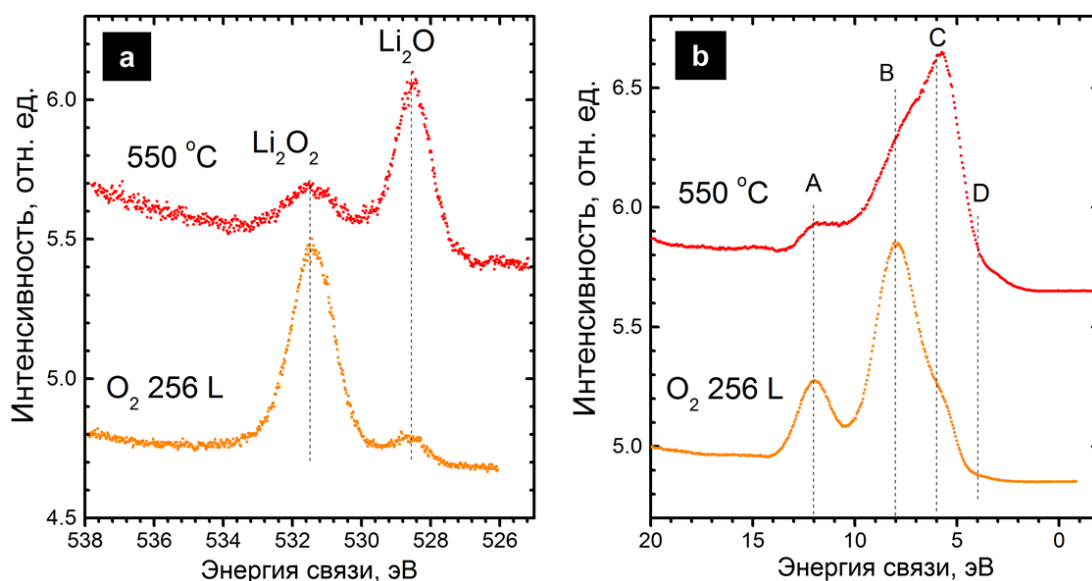


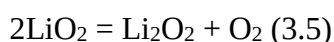
Рисунок 3.9. а) O1s фотоэлектронные спектры и спектры валентной зоны б) углеродных нанотеноек с пероксидом лития, нагретых до 550°C.

В результате проведённых экспериментов по восстановлению кислорода на литированных углеродных материалах – однослойном и многослойном графене, углеродных наностенках, было установлено, что в процессе восстановления кислорода происходит деинтеркаляция лития и образование первоначально смеси оксида и пероксида лития, которая при дальнейшей выдержке в кислороде переходит в чистый пероксид лития. Нагрев полученной системы до 550°C приводит к разложению пероксида и формированию оксида лития. Несмотря на большой энергетический выигрыш, ни один из рассмотренных углеродных материалов не вступает в реакцию образования карбоната ни с оксидом, ни с пероксидом лития. Следовательно, в ЛВА углеродный материал не вступает в реакцию с конечным продуктом разряда – пероксидом лития, а причиной формирования карбоната и разрушения углеродного положительного электрода является реакция углерода с интермедиатами процесса восстановления кислорода, например, надпероксидом лития.

3.2. Реакционная способность графена по отношению к надпероксидам лития и калия.

Надпероксид лития является наиболее химически активным интермедиатом реакции восстановления кислорода в литий-воздушном аккумуляторе [9]. В данной работе мы исследовали модельные химические системы для оценки реакционной способности углеродных материалов при взаимодействии с надпероксидами лития и калия. Исследование было проведено на примере модельного материала – эпитаксиального графена.

Надпероксид лития термодинамически нестабилен; согласно литературным данным при 298 К и давлении кислорода 1 атм происходит диспропорционирование надпероксида лития по реакции (1), свободная энергия Гиббса которой составляет -22.9 ккал/моль [20].



В литературе имеются сведения о получении надпероксида лития при низких температурах. В работах [20, 177, 183] синтез осуществляли в матрице твёрдого кислорода при температуре от 15 до 40 К, идентификацию продукта проводили при помощи КР спектроскопии. Показано, что надпероксид лития возможно получать как напылением лития на твёрдый кислород, так и конденсацией твёрдого кислорода на поверхности лития [177]. Методом ИК спектроскопии установлено, что LiO_2 обладает чисто ионной связью [183] и склонен к образованию более устойчивых димеров различной конфигурации $(\text{LiO}_2)_2$ [20]. В настоящее время не найдено способа, обеспечивающего получение чистого надпероксида лития; в полученных образцах, согласно данным РФЭС, всегда присутствуют примеси оксида и пероксида лития [177].

В настоящей работе надпероксид лития был получен в результате напыления лития на твёрдый кислород, предварительно сконденсированный на поверхности графена, схема эксперимента показана на Рисунке 3.1. Для исследования взаимодействия графена и надпероксида лития проводили постепенный нагрев до 220K с одновременной регистрацией РФЭ спектров на синхротронном излучении (установка RGBL синхротрона BESSY II).

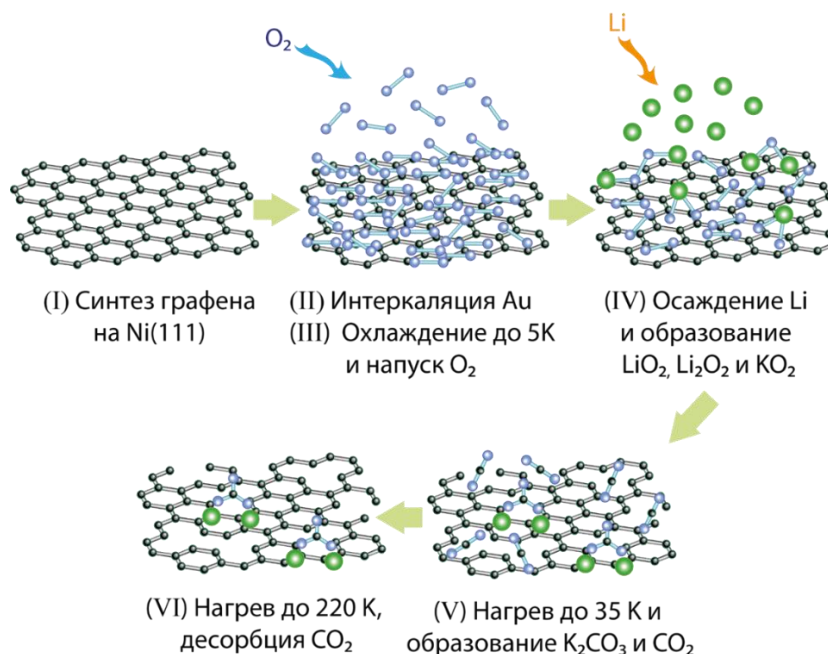


Рисунок 3.10. Схема проведения эксперимента по синтезу надпероксида лития в матрице твёрдого кислорода (I-IV) и исследованию его реакционной способности с графеном (V-VI)

Спектральные данные приведены на Рисунке 3.11. Исходный графен, синтезированный на Ni(111)/W(100) содержит 14,5% атомов, локализованных вблизи структурных дефектов; такие атомы обладают несколько иной электронной плотностью, что проявляется в спектре уровня C 1s в виде пика со сдвигом -0,5 эВ относительно пика, отвечающего sp^2 состоянию. В спектре также присутствует небольшой пик, относящийся к карбиду никеля (компонента с химическим сдвигом -1,6 эВ) который, тем не менее, не должен вносить значимых изменений в результаты эксперимента. Следует отметить, что синтез графена *in situ* по методике, описанной в разделе 2.2.3, позволил избежать загрязнения образца кислородом, о чём свидетельствует отсутствие пика кислорода в фотоэлектронном спектре O 1s (Рисунок 3.11, b). Поскольку графен, полученный на Ni (111), обладает значительной энергией взаимодействия с подложкой (-0,15 эВ) [117], его реакционная способность по отношению к надпероксиду лития может отличаться от таковой для реальных углеродных материалов, используемых в положительных электродах ЛВА. Поэтому под графен интеркалировали монослой золота. Для этого золото напыляли на графен после его синтеза и проводили отжиг образца при 550°C, что, согласно литературным данным,

приводит к существенному уменьшению электронного взаимодействия графена с подложкой; точка Дирака в электронной структуре графена оказывается на уровне Ферми [184]. При этом C 1s спектр сдвигается на -0,78 эВ, а состояние, соответствующее карбиду никеля, перестает быть заметным (Рисунок 3.11, с).

При охлаждении образца до 5K и последующим напуске кислорода в течение 1 мин при давлении 10^{-7} мбар на поверхности графена конденсируется твердый кислород. В спектре O 1s (Рисунок 3.11, f) появляются 2 пика, соответствующие, согласно литературным данным [177], синглетному (538.9 эВ) и триплетному (537.6 эВ) состояниям. В процессе проведения эксперимента было замечено, что воздействие рентгеновского излучения на систему «твёрдый O₂/графен» в течении часа приводит к активации кислорода и его реакции с графеном, в результате чего на поверхности образуются эпокси-группы в заметном количестве (соответствующие данные приведены в приложении А). Чтобы минимизировать этот эффект регистрацию фотоэлектронных спектров на каждом этапе проводили в новой области образца.

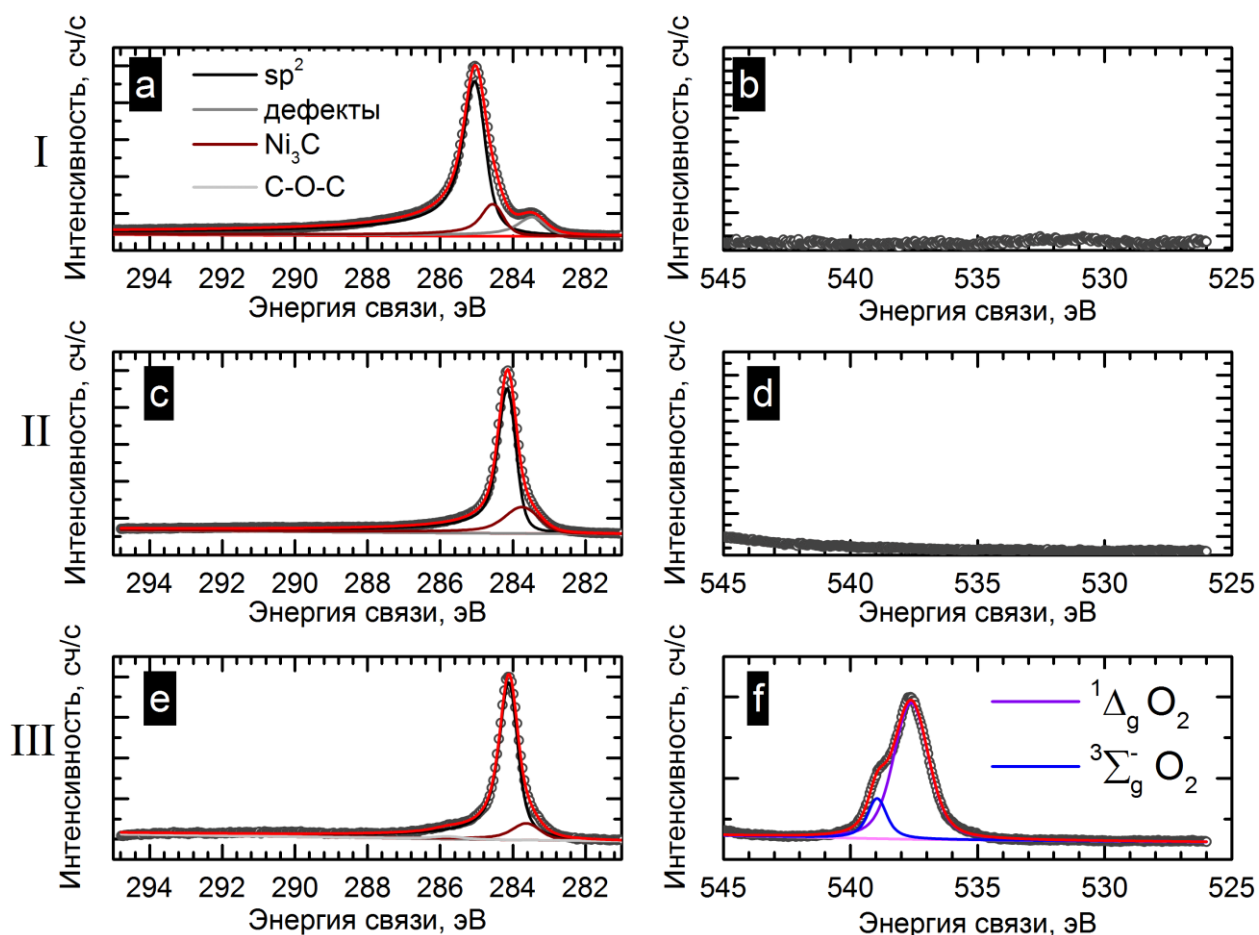


Рисунок 3.11. Фотоэлектронные спектры основных уровней C 1s (a,c,e) и O 1s (b,d,f), исходного графена, синтезированного на Ni (111) (a,b), графена с интеркалированным золотом (c,d) и графена с осаждённым твёрдым кислородом (e,f). Римские цифры соответствуют обозначению этапов эксперимента на Рисунке 3.1.

Напыленный на поверхность литий количественно реагирует с кислородом с образованием смеси надпероксида и пероксида лития в соотношении 60 % к 40 %; также наблюдается образование малого количества оксида лития. Спектры показаны на Рисунке 3.1, а соответствующие энергии связи приведены в Таблице 3.5. На предыдущем этапе исследования (см. Глава 3 п. 3.1) было установлено, что ни пероксид, ни оксид лития не взаимодействуют с графеном, а следовательно, все наблюдаемые изменения в химическом состоянии углерода в настоящем эксперименте связаны с реакциями надпероксида лития. Однако при 5 К таковых изменений не обнаруживается, то есть графен практически не реагирует с надпероксидом лития.

Таблица 3.5. Данные по положению пиков Li_2CO_3 , DEC, MeOCO_2Li , EtOCO_2Li (Рисунок 3.12) и твёрдого CO_2 в фотоэлектронных спектрах остовных уровней O 1s и C 1s

Ссылка	Энергия связи, эВ											
	CO_2 (тв)		DEC	MeOCO_2Li		EtOCO_2Li		Li_2CO_3		LiO_2	Li_2O_2	Li_2O
	C 1s	O 1s	C 1s	C 1s	O 1s	C 1s	O 1s	O 1s	C 1s	O 1s	O 1s	O 1s
[167]	-	-	-	-	-	-	-	531.4	289.7			
[166]	-	-	-	-	-	-	-	532	290			
[178]	-	-	-	-	-	-	-	532	290.5			
[179]	-	-	-	-	-	-	-	-	290.8			
[185]	292.5	535.9	-	-	-	-	-	-	-			
[186]	-	-	290.5, 286.4	290.1, 286.4	533.3, 531.8	290.1, 286.4	533.3, 531.8	531.8	290.1			
Данная работа	290.5	535.4	-	-	-	-	-	531.3	290.5	533.7	531.7	528.4

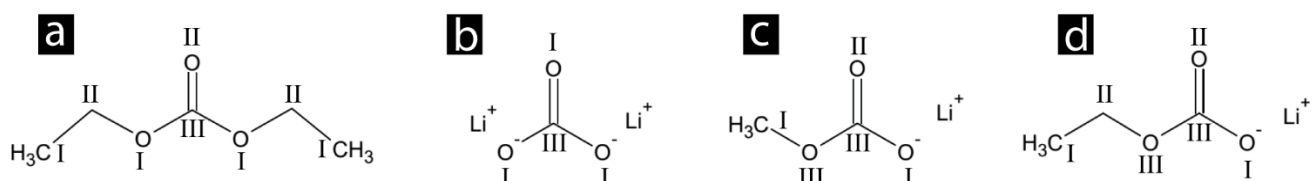


Рисунок 3.12. Структуры диэтилкарбоната (DEC) (a), карбоната лития (Li_2CO_3) (b), метилкарбоната лития (MeOCO_2Li) (c) и этилкарбоната лития (EtOCO_2Li) (d)

Постепенный нагрев со скоростью $\approx 0.5 - 1$ К/мин до 25 К приводит к началу реакции. Это можно заметить по изменению формы спектра C 1s, в котором появляется новая компонента с

энергией связи 290.5 эВ, отвечающее максимально окисленному кислородом углероду. В спектре O 1s возникает новое состояние с энергией связи 535.4 эВ. Отнесение наблюдаемых компонент химическим состояниям было проведено на основе литературных данных, приведенных в Таблице 3.5. Возможными продуктами взаимодействия являются твердый CO₂ и различные карбонаты – органический, полуорганический и неорганический. Органический карбонат связан с графеном двумя мостиковыми (эфирными) кислородами, полуорганический – одним, а неорганический карбонат Li₂CO₃ не связан с поверхностью. Примеры аналогов этих частиц приведены на Рисунке 3.12. В органическом карбонате (Рисунок 3.12, структура а) есть три вида атомов углерода – карбонатный (290 эВ, C-III), эфирный (286.4 эВ, C-II) и углерод, участвующий в C–C связи (C-I). Также присутствует два вида атомов кислорода –карбонатный O-II (531.8 эВ) и эфирный O-I (533.3 эВ) в соотношении 1:2. В полуорганическом карбонате (Рисунок 3.12, структура с, d) появляется заряд, который локализуется на одном атоме кислорода, не связанном с графеном O-I. Соотношения числа атомов различных видов таковы: C-I/C-III =1, O-II/O-I = 1 (структура с). В неорганическом карбонате (Рисунок 3.12, структура b) все кислороды эквивалентны (O-I), а атомы вида C-II отсутствуют.

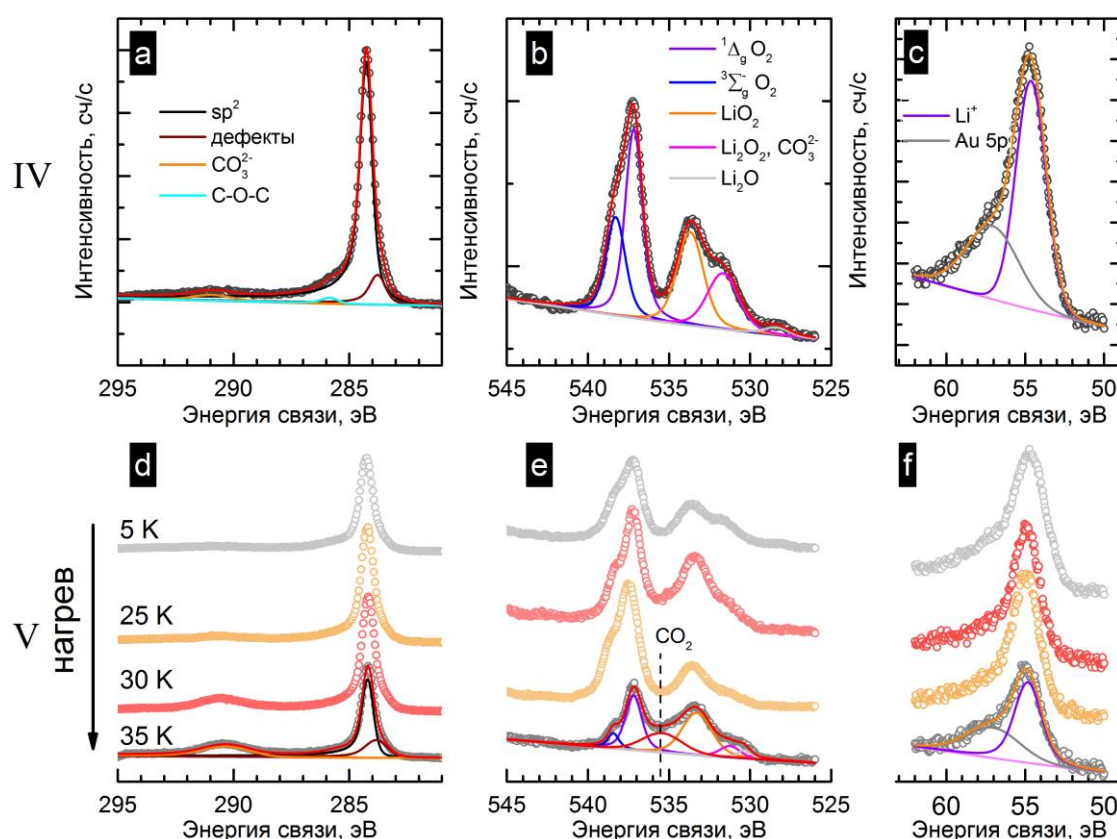


Рисунок 3.13. Фотоэлектронные спектры основных уровней C 1s (a,d), O 1s (b,e) и Li 1s (c,f) графена после конденсации кислорода и напыления лития при 5 К (a,b,c) и в процессе нагрева полученной системы до 35 К (d,e,f). Римские цифры соответствуют обозначению этапов эксперимента на Рисунке 3.1.

Поскольку в спектре C 1s после начала протекания реакции с надпероксидом лития практически отсутствует компонента, отвечающая C-II, можно заключить, что продуктом является либо Li_2CO_3 , либо CO_2 , либо их смесь. Наличие в спектре кислорода интенсивной компоненты, отвечающей углекислому газу, свидетельствует в пользу образования данного продукта. Кроме того, дальнейший нагрев образца выше 40 К сопровождается уменьшением интенсивности компонент, относящихся к продукту взаимодействия (Рисунок 3.14).

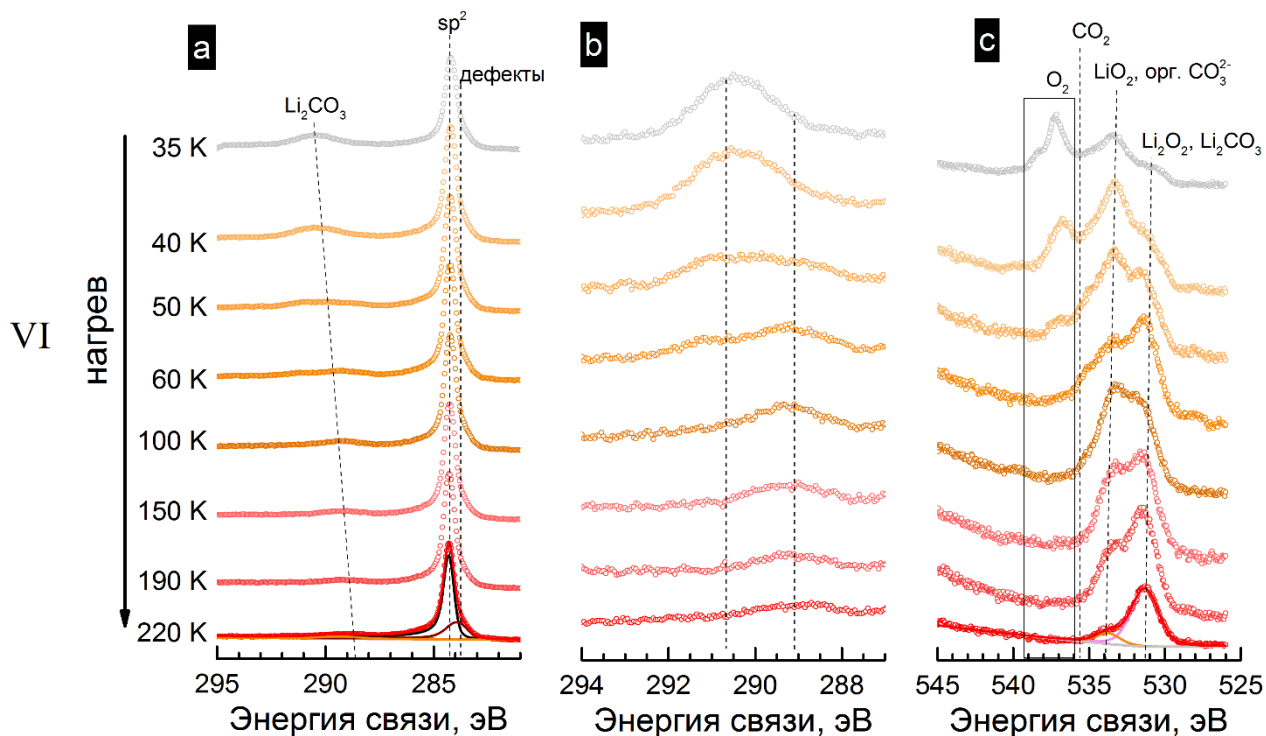
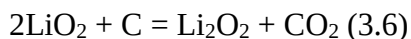


Рисунок 3.14. Фотоэлектронные спектры основных уровней C 1s (a, b) и O 1s (c), зарегистрированные при нагреве системы LiO_2 /графен с 35K до 220K.

Таким образом было показано, что надпероксид лития при температуре выше 25 К начинает реагировать с модельным углеродным материалом – графеном – с образованием углекислого газа



Следует отметить, что в ходе взаимодействия также образуется некоторое небольшое количество карбоната лития, который заметен по спектрам РФЭС после испарения CO_2 . При достижении 220 К на поверхности практически полностью отсутствует надпероксид лития.

Дальнейшее исследование кинетики протекающих процессов и установление механизма реакции осложняется двумя обстоятельствами. Во-первых, диапазон условий, в которых можно получить достаточное для экспериментов количество надпероксида лития, оказывается достаточно узким. Твердофазная реакция с выделением твердого CO_2 начинается уже при 25 К. Исследование процессов при температуре функционирования реального ЛВА (298 К) оказывается невозможным, а скорость реакции, очевидно, зависит от температуры. Выбор

температуры для проведения такого эксперимента в данном случае представляет собой компромисс между двумя факторами – устойчивостью LiO_2 и скоростью взаимодействия. Во-вторых, высокая техническая сложность и стоимость проводимых экспериментов затрудняет проведение систематических исследований. Для того, чтобы преодолеть эти трудности, исследовать механизмы процессов и сравнить реакционную способность различных материалов, в продолжении данной работы мы использовали не надпероксида лития, а его более устойчивый аналог – надпероксид калия [187]. Он термодинамически стабилен при комнатной температуре [188] и может быть получен *in situ* в вакуумной камере [189, 190]. Надпероксид калия получали напылением металлического калия в атмосфере кислорода [190]. Вариация давления кислорода позволяет контролировать долю надпероксида, пероксида и оксида калия в получаемой смеси продуктов [189].

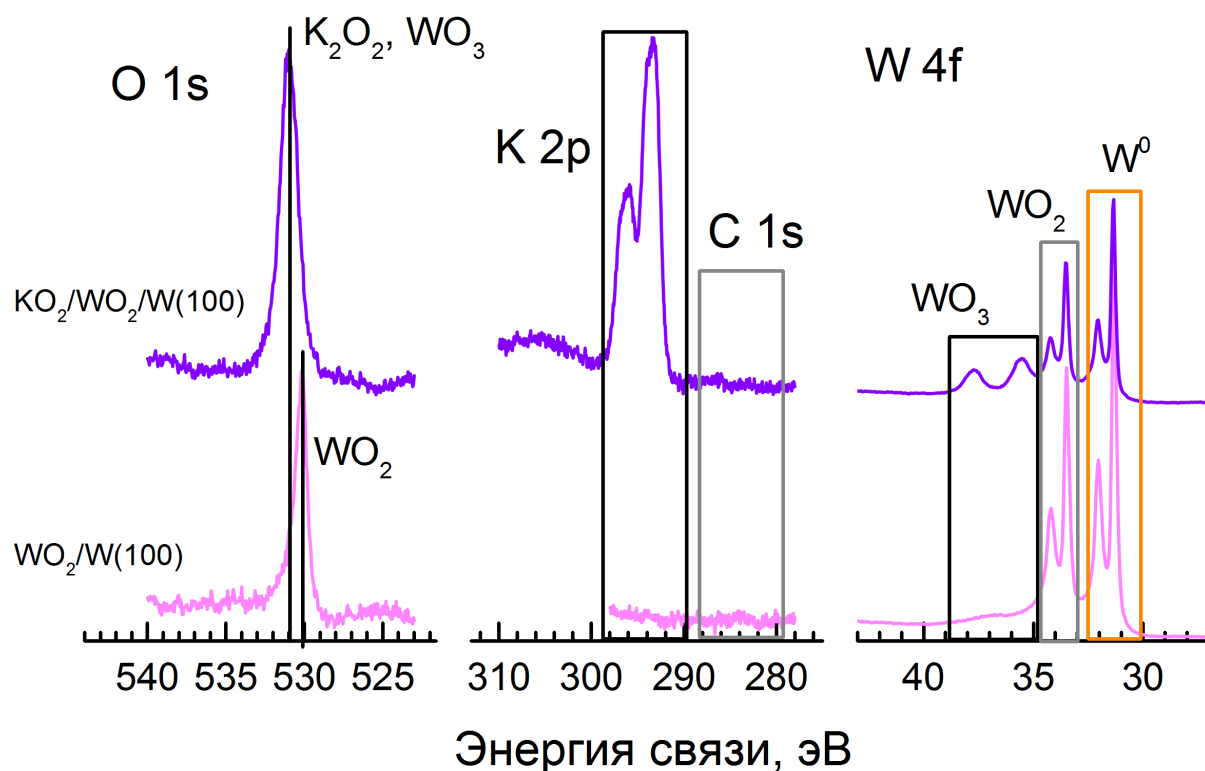


Рисунок 3.15. Фотоэлектронные спектры O 1s, K 2p + C 1s, W 4f исходного $\text{WO}_2/\text{W}(100)$ (снизу) и с напылённым KO_2 (сверху)

В данной работе калий напыляли на графен при парциальном давлении кислорода $8 \cdot 10^{-5}$ мбар в течение 5 мин. После этого полученную систему выдерживали при том же давлении кислорода в течение 80 минут для обеспечения полного протекания реакции. В данном эксперименте очень важно было избежать углеродных загрязнений поверхности. Такие загрязнения могут связаны с источником металлического калия. Для проверки отсутствия загрязнений надпероксид калия сначала получали на чистой поверхности оксидной пленки, образовавшейся в результате

окисления монокристалла вольфрама в камере подготовки спектрометра при 1000°C и давлении кислорода 10^{-7} мбар в течение 20 мин. Результаты показаны на Рисунке 3.15. Отсутствие какого-либо сигнала в области спектра, отвечающего энергии связи основного уровня С 1s свидетельствует об отсутствии примесей, способных исказить результаты эксперимента по исследованию реакционной способности графена по отношению к KO_2 . К сожалению, эксперимент с напылением KO_2 на оксидную пленку $\text{WO}_2/\text{W}(100)$ не дал ответа на вопрос о том, каков точный состав конденсата, поскольку WO_2 вступает в реакцию с надпероксидом с образованием WO_3 и K_2O_2 .

На Рисунке 3.16 приведены схема эксперимента исследований реакционной способности квазисвободного графена на подложке $\text{Au}/\text{Ni}/\text{W}(100)$, полученного по методике, описанной выше. Спектр С 1s для исходного графена показан на Рисунке 3.18, а. После интеркаляции золота пик сдвигается в сторону меньших энергий связи из-за подавления химического взаимодействия с подложкой, как было описано выше. Отсутствие пика кислорода на этапах синтеза графена и интеркаляции золота позволяет утверждать, что все наблюдающиеся состояния в О 1s после напыления KO_2 (Рисунок 3.18, f) относятся к продуктам реакции взаимодействия KO_2 с графеном.

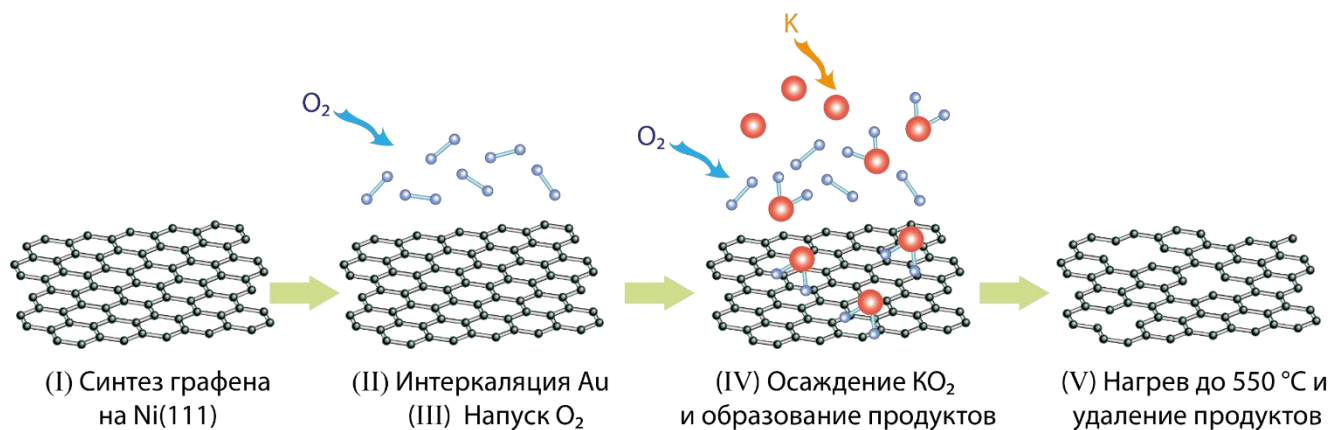


Рисунок 3.16. Схема проведения эксперимента по изучению реакционной способности надпероксида калия по отношению к графену

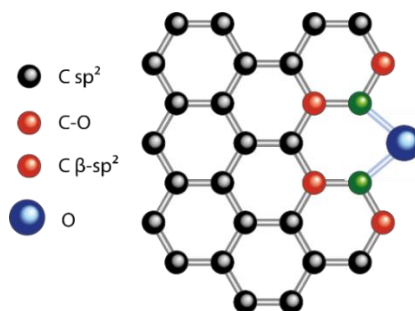


Рисунок 3.17. Схема, поясняющая обозначение атомов углерода в различном окружении

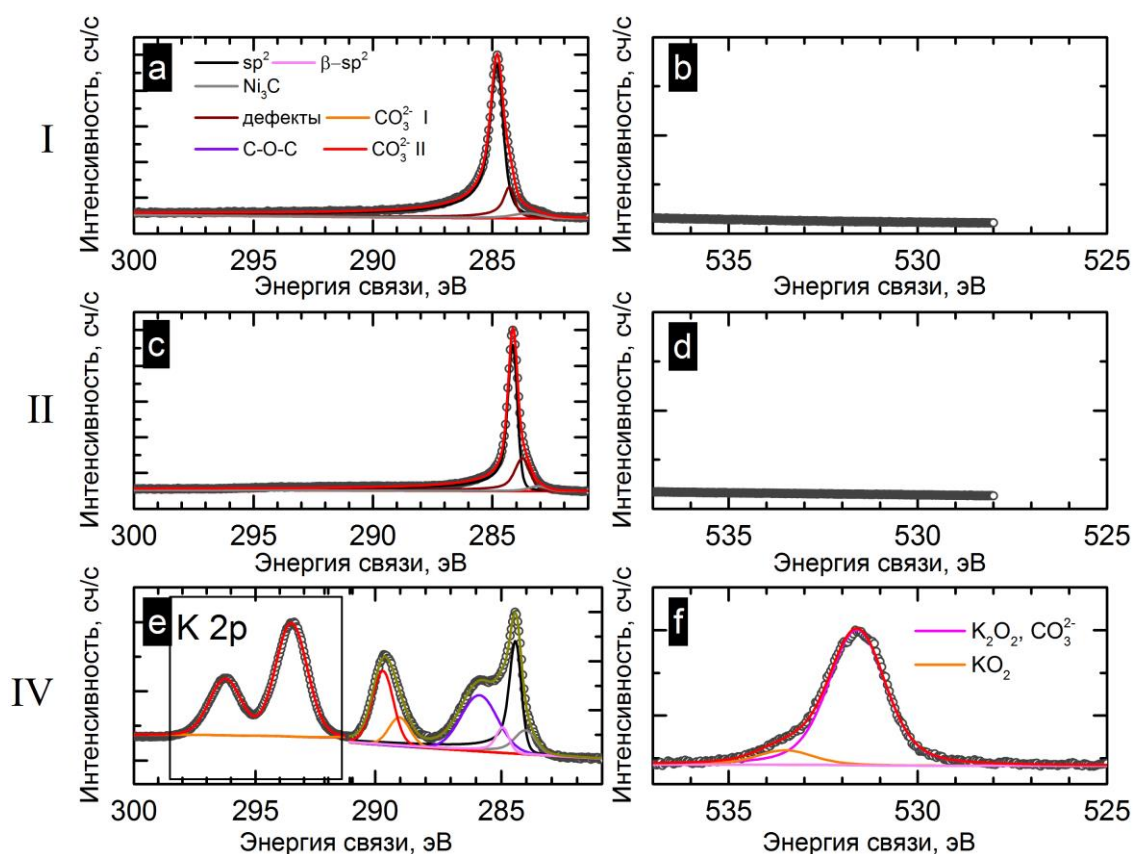


Рисунок 3.18. Фотоэлектронные спектры C 1s (a,c,e) и O 1s (b,d,f), исходного графена на Ni(111) (a,b), графена после интеркаляции золотом (c,d), и системы графен/Au/Ni(111) после напыления KO_2 . Римские цифры соответствуют этапам эксперимента на Рисунке 3.16.

Напыление калия на графен в кислородной атмосфере приводило к появлению двух широких пиков в фотоэлектронном спектре O 1s уровня – 533.5 эВ и 531.6 эВ, отвечающих по энергии смеси надпероксида и прочих возможных продуктов – пероксида калия и карбоната калия, кислород-содержащих функциональных групп на графене. По мере выдержки в кислороде отношение числа атомов кислорода, дающих вклад в первый и второй пик, падает. В спектре C 1s наблюдаются сильные изменения, свидетельствующие о высокой реакционной способности надпероксида калия по отношению к графену при комнатной температуре. В спектре хорошо различимы две новые особенности в области энергий связи 286 и 290 эВ. Суммарные данные по положению компонент и их соответствию химическим состояниям приведены в Таблице 3.6.

Существенное уширение основного пика и появление широкой компоненты в области больших энергий связи также типично для случая легирования графена металлическим калием [153, 159, 169]. Для того, чтобы исключить такую возможность, мы проводили дополнительное исследование методом ФЭСУР до и после осаждения надпероксида калия на графен/Ir (111). Результаты приведены на 3.19. В исходном графене наблюдаются π состояния графена, образующие конус Дирака; при этом точка Дирака находится практически на уровне Ферми.

Вследствие несоразмерности структур графена и Ir (111), параметры решётки которых отличаются более чем на 10%, графен становится корругированным, возникает структура муара, а соответствующий ей периодический потенциал создаёт реплики в зонной структуре графена [191]. Реплики, расположенные слева и справа от основного конуса Дирака, приводят к открытию узкой запрещённой зоны шириной 0,1 – 0,2 эВ (Рисунок 3.19, а). При напылении KO_2 в зонной структуре возникают новые состояния O 2p, соответствующие оксиду, пероксиду и надпероксиду калия, при этом не наблюдается никаких состояний металлического калия на уровне Ферми или же движения конуса Дирака, которое бы говорило о легировании графена (Рисунок 3.19, б). Таким образом, напыление KO_2 на графен не приводит к изменению электронной структуры графен/подложка, а следовательно, все регистрируемые изменения в спектре C 1s должны соответствовать исключительно изменению химического состояния углерода вследствие его окисления надпероксидом.

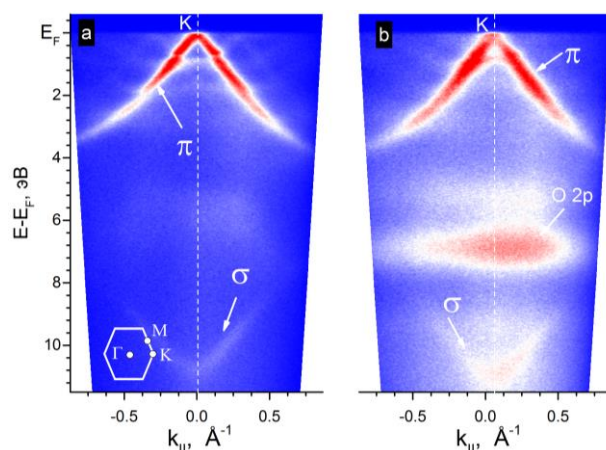


Рисунок 3.19. Спектры ФЭСУР исходного графена на Ir (111) (а), графена на Ir (111) с напылённым KO_2 . Обозначены π и σ состояния графена, а также O 2p состояния, соответствующие окисленным состояниям К.

Итак, область спектра около 286 эВ потенциально может соответствовать большому числу разнообразных кислород-содержащих дефектов, возникающих на графене – эпокси-группам, алкоголятам, карбонильным, эфирным атом углерода и т.д. Детальный анализ спектров позволяет выявить компоненту с меньшим сдвигом, без введения которой спектры описываются неудовлетворительно. Кроме того, из литературы известно, что для углеродных атомов, соседних с таковыми, к которым присоединен кислород, (атомы в β -положении) наблюдается небольшой сдвиг 0.5 эВ [142-144]. Поскольку они принадлежат графену, при количественной оценке степени деградации их суммировали с атомами sp^2 системы.

Область спектра в районе 290 эВ соответствует различным карбонатам, где углерод связан с тремя атомами кислорода, а также CO_2 , наличие которого маловероятно вследствие десорбции в

условиях СВВ при комнатной температуре. Кроме того, в кислородном спектре отсутствует соответствующая углекислому газу компонента. Карбонатный пик плохо описывается одной компонентой. Важной особенностью является то, что отсутствуют атомы углерода в промежуточных состояниях, отвечающих энергиям связи в диапазоне 287 – 288 эВ, что отвечает атомам углерода, связанным с 2 атомами кислорода, например, лактонам и карбоксилатам. Наиболее простым описанием наблюдаемых спектров было бы предположение об образовании полуорганического карбоната, для которого соотношение числа атомов различных видов C-II/C-III =1, O-II/O-I = 2.

В целом наблюдаемые 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 при низких температурах. В обоих случаях наблюдается окисление углерода в максимальной степени, однако в случае LiO_2 преимущественно образуется CO_2 , и отсутствуют промежуточные состояния атомов углерода, порождающих в спектре компоненты с энергиями связи в области 286 эВ. К сожалению, выделение углекислого газа в высокотемпературных экспериментах с KO_2 нами не было зарегистрировано в силу экспериментальных сложностей, но исключить возможность этого процесса невозможно.

Таблица 3.6. Данные по положению компонент углерода и кислорода в фотоэлектронных спектрах C1s и O 1s

Образец			Графен/Ni(111)	Графен/Au/Ni(111)	KO_2 /графен/Au/Ni(111)
Энергия связи, эВ	sp^2	C 1s	284.8	284.1	284.4
	$\beta\text{-sp}^2$	C 1s	-	-	284.9
	дефекты	C 1s	284.3	283.7	284
	Ni_3C	C 1s	283.5	283	-
	C-O-C	O 1s	-	-	531.6
		C 1s	-	-	285.9
	CO_3^{2-} I	O 1s	-	-	531.6
		C 1s	-	-	289
	CO_3^{2-} II	O 1s	-	-	531.6
		C 1s	-	-	289.7
	K_2O_2	O 1s	-	-	531.6
	KO_2	O 1s	-	-	533.5

3.3. Влияние дефектов, примесных атомов и функциональных групп на деградацию углеродных материалов

Известно, что бензол, нафталин, коронен и прочие молекулы, состоящие из системы сопряжённых бензольных колец, моделирующие фрагменты графена, не вступают в реакцию с надпероксидами щелочных металлов [75]. При этом графен даже без функциональных групп и примесных атомов реагирует с надпероксидом лития и калия, окисляясь и образуя различные кислород-содержащие функциональные группы и карбонат лития или калия. Существует мнение [75], что для протекания такой реакции необходимо иметь асимметричный реакционный центр с частичным переносом заряда. Это позволяет предположить, что решающую роль в реакционной способности графена имеют различные структурные дефекты, например, вакансии, бивакансии, дефекты Стоуэна-Уэльса, доменные стенки, края, а также и примесные атомы в решетке [72] или функциональные группы, пришитые к атомам сетки [97]. В данном разделе представлены результаты исследования реакционной способности графенов с различными дефектами, полученных на разных подложках; влияние краевых атомов на реакционную способность материала изучали на примере углеродных нанолент; для рассмотрения роли примесных атомов в реакционной способности углерода были выбраны азот и бор, а влияние кислород-содержащих функциональных групп на скорость и механизм реакции углерода с надпероксидом калия исследовали на примере графена, предварительно окисленным атомарным кислородом.

3.3.1. Роль структурного совершенства графена и точечных дефектов

На структурное совершенство графена, в частности, наличие в нём моно- и бивакансий, 5-7, 5-8-5 и 5-8-7 дефектов, дефектов Стоуэна-Уэльса (5-8-8-5) и доменных границ, огромное влияние оказывают как условия синтеза – температура роста, давление пропилена, режимы нагрева и охлаждения [117, 129], так и материал подложки, ее ориентация, чистота и структурное совершенство, которое обеспечивается предварительной подготовкой [119, 192]. В то же время точно контролировать концентрацию дефектов определенного вида не представляется возможным. Для обеспечения существенного изменения концентрации дефектов при выращивании графена на определенной подложке необходимо варьировать параметры синтеза в широких пределах, что часто оказывается крайне затруднительным. Поэтому в работе реакционную способность надпероксида калия изучали для образцов графена, выращенных на различных подложках – Co(0001)/W(100), Au/Ni(111)/W(100), Ir (111) Ni(111)/W(100) и медной поликристаллической фольге. Данные о структуре графена на этих подложках приведены в Таблице 3.7.

Таблица 3.7. Обобщенные данные о структуре графена, выращенного на различных подложках

Подложка	Несоответствие параметров решетки, %	Структура	Энергия взаимодействия, эВ/атом	Положение sp^2 компоненты C 1s РФЭС, эВ	Ссылки
Co (0001)	менее 2	(1×1)	-0.12 - -0.16	284.9	[116, 127]
Ni(111)/W(100)	1.1	(1×1)	-0.14 - -0.16	284.7	[117, 127, 129]
Au/Ni(111)/W(100)	1.2-1.5	(2×2)	-0.03	284.3	[127, 132, 134, 193]
Ir (111)	10	(9.32×9.32)	-0.05 (средняя) локально от +0.02 до -0.07	284.2	[118, 119, 140]
Cu фольга	3.7	-	не выше -0.04, -0.033	284.75	[127, 141, 194]

Структура выращиваемого графена сильно зависит от энергии его взаимодействия с металлом подложки и от рассогласования параметров решётки графена и поверхностной сетки атомов кристалла металла. При этом по величине энергии взаимодействия с графеном выделяют две группы подложек [127], с сильным (от -0.1 до -0.2 эВ/атом) и слабым (от +0.02 до -0.07 эВ/атом) взаимодействием, а по несоответствию параметров решётки можно выделить группы с низким (менее 2-3%) и с высоким (более 3%) рассогласованием параметров.

Сильное взаимодействие характерно для $3d$ металлов. Такое взаимодействие, в свою очередь, можно рассматривать как слабую химическую связь, из-за чего электронное строение графена и поверхности металла не могут быть рассмотрены в рамках модели жестких зон. Электронные состояния π системы графена в случае сильного взаимодействия с подложкой, например, с Co (0001) или Ni (111), гибридизованы с $3d$ состояниями металла, вследствие чего линейная дисперсия зон вблизи точки Дирака нарушается, а сама точка Дирака оказывается смещена относительно E_F в сторону валентной зоны [116, 169]. Большая энергия взаимодействия и гибридизация состояний приводит к растяжению решётки графена и образованию структуры (1×1). То есть энергия, затрачиваемая на растяжение, существенно меньше энергии взаимодействия. В структуре (1×1) двумерные элементарные ячейки подложки и графена полностью совпадают. Но, несмотря на это, взаимное расположение атомов углерода и металла может быть различным. Так, для графена на Ni (111) возможны три практически эквивалентные по энергии ориентации графена, что приводит к возникновению зародышей трех различных

ориентаций, которые срастаясь образуют доменные стенки. Стенки, в свою очередь, представляют собой линейную последовательность 5-7 дефектов [117]. В графене, синтезированном на Co (0001), наоборот, существует лишь одно наиболее выгодное взаимное расположение атомов графена по отношению к атомами кобальта, вследствие чего такой графен может быть получен практически бездефектным [116].

Энергия взаимодействия графена с Ir (111), Au (111) и Cu оказывается существенно ниже, чем с Co или Ni. Это приводит к тому, что π состояния графена практически не взаимодействуют с состояниями металла, точка Дирака в таких системах оказывается смещена не более чем на 0.05 эВ относительно E_F , поэтому графен на таких подложках часто называют квазисвободным, полагая, что электронным взаимодействием графена с подложкой можно пренебречь. Если при этом нет существенного несоответствия параметров решётки, как в случае Au(111), графен образует структуру (1×1), и растяжение или сжатие решётки графена отсутствует. Взаимодействие графена с Cu фольгой также оказывается слабым, рассогласование решёток не превышает 3.7%, но из-за поликристалличности самой подложки возможно образование большого количества дефектов, в частности, доменных границ [141]. В случае же Ir (111) значительное (10%) несоответствие параметров решётки графена и подложки приводит к образованию несоразмерной структуры (9.32×9.32) и корругированию графена [118, 140]. В результате атомы углерода располагаются на разном расстоянии от атомов иридия, вследствие чего энергия взаимодействия локально изменяется от + 0.02 (отталкивание) до -0.07 (притяжение) эВ/атом и в среднем составляет -0.05 эВ/атом.

Условия синтеза образцов графена на разных подложках, использованные в данной работе, были подобраны по литературным данным [116, 129, 146, 147, 149, 153, 158, 159]; они приведены в Таблице 3.8 .

Таблица 3.8. Условия синтеза графена на разных подложках, использованные в работе

Подложка	Температура, °C	Газ	Время, мин	Давление, мбар	Комментарий
Co(0001)/W(100)	600	C ₃ H ₆	20	10 ⁻⁶	дополнительный нагрев до 760 °C после синтеза
Au/Ni(111)/W(100)	600	C ₃ H ₆	10	10 ⁻⁶	напылён 1 ML Au и интеркалирован при 550 °C в течение 15 мин
Ir (111)	1150	C ₃ H ₆	10	10 ⁻⁷	
Ni(111)/W(100)	650	C ₃ H ₆	10	10 ⁻⁶	

Медь		C ₂ H ₄ /H ₂			приобретён у университета Донгук, Южная Корея
------	--	---	--	--	--

C 1s спектры полученных образцов графена характеризуются разной полушириной, положением основного пика, относящегося к sp^2 -гибридизованным атомам углерода в графеновом листе, и интенсивностью дополнительного пика, который, согласно литературным данным [124, 129, 195], относят к атомам, включенным в дефект (Рисунок 3.20а, Таблица 3.6). Так, при сильном взаимодействии графена с подложкой (Co, Ni) полуширина компоненты sp^2 оказывается значительно шире (на 0.15-0.2 эВ), а сама компонента сдвинута в сторону больших (+ 0.5 - 0.8 эВ) энергий связи по сравнению с подложками, где подобным взаимодействием можно пренебречь (Au, Ir). Несмотря на то, что графен на Cu обладает слабым взаимодействием с подложкой, наблюдаемая полуширина пика у него составляет 1 эВ, что может быть связано с образованием второго слоя графена и большим количеством доменов в образце [196], а также частичным окислением подложки, [194], вследствие чего могут наблюдаться несколько близкорасположенных друг к другу компонент, аппроксимируемых суммарно одним пиком.

Концентрацию дефектов в образцах рассчитывали по относительной интенсивности компоненты в C 1s спектре, расположенной на -0.4 – -0.6 эВ от основного sp^2 состояния и соответствующей атомам, вблизи вакансии или включенным в дефект Стоуна-Уэльса [124, 129, 195]. Наименьшее количество атомов, включенных в дефект (в дальнейшем будем называть его концентрацией дефектов) – 3.4% – наблюдается на Co (0001). Такой графен является монокристаллическим и структурно совершенным. Атомы одной подрешетки располагаются над атомами кобальта, а второй – над ямкой [148]. В спектрах высокого разрешения заметны 2 пика, отвечающие атомам двух подрешеток. Графен на Ir (111) также обладает низкой концентрацией дефектов – 4%, т.к. его корругирование из-за несоответствия параметров решетки тем не менее, не приводит к разупорядочению благодаря уникальным механическим свойствам графена [119]. Далее по концентрации дефектов следует графен на Ni (111) (8.7%), в котором, как уже было отмечено, из-за наличия трёх эквивалентных по энергии ориентаций графена наблюдается большое количество вакансий и доменных стенок [117]. В графене, выращенном на медной фольге, перенесенном в спектрометр через атмосферу и очищенном при 300°C в течение 30 мин, обнаруживается ещё большее количество дефектов – 10.% связанных, по-видимому, с наличием большого числа доменов вследствие поликристалличности самой подложки. Особое место занимает графен на Au (111), в котором формальный расчет концентрации дефектов дает 23.6%, что означает, что четверть атомов включена в дефекты. При этом надо принимать во внимание

низкую энергию взаимодействия и малое несоответствие параметров решётки графена с Au (111). Отметим, что непосредственно на золотой подложке графен не растёт, поскольку Au не является катализатором крекинга углеводородов. Образцы получают путём напыления и интеркаляции одного монослоя золота на графен, который предварительно синтезируют на Ni (111). Из-за большого размера атомов золота, интеркаляция под графен происходит только с участием дефектов [197], при этом в процессе интеркаляции возможно создание новых дефектов, что ранее наблюдалось, например, при интеркаляции меди [137]. Не следует отбрасывать и такую возможность, что пик, который мы относим к дефектам, в данном случае может иметь иную природу.

Для оценки реакционной способности графена, имеющего различное количество дефектов в структуре, по отношению к надпероксид-аниону был выполнен следующий эксперимент. На образцы графена, синтезированные на разных подложках, по уже описанной методике в одинаковых условиях напыляли фиксированное количество KO_2 . Спектры показаны на Рисунке 3.20b, с. После напыления KO_2 кислород откачивали из камеры, при этом протекающие процессы на поверхности графена останавливались, что будет более подробно рассмотрено в п.3.4. Поскольку, как будет показано далее, концентрация продукта в системе графен/ KO_2 не достигает насыщения при дальнейшем напылении KO_2 , количественным показателем реакционной способности может выступать концентрация «израсходованного» sp^2 -углерода или количество образовавшегося карбоната, рассчитанные из C 1s фотоэлектронных спектров образцов после напыления фиксированного количества надпероксида калия. Согласно нашему предположению, дефекты в графене представляют собой реакционные центры, и их концентрация определяет реакционную способность. Таким образом образцы графена, содержащие различное количество дефектов, должны обладать разной реакционной способностью по отношению к надпероксид-аниону, и при напылении фиксированного количества KO_2 мы должны наблюдать различную концентрацию остаточного надпероксид-аниона на поверхности, разный расход sp^2 -углерода и разное количество конечного продукта реакции – карбоната калия. Рассчитывая эти показатели из фотоэлектронных спектров основных уровней C 1s и O 1s, мы проводили количественную оценку реакционной способности образцов графена с различной концентрацией дефектов.

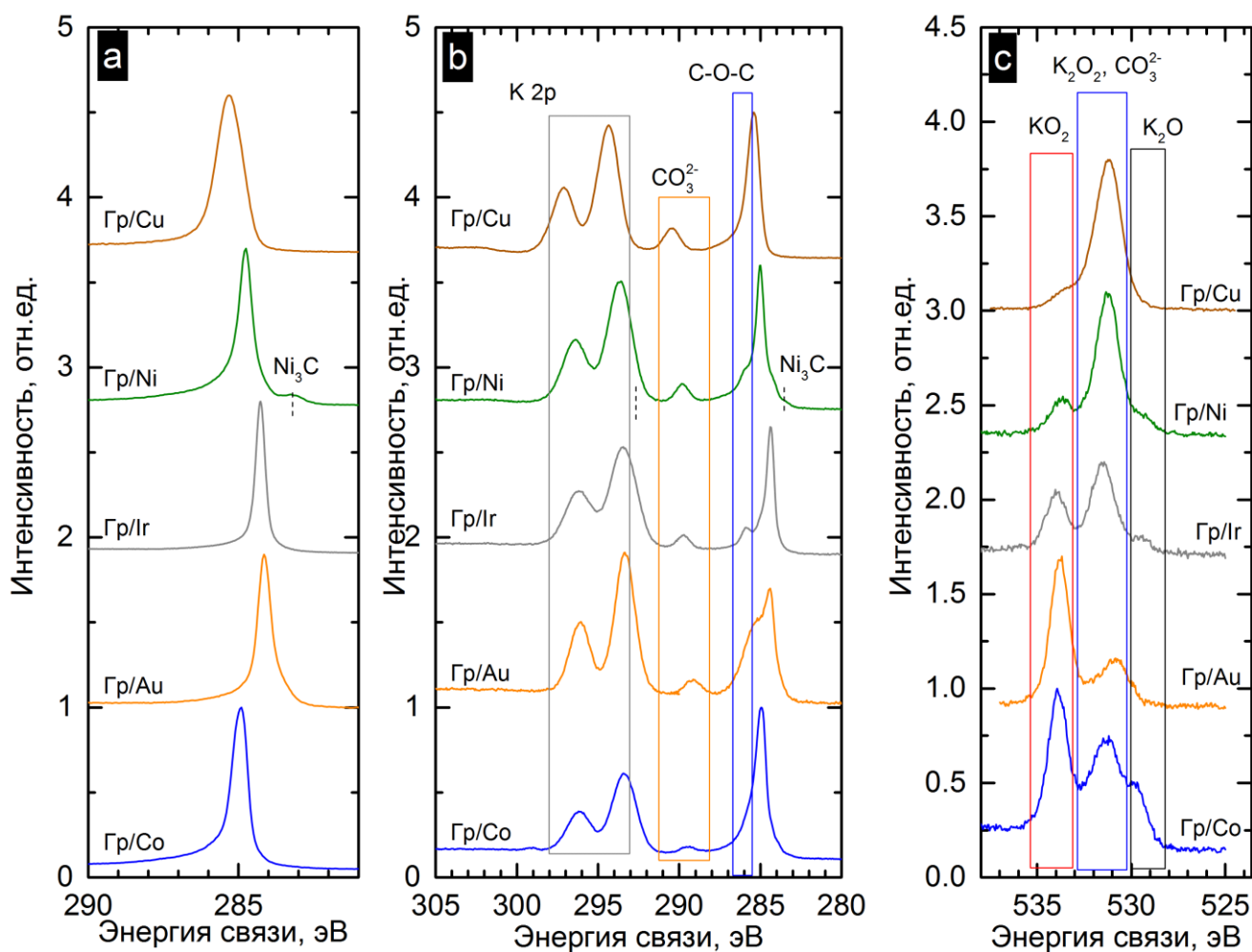


Рисунок 3.20. Фотоэлектронные спектры C 1s (a), C1s + K2p (b) и O 1s (c) исходных образцов графена на Co, Au, Ir, Ni, Cu (a) и спектры C 1s и O 1s образцов графена после напыления KO_2 (b и c, соответственно)

Таблица 3.9. Спектральные данные для исходных образцов графена, синтезированных на разных подложках

Подложка	Положение sp^2 , эВ	Полуширина, эВ	Концентрация дефектов, %
Co(0001)/W(100)	284.9	0.62	3.4
Au/Ni(111)/W(100)	284.1	0.47	23.6
Ir (111)	284.2	0.42	4
Ni(111)/W(100)	284.7	0.56	8.7
Медь	285.2	1	10.1

Напыление фиксированного количества KO_2 на образцы графена, синтезированные на разных подложках, во всех случаях приводит к появлению компонент, аналогичных описанным в п.3.2

(Таблица 3.10, Рисунок 3.20b, c) и соответствующих C-O группам и карбонату. Небольшой сдвиг (+0.2 – 0.3 эВ) основной компоненты sp^2 -углерода относительно исходного положения связан с частичным окислением графена и изменением характера его взаимодействия с подложкой. В случае графена на Co (0001), который менее всех остальных подвержен окислению, сдвига основной sp^2 компоненты не наблюдается вовсе. Разница в положении C-O групп, принадлежащих графену, также обусловлена взаимодействием графена с подложкой. Так, например, в графене на Ir (111), где часть атомов углерода несколько удалена от атомов подложки вследствие его корругирования, химический сдвиг C-O групп оказывается максимальным (+1.5 эВ). Это объясняется, по-видимому, селективным окислением этих локальных участков. Подобный эффект наблюдался ранее для системы графен/Ir(111), окисленной атомарным кислородом [144]. Графена на Co (0001) и Ni(111) сильнее связан с подложкой, и химический сдвиг спектральной компоненты, отвечающей C-O группам, оказывается меньше (+1.2 эВ в случае кобальта и +1.0 эВ для графена на никелевой подложке). Существенная разница (до 1.5 эВ) в абсолютном значении энергии связи для пика карбоната при гораздо меньшем разбросе химических сдвигов свидетельствует о том, что скорее всего образованный карбонат не оторван от графеновой сетки и не является неорганическим.

Таблица 3.10. Спектральные данные для образцов графена, синтезированных на разных подложках, с напылённым KO_2 . В скобках указан химический сдвиг относительно основной sp^2 компоненты.

Подложка	Энергия связи, эВ			
	sp^2	$\beta\text{-}sp^2$	C-O-C	CO_3^{2-}
Co(0001)/W(100)	284.9	285.3 (+0.4)	286.1 (+1.2)	289.4 (+4.5)
Au/Ni(111)/W(100)	284.4	284.9 (+0.5)	285.6 (+1.2)	289 (+4.6), 289.6 (+5.2)
Ir (111)	284.4	285.0(+0.6)	285.9 (+1.5)	289.4 (+5.4)
Ni(111)/W(100)	285.0	285.6 (+0.6)	286.0 (+1.0)	289.8(+4.8)
Медь	285.4	286.0 (+0.6)	286.5 (+1.1)	290.4 (+5)

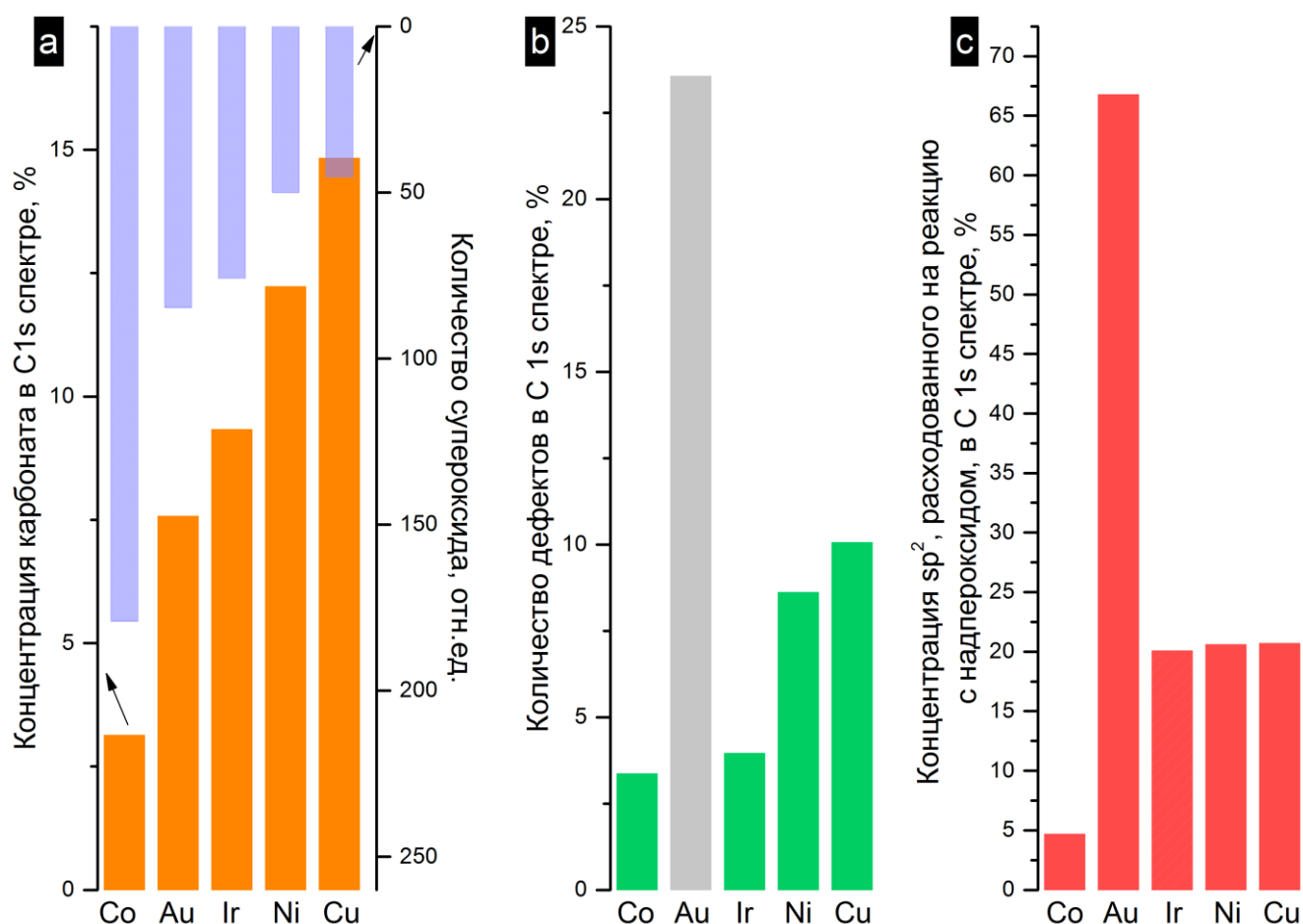


Рисунок 3.21. Обобщенные данные по реакционной способности графена на различных подложках, рассчитанные из C 1s и O 1s спектров (а) сопоставление концентрации карбоната с количеством надпероксида, оставшегося на поверхности после реакции б) концентрация дефектов в исходном графене в) расход sp^2 -углерода на реакцию с надпероксидом.

Результаты анализа спектральных данных показаны на Рисунке 3.2а,с. Относительное количество сформированного карбоната, количество израсходованного sp^2 -углерода и количество оставшегося на поверхности надпероксида калия, оказывается разным. Важно отметить, что указанные показатели коррелируют с количеством дефектов в образце.

На графене, выращенном на подложке Co(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 оставшегося надпероксида калия (Рисунок 3.21а,с). При этом в системе графен/Co(0001) концентрация израсходованного sp^2 -углерода минимальна, а для образцов графена на Ir (111), Ni(111), Co (0001) она оказывается одинаковой. Равное количество расходуемого sp^2 -углерода, но разное количество карбоната на этих

подложках свидетельствует о том, что дефекты играют роль не только и не столько реакционных центров, сколько способствуют образованию конечного продукта окисления. Более подробно механизм этой реакции будет рассмотрен в разделе 4.3.4.

Из общей картины, демонстрирующей корреляцию между реакционной способностью и количеством дефектов в графене, выпадает графен на Au (111). Несмотря на высокую концентрацию дефектов, достигающую 23%, количество образовавшегося карбоната оказывается значительно ниже, чем в случае графена на Ir (111), Ni (111) и Cu. Этот факт может быть интерпретирован двумя разными способами. Во-первых, как отмечалось выше, пик, который мы относим к дефектам, может иметь иную природу. Например, при интеркаляции золота в графене может формироваться особый вид структурных особенностей, где атомы $3d$ металла из верхнего слоя подложки внедряются в интеркалированный слой атомов Au, что наблюдалось для системы графен/Au/Co(0001) [198]. Внедрение атомов вызывает локальное изменение взаимодействия графена с подложкой, что должно приводить к изменению энергии связи и появлению дополнительной компоненты в спектре. Так, компонента, отстоящая на 0.5 эВ относительно основного sp^2 -пика, может быть отнесена к атомам углерода, расположенным над атомами Co, внедренными в монослой Au. В этом случае наша оценка концентрации дефектов для графена на Au(111) может оказаться сильно завышенной. Во-вторых, в отличие от других рассмотренных подложек, графен не был синтезирован непосредственно на Au (111), вместо этого на исходный графен, выращенный на Ni (111), было напылено и интеркалировано золото. СТМ исследования, проведённые на разных этапах интеркаляции золота (Рисунок 3.22) показали, что напыление золота на графен происходит неравномерно, и, при его частичной интеркаляции в спектре C 1s чётко различимы две компоненты, соответствующие интеркалированному и неинтеркалированному графену (Рисунок 3.22а). По окончании процесса интеркаляции в спектре C 1s остается одна sp^2 -компонента, сдвинутая относительно пика в исходном образце на 0.6 эВ. При этом часть кластеров золота размером до 5 нм остается на поверхности графена (Рисунок 3.22б). Вместе с тем ранее было показано, что кластеры золота на поверхности графена располагаются преимущественно по дефектам [138, 139], создавая стерические затруднения для атаки этих дефектов надпероксидом калия. Возможно также, что процесс взаимодействия идет по иному пути благодаря каталитической активности кластеров золота. И действительно, количество карбоната, сформированного в системе графен/Au(111) оказывается ниже, чем можно было бы ожидать, опираясь на данные о концентрации дефектов в образце. Однако количество прореагировавшего sp^2 -углерода достигает 65%. Можно предположить, что кластеры золота, сформированные на графене, не полностью подавляют процесс разрушения sp^2 -системы, но

препятствуют одной из промежуточных стадий дальнейшего перехода кислородных функциональных групп на графене в карбонат.

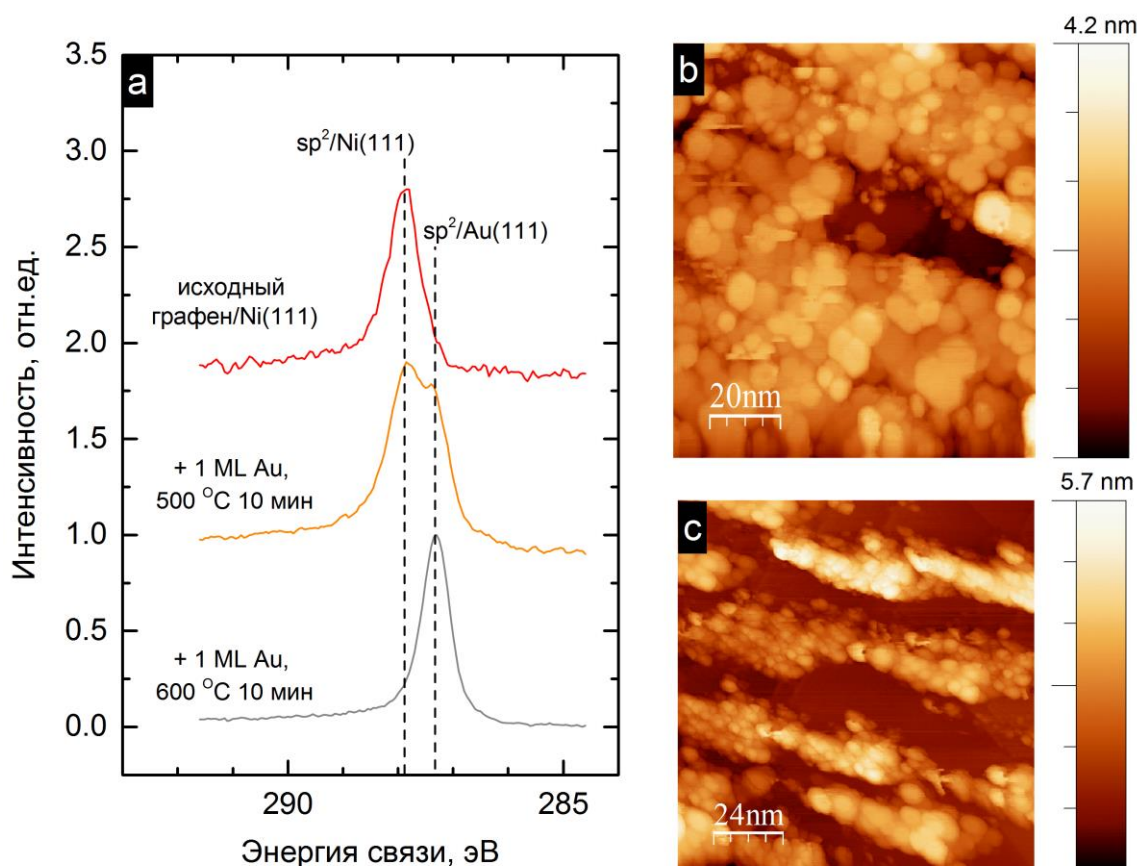


Рисунок 3.22. Процесс интеркаляции золота в системе графен/Ni(111) а) фотоэлектронные спектры C 1s, с исходного графена, графена с частично и полностью интеркалированным золотом (сверху вниз) б), в) СТМ изображения поверхности графена с частично и полностью интеркалированным золотом.

Поскольку в фотоэлектронном спектре C 1s и вакансии, и дефекты Стоуна-Уэльса, и краевые атомы обладает практически одинаковым химическим сдвигом, их разделение становится невозможным, вследствие чего сложно установить тип дефектов, определяющие реакционную способность углеродного материала по отношению к надпероксид-аниону. Для того, чтобы проверить влияние количества краевых атомов на реакционную способность материала, мы использовали углеродные наноленты, которые представляют собой длинные, узкие полосы графена, края которых терминированы водородом [151, 199, 200]. Варьируя материал прекурсора, возможно управлять шириной синтезируемых нанолент.

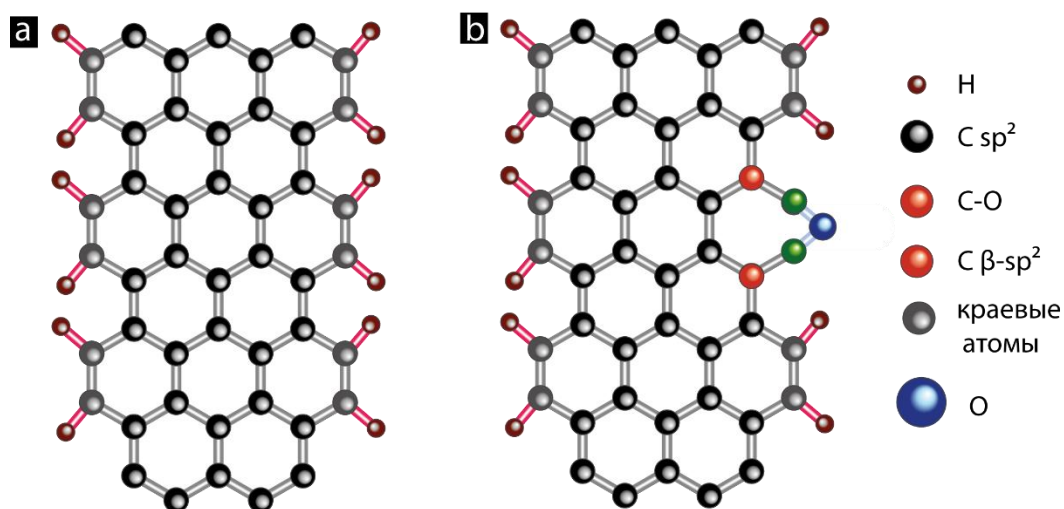


Рисунок 3.23. Структура и обозначение углеродных атомов в исходной наноленте (a) и в наноленте с напылённым KO_2 (b)

Исходные наноленты, синтезированные на Au (111), характеризуются двумя компонентами в C 1s спектре. Более интенсивный пик (284.3 эВ) соответствует центральным атомам, в то время как компонента, расположенная на -0.4 эВ от основного пика, – краевым (Рисунок 3.23a, Рисунок 3.24a,b). При этом соотношение между интенсивностями этих пиков для нанолент, шириной в 7 атомов углерода, составляет 5:2. В C K спектре поглощения рентгеновских лучей наблюдаются π^* и σ^* резонансы, характерные для углеродных материалов, а общий вид спектра соответствует литературными данными (Рисунок 3.25) [201].

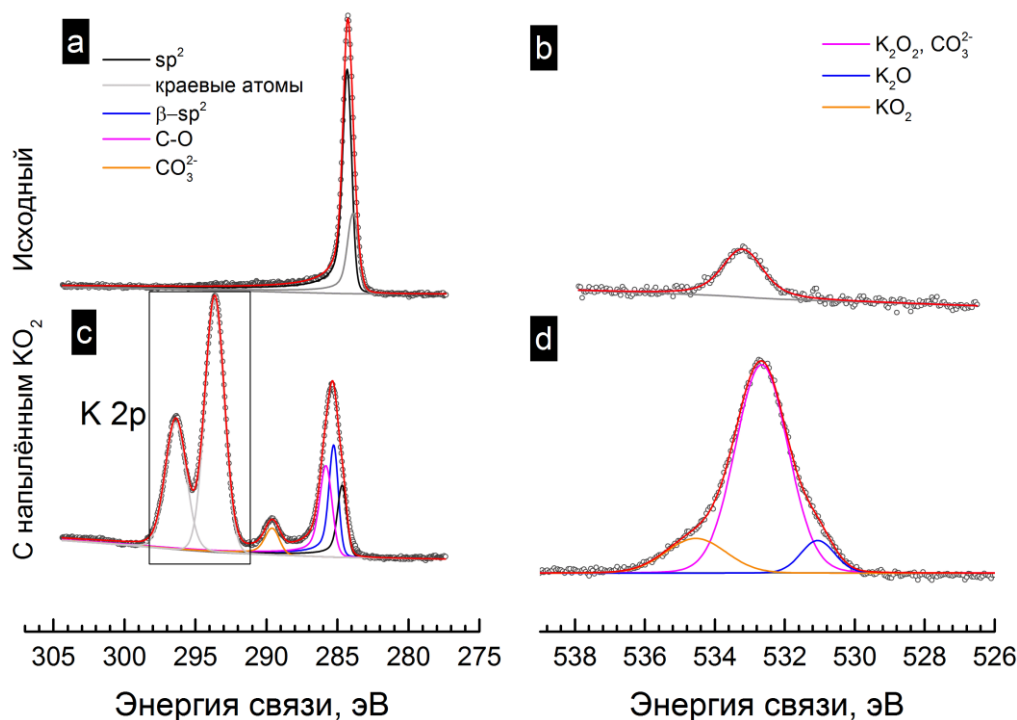


Рисунок 3.24. а), с) C 1s и б), d) O 1s фотоэлектронные спектры, зарегистрированные с исходных нанолент и нанолент с напылённым KO_2

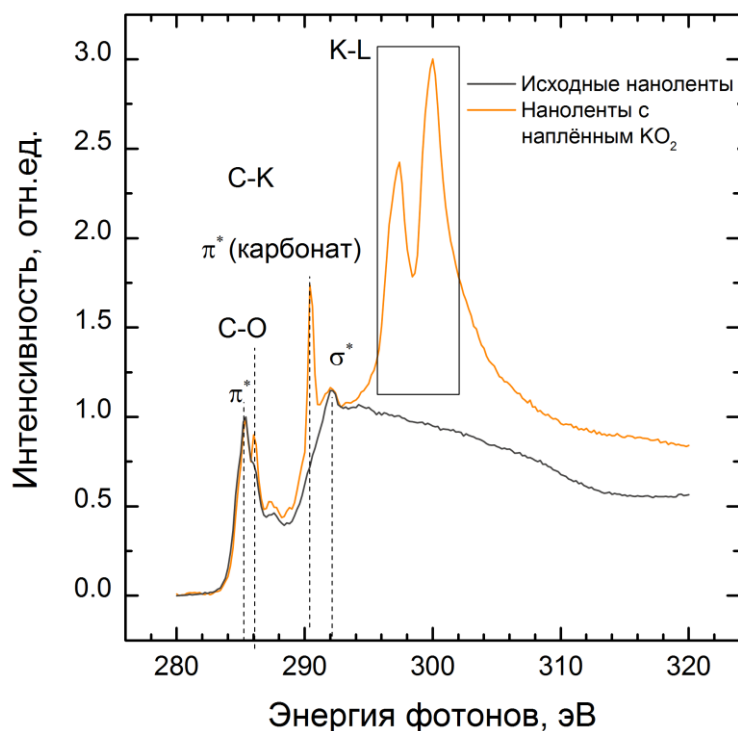


Рисунок 3.25. Спектры поглощения рентгеновских лучей C-K и K-L области, зарегистрированные с исходных нанолент и нанолент с напылённым KO_2

Напыление надпероксида калия на углеродные наноленты, как и в случае графена, приводит к появлению новых интенсивных компонент в спектре C 1s. Появляющиеся компоненты соответствуют карбонату, C-O группам и атомам углерода, находящимся в β -положении по отношению к углероду, связанному с кислородом (Рисунок 3.23b, Рисунок 3.24c,d). Компонента, отвечающая краевым атомам углеродной наноленты, полностью исчезает, можно предположить, что реакция окисления, спровоцированная надпероксидом калия, идёт в первую очередь по краям. При этом π система нанолент сохраняется после напыления KO_2 (Рисунок 3.25b), о чем свидетельствует наличие интенсивного пика π -резонанса в спектрах рентгеновского поглощения. Следовательно, центральные атомы наноленты практически не участвуют в реакции с надпероксидом калия. Суммарная концентрация образовавшихся C-O групп и карбоната (33% + 11%) превышает исходную концентрацию краевых атомов (29%), что также подтверждает вывод об их преимущественном окислении.

Следует отметить, что на углеродных нанолентах количество карбоната выше, чем для графена на аналогичной подложке (Au (111)). По всей видимости, краевые атомы, наиболее активно вступают в реакцию с надпероксид-анионом.

3.3.2. Влияние кислород-содержащих функциональных групп

Углеродные положительные электроды, используемые в большинстве работ, посвященных ЛВА, неизбежно содержат не только собственные дефекты, но и кислород-содержащие функциональные группы – эпокси, эфирные, карбоксильные, карбонильные, гидроксильные группы, а также лактоны и хиноны [142, 202-204]. Существует мнение, что они могут выполнять роль катализаторов реакции восстановления кислорода [205], стабилизируя надпероксид лития на углеродной поверхности [72].

Для того, чтобы исследовать влияние кислород-содержащих функциональных групп на окисление углеродного материала под действием надпероксид-анионом, надпероксид калия напыляли на образцы графена, окисленного после синтеза атомарным кислородом. Исходный образец графена, синтезированный на поликристаллической медной фольге, характеризуется интенсивной sp^2 -компонентой в C 1s фотоэлектронном спектре (284.2 эВ). При дальнейшей выдержке в атомарном кислороде в течение 30 секунд, происходит формирование эпокси-групп, хинонов и лактонов, идентифицируемых в C 1s спектре (Рисунок 3.26, Рисунок 3.27a). Положение пиков в C 1s и O 1s спектрах согласуется с литературными данными, полученными при окислении пиролитического графита [142] и графена на Ir (111) [143] атомарным кислородом. Увеличение времени выдержки в атомарном кислороде приводит к росту концентраций эпокси-групп и лактонов, которые со временем достигают насыщения (Рисунок 3.27b). Для окисленного и исходного графена были зарегистрированы карты распределения интенсивностей пиков C 1s и O 1s с разрешением около 100 нм. После вычитания фона контраст на этих изображениях показывает разницу в химическом состоянии углерода, роль топографии поверхности нивелируется (Рисунок 3.27c,d). РФЭС-картирование также выявляет наличие небольших островков двухслойного графена, как правило образующихся в процессе его синтеза на медной фольге [206]. Об этом свидетельствует разная интенсивность sp^2 компоненты в спектрах C 1s, зарегистрированных с различных участков поверхности образца (вставка на Рисунке 3.27c). Следует отметить, что обработка атомарным кислородом приводит к неравномерному по площади окислению: как видно на картах химического контраста по кислороду (Рисунок 3.27c,d), процесс преимущественно происходит именно вблизи двухслойных фрагментов, имеющих сложную структуру.

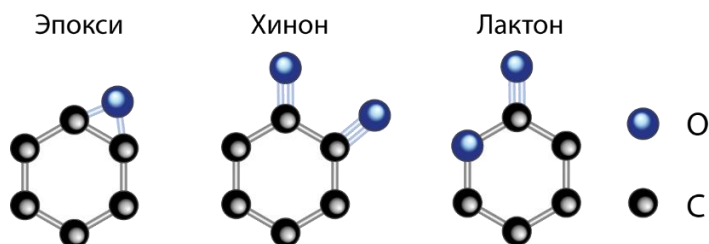


Рисунок 3.26. Структура кислород-содержащих функциональных групп, сформированных на графене при окислении атомарным кислородом

Напыление KO_2 на графен, окисленный атомарным кислородом, приводит к появлению новых компонент в C 1s фотоэлектронном спектре, соответствующих sp^2 -углероду в β -положении к углеродным атомам, связанным с кислородом (химический сдвиг +0.55 эВ относительно sp^2), C-O группам (+1.2 эВ) и карбонату (+4.85 эВ) (Рисунок 3.28 c,d). Такие же компоненты появляются и на исходном неокисленном графене, как обсуждалось выше, и, следовательно, кислород-содержащие функциональные группы на графене вероятно не оказывают существенного влияния на путь реакции восстановления кислорода. Тем не менее, по сравнению с графеном, который исходно не содержит кислородных групп, количество израсходованного sp^2 -углерода оказывается на 42% больше. Для сравнения соответствующие спектры O 1s и C 1s приведены на Рисунок 3.28 a,b. При этом sp^2 -углерод в графене, окисленном атомарным кислородом, расходуется в основном на образование C-O групп, а не на формирование карбоната, концентрации которого после протекания реакции одинаковы для чистого и окисленного графена.

Таким образом было показано, что кислород-содержащие функциональные группы на графене, образовавшиеся в результате воздействия атомарного кислорода, судя по всему, не оказывают заметного влияния на механизм формирования карбоната, но ускоряют деградацию sp^2 -сетки с образованием C-O групп. Тем не менее, формирование значительного количества C-O групп не влияет на количество образовавшегося карбоната. Это, по-видимому, связано с наличием двух возможных путей реакции окисления графена под воздействием надпероксид-аниона. Первый путь реакции приводит к формированию только C-O групп как конечного продукта, в то время как второй путь завершается образованием карбоната. Кислород-содержащие функциональные группы ускоряют реакцию по первому пути, но практически не оказывают влияния на второй процесс.

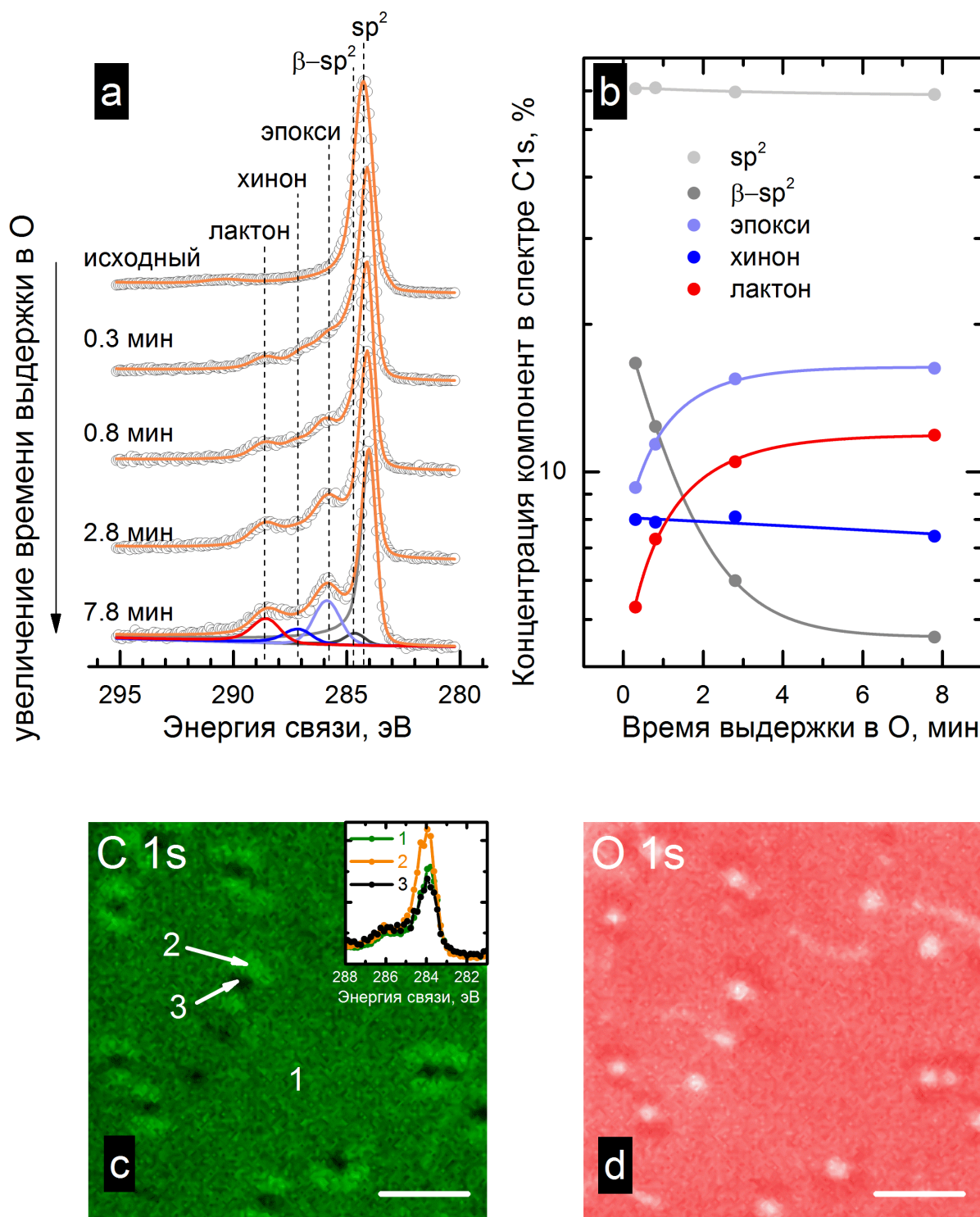


Рисунок 3.27. Окисление графена атомарным кислородом а) C 1s фотоэлектронные спектры и б) изменение концентраций компонент в C1s спектре в процессе выдержки в атомарном кислороде; карты химического контраста, построенные на основе интенсивности сигналов с) C 1s и d) O1s. На вставке с) приведены C 1s спектры с участков 1, 2 и 3 этой карты.

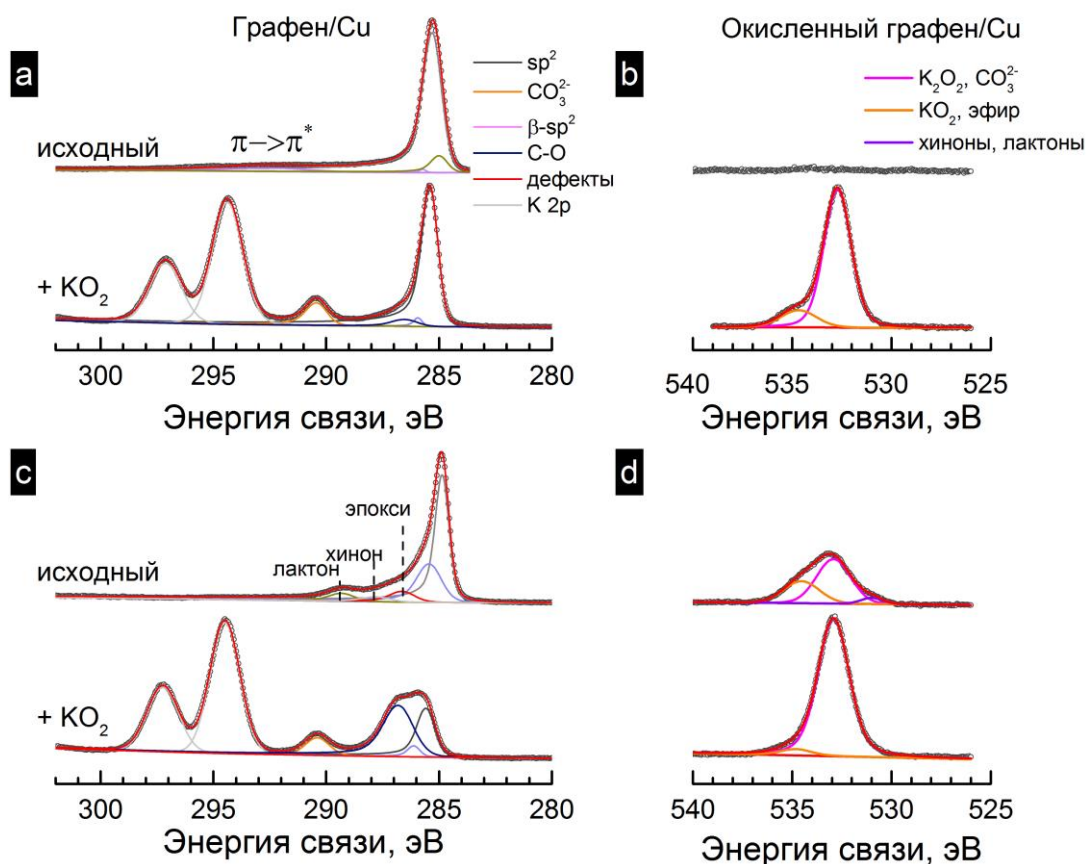


Рисунок 3.28. а), с) С 1s и б), d) О 1s фотоэлектронные спектры, зарегистрированные с исходного графена, синтезированного на Cu и после напыления KO_2 (а,б); с исходного графена, окисленного атомарным кислородом, и после напыления KO_2 (с,д)

3.3.3. Роль примесных атомов в решетке графена.

В настоящее время научная общественность активно обсуждает вопрос о том, влияют ли примесные атомы, такие как бор [207-209] и азот [210-212], в углеродных материалах на механизм и скорость восстановления кислорода. Несмотря на то, что авторы работ приводят множество теоретических доказательств и экспериментальных наблюдений [213, 214], целостной картины механизмов электрокатализа РВК на легированных углеродах в настоящий момент не существует. Иной, чем для нелегированного графена, путь реакции восстановления кислорода на углеродных материалах, легированных бором и азотом, может приводить и к существенному изменению реакционной способности углерода по отношению к присутствующим в ходе разряда ЛВА реагентам и интермедиатам (кислород, надпероксид), поскольку их концентрации определяются скоростью РВК. Некоторые катализаторы РВК способствуют разрыву $\text{O}=\text{O}$ связи. Увеличение скорости процесса на стадии конверсии промежуточного продукта, надпероксида лития, в пероксид, либо скорости химического диспропорционирования пероксида, может

уменьшать количество образовавшегося на поверхности углерода карбоната вследствие уменьшения времени жизни данного интермедиата. Для того, чтобы изучить влияние примесей азота и бора на окисление углерода под воздействием надпероксид-аниона и выявить возможную каталитическую роль примесных центров на диспропорционирование надпероксида лития, в работе использовали модельные материалы – графен, легированный азотом или бором. На полученный легированный графен по уже описанной методике осаждали KO_2 , изменения химических состояний в графене на каждом этапе процесса наблюдали с помощью фотоэлектронной спектроскопии.

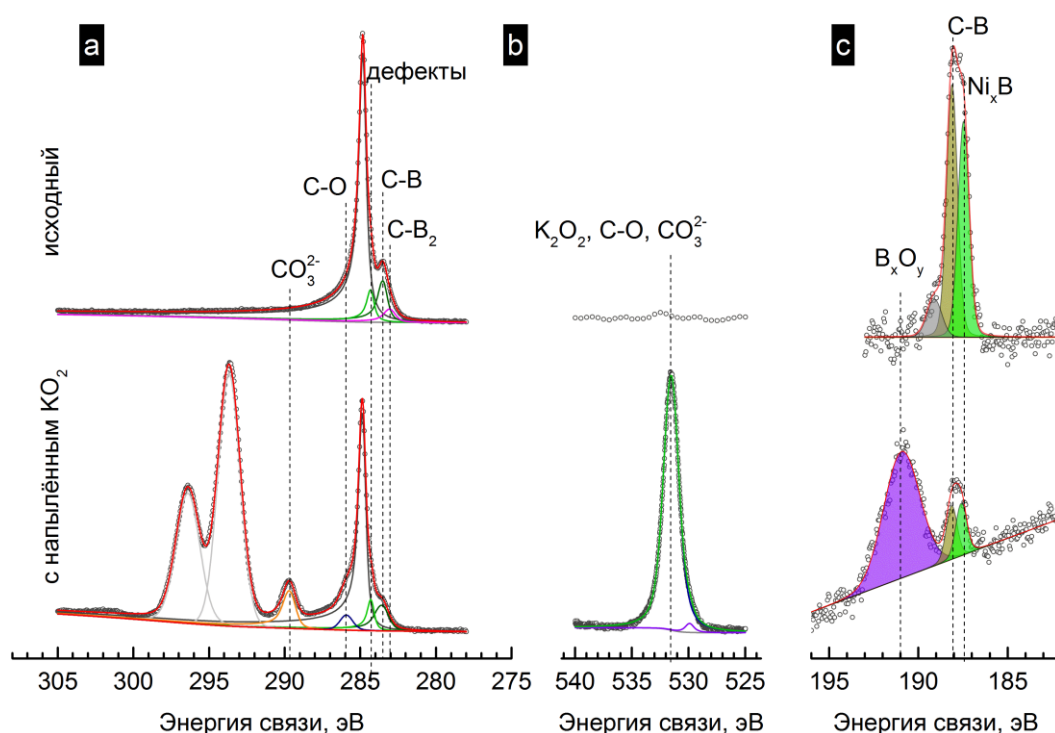


Рисунок 3.29. а) С 1s, б) О 1s и в) В 1s фотоэлектронные спектры, зарегистрированные с исходного графена, легированного бором и после напыления KO_2

Графен, легированный бором, был синтезирован методом ХГО из карборана ($\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$) на тонкой плёнке Ni (111)/W(100). В фотоэлектронном спектре В 1s можно выделить две компоненты, соответствующие бориду никеля (187.5 эВ) и связям С-В (188.1), что согласуется с литературными данными [149] (Рисунок 3.29с). Компонента в фотоэлектронном спектре В 1s, расположенная на 189.1 эВ, не имеет однозначной интерпретации и в некоторых случаях наблюдается в графене, легированном бором [149]. Удовлетворительного описания спектра не невозможно было получить не рассмотрев еще одну компоненту неизвестной природы (189.1 эВ), описанную в литературе [149]. Вследствие малой интенсивности неизвестной компоненты (9% от общей интегральности интенсивности бора), влиянием соответствующего ей химического состояния на физико-химические свойства графена мы пренебрегали. Борид никеля Ni_xB также

не должен влиять на реакционную способность графена по отношению к надпероксид-аниону, так как Ni_xB расположен под графеном [149]. В фотоэлектронном спектре $\text{C } 1s$ наблюдаются состояния, соответствующие атомам углерода, имеющих, согласно данным [149], одну или две связи с бором – C-B (283.0 эВ) и C-B_2 (283.5 эВ). Наличие компонент в фотоэлектронных спектрах $\text{C } 1s$ и $\text{B } 1s$, которые однозначно соответствуют связям углерода с бором, позволяет заключить, что бор встраивается в решётку графена. Относительное число атомов углерода, имеющих одну связь с бором, составляет 13.3%, а две – 5%. Спектральные данные приведены в Таблице 3.11.

После осаждения KO_2 на графен, легированный бором, в фотоэлектронном спектре $\text{C } 1s$ возникают компоненты, соответствующие C-O группам (285.9 эВ) и карбонату (289.6 эВ). В то же уменьшается концентрация компонент, отвечающих C-B и C-B_2 (Рисунок 3.29). В спектре $\text{O } 1s$ наблюдаются компонента, отвечающая пероксиду калия, карбонату и C-O группам на углероде (531.5 эВ). Факт отсутствия надпероксида калия позволяет заключить, что весь он либо полностью прореагировал с графеном, либо частично перешёл в пероксид калия. В фотоэлектронном спектре $\text{B } 1s$ возникает новая компонента, отвечающая связи B-O .

Описанный ранее в литературе механизм восстановления кислорода на графене, легированном бором, включает в себя разрыв связи O-O в молекулярном кислороде и образование частиц B-(O-C)_3 -графен за счет трех мостиковых связей C-O-B [207]. Согласно нашим данным также происходит образование связей B-O . Следует отметить что количество связей C-B_2 падает до нуля, а связи C-B остаются. Количество атомов углерода, вовлеченных в C-O связи, мало и примерно равно начальному количеству атомов, участвующих в связи C-B_2 . Концентрация карбоната в фотоэлектронном спектре $\text{C } 1s$ 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 разрыв связи O-O , что видно по отсутствию надпероксид-ионов на поверхности. Сравнение данных для легированного и нелегированного образцов показывает, что на в первом случае деградация, если оценивать ее по расходу sp^2 -углерода в расчете на количество прореагировавшего KO_2 , происходит в существенно меньшей степени. Реакционными центрами очевидно являются C-B_2 . Тем не менее наличие примеси бора не позволяет полностью избежать деградации графена. Кроме того, очевидно, что связь B-O достаточно прочная, соответствующие частицы устойчивы, поскольку наблюдаются в спектрах по истечению заметного времени.

Наличие прочных связей с адсорбатом является отрицательной характеристикой материала как катализатора.

Таблица 3.11. Спектральные данные для В-графена

Образец	Концентрация в C 1s спектре, %							
	sp ²	дефекты	Ni ₃ C	C-B	C-B ₂	β-sp ²	C-O	карбонат
<i>Графен/Ni(111)</i>								
исходный	85.2	8.7	6.15					
с напылённым KO ₂	59.4	11.6	1.2			2.1	13.3	12.2
<i>В-графен/Ni(111)</i>								
исходный	72.8	8.9		13.4	4.9		0	0
с напылённым KO ₂	61.6	8.4		11.4	0		3.8	14.7
После отжига	81.2	7.4		6.2	5.1		0	0

Графен, легированный азотом, был синтезирован методом ХГО из смеси пропилена и триазина на Ni(111)/W(100). В фотоэлектронном спектре C 1s на Рисунке 3.31a присутствует основная компонента sp² (284.8 эВ), а также компоненты, соответствующие дефектам (-0.7 эВ) и карбиду никеля (-1.6 эВ). В фотоэлектронном спектре N 1s наблюдаются компоненты, отвечающие согласно литературным данным [146, 147], пиридиновому азоту (399.0 эВ), графитовому азоту (400.7 эВ) и нитриду никеля (397.2 эВ). Нитрид никеля, как и его карбид, находятся в объёме плёнки никеля, и, следовательно, не влияет на ход реакции графена с надпероксид-анионом, проходящей на поверхности образца. Соотношение пиридинового азота к графитовому, рассчитанное из спектра N 1s, составляет 7:1, т.е. данный образец графена содержит азот преимущественно в пиридиновой форме. В фотоэлектронном спектре C 1s связи C-N заметить трудно, что связано с малой общей концентрации азота (менее 1%) в образце; это типично для данной методики синтеза [146].

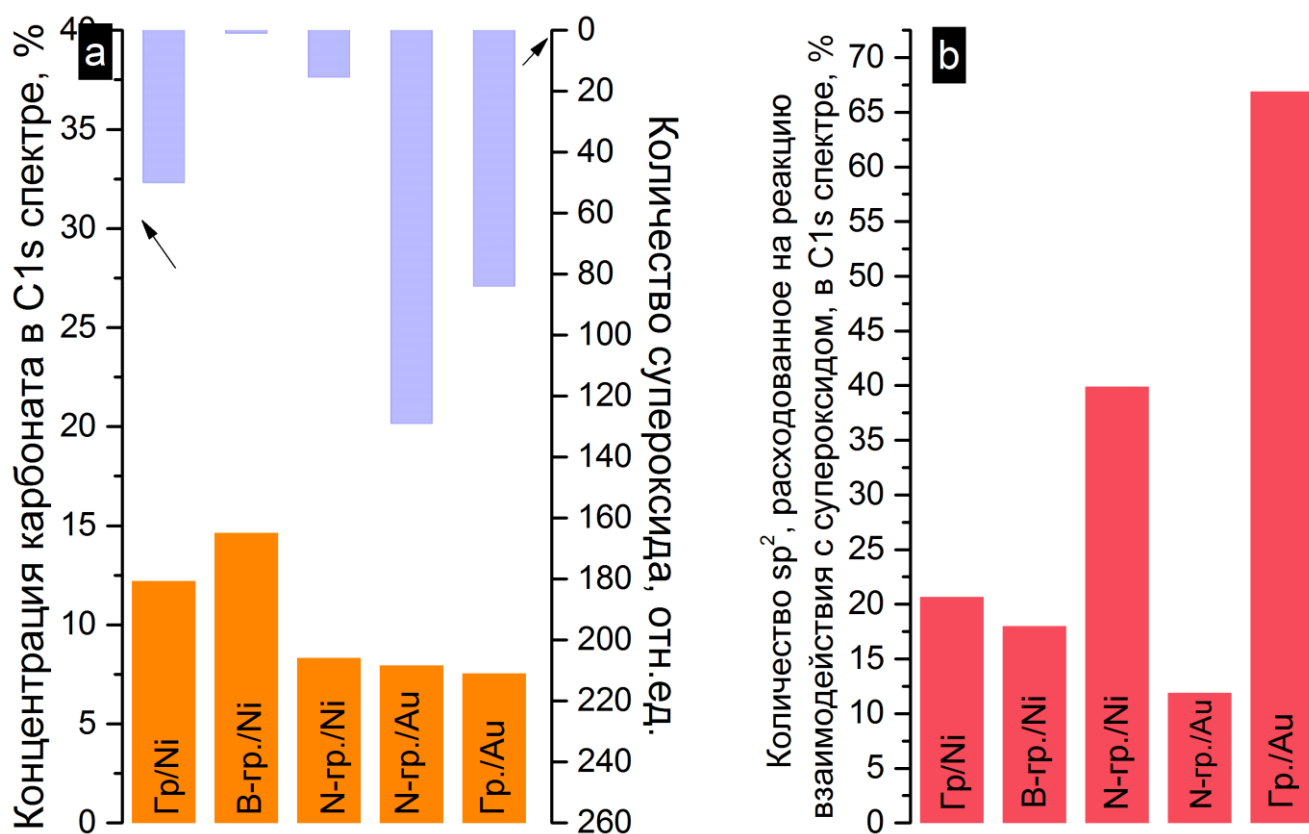


Рисунок 3.30. Данные по реакционной способности графена, легированного азотом и бором, в сравнении с нелегированным графеном, (а) сопоставление концентрации карбоната с количеством надпероксида на поверхности б) расходуемая концентрация sp^2 -углерода на реакцию с надпероксидом калия

При напылении KO_2 на графен, содержащий в основном азот в пиридиновой форме, в фотоэлектронном спектре C 1s появляются компоненты, соответствующие C-O группам (285.6 эВ) и карбонату (289.5 эВ) (Рисунок 3.31a). По сравнению с В-графеном и чистым графеном на никелевых подложках, в рассматриваемых образцах образуется больше C-O групп, при этом значительно меньше карбоната. В фотоэлектронном спектре O 1s возникают состояния, отвечающие надпероксиду калия (533.3 эВ), пероксиду калия, C-O группам, карбонату (531.1 эВ) и оксиду калия (529.1 эВ) (Рисунок 3.31b). Как и в случае В-графена количество надпероксида калия крайне мало, что обусловлено его расходом на окисление графена и/или диспропорционированием до пероксида калия. В фотоэлектронном спектре N 1s формально не наблюдается новых химических состояний, связанных с окислением азота (Рисунок 3.31c). Однако уменьшение соотношения пиридинового азота к графитовому с 7:1 до 4:1 свидетельствует о том, что пиридиновый азот участвует в процессе. Концентрация карбоната оказывается меньше на 5%, чем на нелегированном графене (Рис. 11a), но количество расходуемого sp^2 -углерода практически в 2 раза больше (Рис. 11б).

Таким образом пиридиновый азот, также так же как и центры В-С-В, катализирует разрыв связей $O=O$, поскольку надпероксид анион практически полностью расходуется. Однако путь реакции существенно отличается. Пиридиновые центры проявляют активность благодаря тому, что вакансия включена в их структуру. Графен с небольшой примесью пиридинового азота оказывается более стабилен по сравнению с чистым графеном, поскольку в нём наблюдается меньшее количество образовавшегося карбоната (Рисунок 3.30b).

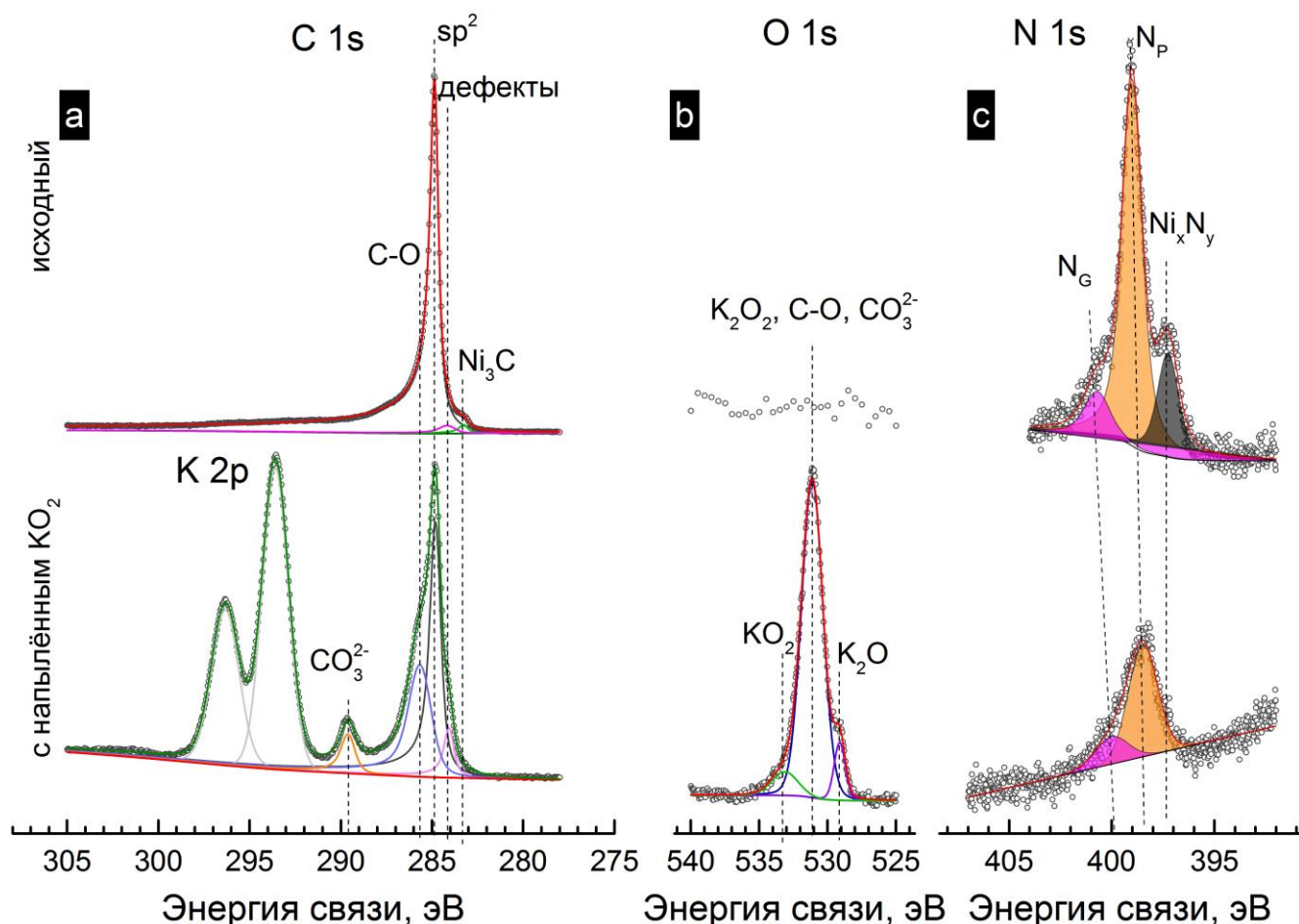


Рисунок 3.31. а) C 1s, б) O 1s и в) N 1s фотоэлектронные спектры, зарегистрированные с исходного графена с пиридиновым азотом и после напыления KO_2

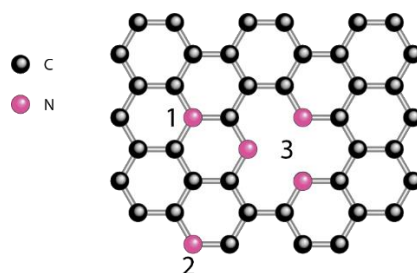


Рисунок 3.32. Расположение азота в решётке графена 1) встроенный в решётку, графитовый, 2) пиридиновый 3) пиридиновый с образованием вакансии

Графен, содержащий азот преимущественно в положении sp^2 -углерода, был синтезирован в два этапа. Синтез был проведён по предложенным в литературе методикам [146, 147]. На первом этапе по уже описанной методике был получен графен, легированный преимущественно пиридиновым азотом. На втором этапе проводили конверсию пиридинового азота в графитовый. Для этого на образец напылили и интеркалировали 1 монослой золота, а затем проводили отжиг при 560°C в течение 4 часов. В фотоэлектронном спектре C 1s наблюдаются компоненты, соответствующая sp^2 -углероду (284.3 эВ), дефектам (-0.7 эВ) и сателлит встряски $\pi \rightarrow \pi^*$ (292 эВ) (Рисунок 3.31a). В фотоэлектронном спектре N 1s возникают уже описанные компоненты, отвечающие графитовому и пиридиновому азоту, а также компонента, соответствующая нитриду никеля (Рисунок 3.31c). При этом соотношение графитового азота к пиридиновому, рассчитанное из фотоэлектронного спектра N 1s составляет 1.1. Данный образец графена содержит практически в 8 раз больше графитового азота по сравнению с N-графеном, рассмотренным выше. Следует отметить, что полная конверсия требует крайне длительного отжига и более высокой температуры [146], что может сказаться на структурном совершенстве образца.

После напыления надпероксида калия его остаточное количество существенно выше, чем для нелегированного графена на золотой подложке (Рисунок 3.30). При этом наблюдаемый эффект уменьшения реакционной способности графена по отношению к надпероксид-аниону, не связан с влиянием подложки, т.к. по сравнению с нелегированным графеном на Au (111), количество расходуемого sp^2 -углерода также в 5 раз меньше. По сравнению с другими легированным графенами, данный образец проявляет гораздо меньшую реакционную способность в контакте с надпероксидом калия. Это свидетельствует о меньшем количестве реакционных центров для окисления графена. Спектр азота остается практически неизменным в пределах экспериментальной точности. Таким образом было установлено, что графитовый азот, даже в небольшой концентрации, способен препятствовать окислению графена надпероксид-анионом. Но при этом эффект уменьшения реакционной способности графена, содержащего графитовый азот, по отношению к надпероксид-аниону не связан с увеличением скорости диспропорционирования надпероксида. По-видимому, графитовый азот увеличивает стабильность всей sp^2 системы графена. Причина этого на данный момент не установлена.

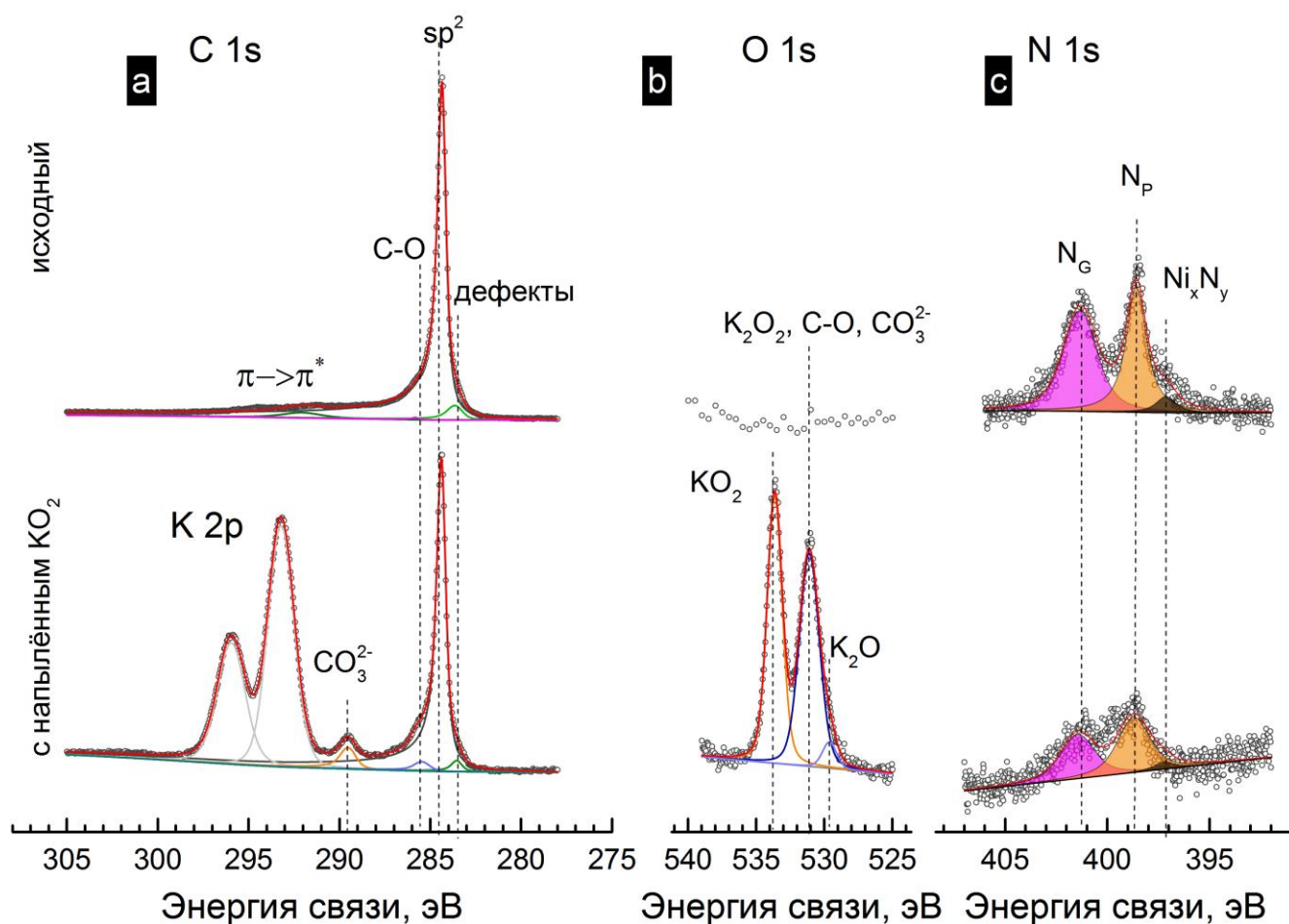


Рисунок 3.33. а) C 1s, б) O 1s и в) N 1s фотоэлектронные спектры, зарегистрированные с исходного графена, легированного пиридиновым и графитовым азотом и после напыления KO_2

3.4. Механизм химической деградации графена

Для исследования химических аспектов механизма взаимодействия надпероксида калия с графеном и определения состава неизвестных C-O групп, в работе проводилось два вида экспериментов. В первой серии экспериментов изучали изменение химического состояния системы графен/ $Ni(111)$ в процессе последовательного напыления различных количеств надпероксида калия. Во второй серии экспериментов исследовалась кинетика взаимодействия надпероксида калия с графеном, для чего изучали элементный состав поверхности и относительное количество атомов в различных состояниях в системе KO_2 /графен/ $Au(111)$ / $Ni(111)$ после последовательных выдержек в молекулярном кислороде.

В первой серии экспериментов надпероксида калия напыляли последовательно небольшими порциями. После каждого напыления образец выдерживали в кислороде в течение 5 мин при давлении $8 \cdot 10^{-5}$ мбар для обеспечения полного расхода KO_2 . Уменьшение концентрации sp^2 компоненты в C 1s спектре связано с переходом атомов графена в C-O группы, карбонатные частицы и CO_2 . Данный эксперимент призван пролить свет на то, до какой степени возможна

деградация углеродного материала и каковы конечные продукты взаимодействия графена с надпероксид-анионом. Полученные спектры приведены на Рисунке 3.34с,d,e.

В процессе последовательного напыления различных количеств KO_2 на графен атомные концентрации калия и кислорода закономерно увеличиваются, а концентрации углерода уменьшается. Количественные данные приведены на Рисунке 3.34а. При этом соотношение К/О, измеренное в нескольких точках, в среднем составляет 0.8-0.9, что не равняется соотношению К/О в надпероксиде (0.5). Это может происходить по 2 причинам: 1) напыляется смесь надпероксида и пероксида, 2) во время напыления и последующей откачки выделяется кислород.

Изменение относительного количества атомов углерода в различных состояниях показано на Рисунке 3.34b. При последовательном увеличении количества KO_2 на поверхности графена наблюдается рост концентрации компоненты в спектре C 1s, соответствующей карбонату, который сопровождается уменьшением концентрации компоненты, отвечающей sp^2 углероду. При этом функции изменения концентрации карбоната и sp^2 углерода оказываются линейными во всем диапазоне напыляемого количества KO_2 . Следовательно мы можем 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%. С учетом линейного роста концентрации карбоната можно предположить, что при дальнейшем напылении KO_2 происходило бы полная утрата sp^2 атомов графена. Деградация графена, по всей видимости, происходит следующим образом. Собственные дефекты в графене, возникшие в нём в процессе синтеза, являются реакционными центрами, которые подвергаются атаке надпероксид-аниона и образованием кислород-содержащих групп вблизи дефекта. В дальнейшем они трансформируются в различные карбонатные частицы – органический, полуорганический и неорганический карбонат, в котором атом углерода полностью оторван от графена. Реакционную область можно представить себе как совокупность дефектов графена по ее периметру, вследствие чего она разрастается под воздействием новых порций надпероксида калия. Это в конечном итоге приводит к постепенной и полной деградации графена.

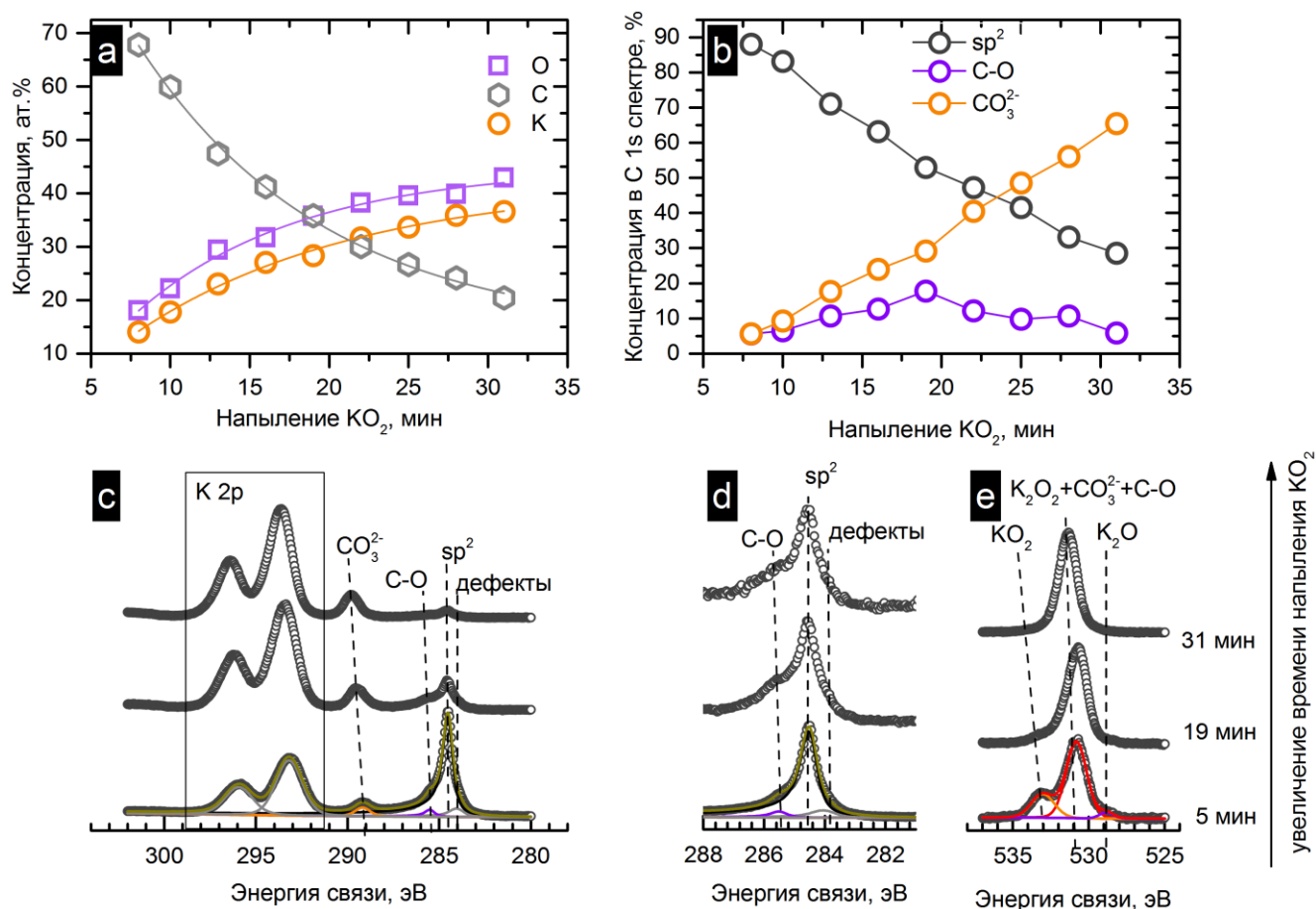


Рисунок 3.34. Изменение атомных концентраций калия, углерода и кислорода а), концентраций компонент в фотоэлектронном спектре C 1s б), фотоэлектронных спектров C 1s и K 2p (c), C 1s (d) и O 1s (e) в системе графен/Ni(111) при увеличении времени напыления KO_2

При проведении экспериментов, обсуждавшихся в п.3.3., мы заметили, что если надпероксид калия за время реакции расходуется неполностью, как например, в случае графена на Au(111) или Ir(111), интенсивность соответствующего пика в спектре O 1s после скачивания кислорода не меняется, то есть KO_2 устойчив на поверхности. Для подтверждения этого факта на поверхность напыляли большое количество надпероксида калия и регистрировали фотоэлектронные спектры в разных точках образца и через разные промежутки времени. Результаты приведены на Рисунке 3.35. Видно, что при увеличении времени съёмки в спектрах C 1s происходит увеличение компоненты, соответствующей C-O связям, но при этом компонента, отвечающая карбонату, не меняется. В спектре O 1s наблюдается уменьшение интенсивности компоненты, соответствующей надпероксиду калия и увеличение интенсивности компоненты, отвечающей пероксиду калия, карбонату и C-O группам, пики которых лежат в одной области спектра. Для новой области съёмки фотоэлектронные спектры и состав поверхности идентичны таковым для первой области вначале воздействия рентгеновского излучения (Рисунке 3.35). Очевидно данный эффект связан исключительно с воздействием

рентгеновского излучения. Подобное поведение наблюдалось ранее при изучении взаимодействия графена с надпероксидом лития, когда на образец осаждали твердый кислород, и описан в п. 3.2 настоящей работы. Так изменение химического состояния системы KO_2 /графен в процессе выдержки в условиях сверхвысокого вакуума вызвано исключительно воздействием рентгеновского излучения на образец. Следовательно, в отсутствие кислорода реакция между графеном и надпероксидом калия не идёт, а значит кислород играет важную роль в образовании карбоната.

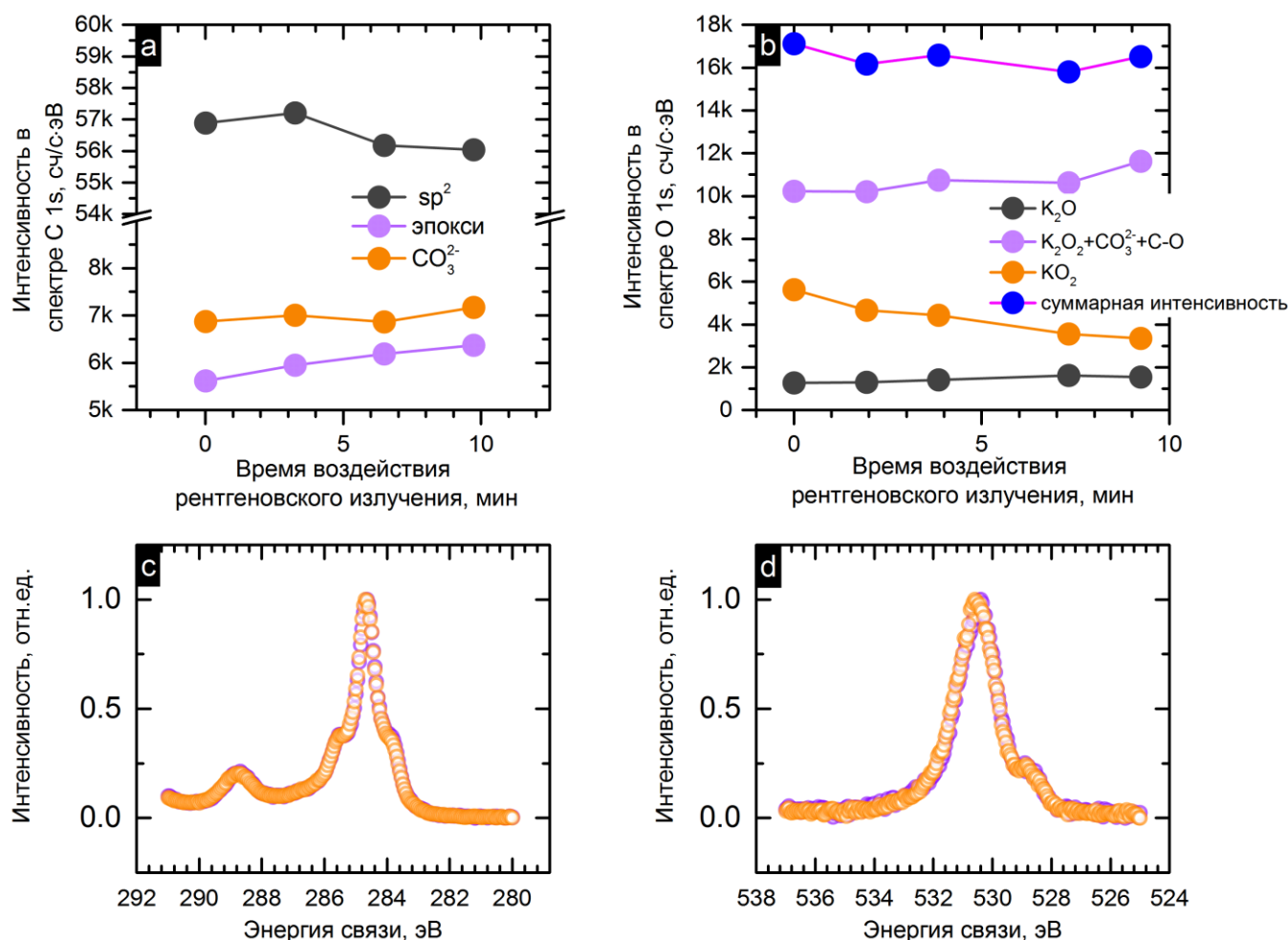


Рисунок 3.35. а),b) изменение интенсивности компонент в фотоэлектронном спектре а) C 1s и б) O1s при воздействии рентгеновского излучения на образец; с), d) фотоэлектронные спектры C 1s (с) и O 1s (d), зарегистрированные с двух различных точек (обозначены синим и оранжевым цветом соответственно)

Кинетический эксперимент проводили следующим образом. На графен синтезированный на Ni (111), с последующей интеркаляцией золота, осаждали некоторое количество KO_2 . Затем образец выдерживали в кислороде в течение определённого промежутка времени, по истечении которого скачивали кислород и в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) регистрировали

фотоэлектронные спектры. После чего снова напускали кислород и выдерживали в течение некоторого времени, подобную операцию последовательно повторяли несколько раз. В условиях СВВ состояние системы «замораживается».

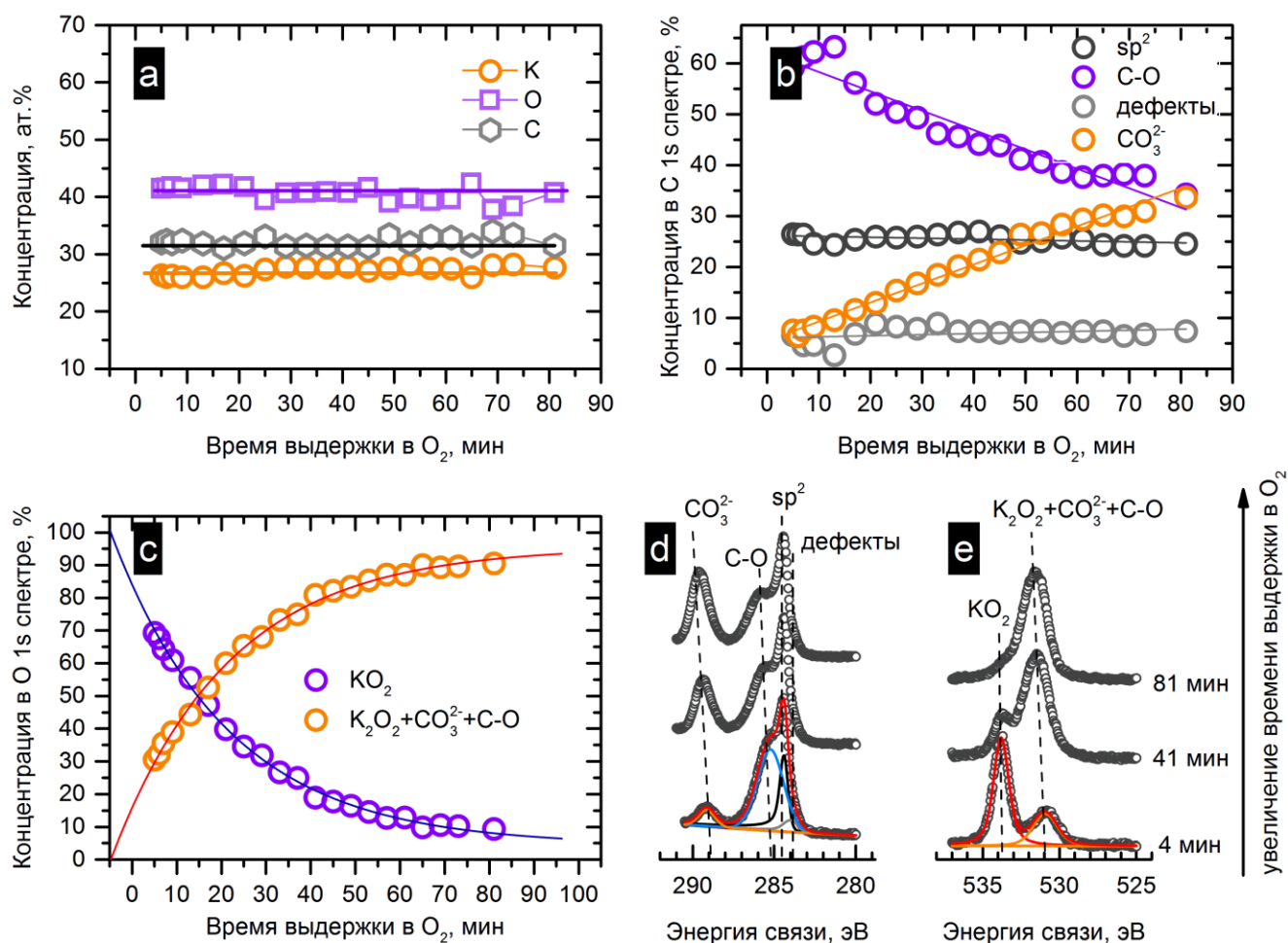


Рисунок 3.36. Изменение атомных концентраций калия, углерода и кислорода а), концентраций компонент в фотоэлектронном спектре C 1s б), концентраций в фотоэлектронном спектре O 1s (с), фотоэлектронных спектров C 1s (d) и O 1s (е) в системе графен/Ni(111) при увеличении времени напыления KO_2

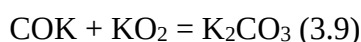
Результаты проиллюстрированы на Рисунке 3.36. На поверхности сразу после напыления KO_2 в спектре O 1s возникает интенсивная компонента, соответствующая надпероксиду калия (Рисунок 3.36с, е), а спектре C 1s появляется состояние, отвечающее C-O групп в значительном количестве (Рисунок 3.36b,d). Очевидно, что за время напыления происходят все быстрые стадии реакции, а при выдержке в кислороде – наиболее медленный процесс. По мере дальнейшей выдержки полученной системы в кислороде состав поверхности практически не меняется (Рисунок 3.36а). То есть химическое взаимодействие между графеном и надпероксидом калия и проходит только в присутствии молекулярного кислорода, но сам молекулярный кислород при этом суммарно не поглощается и не выделяется. Не выделяется при этом и CO_2 . Следует

отметить, что на данной стадии sp^2 углерод практически не расходуется на взаимодействие с надпероксидом (Рисунок 3.36b), а конверсия C-O групп в карбонат происходит стехиометрически. Образование карбоната происходит до тех пор, пока на поверхности не заканчивается надпероксид калия (Рисунок 3.36с, е).

Роль кислорода в данном процессе может быть объяснена по крайней мере двумя способами. Согласно первой версии надпероксид калия может взаимодействовать с графеном и без непосредственного участия молекулярного кислорода. Отсутствие реакции KO_2 с графеном в СВВ связано с отсутствием интерфейса надпероксид калия/графен, например, вследствие того, что надпероксида располагается на поверхности пероксида или карбоната калия. Молекулярный кислород, адсорбируясь на поверхности, обеспечивает подвижность надпероксид-аниона за счет динамического электронного обмена. В результате надпероксид-анион переходит на графен, обеспечивая протекание реакции образования карбонатных частиц. Вторая версия состоит в том, что кислород непосредственно участвует в реакциях графена и надпероксид-аниона, поглощаясь а одной из последовательных стадий и выделяясь на другой в одинаковом количестве. Тогда его суммарная концентрация не меняется. Кислород в данном случае является катализатором химической реакции между графеном и надпероксид-анионом. Одним из вариантов такого процесса является:



По реакции (3.7) из кислород-содержащих функциональных групп – алкоколятных частиц $R-C-O-K^+$ на графене и молекулярного кислорода образуется полуорганический карбонат. В реакции (3.8) он взаимодействует с надпероксидом калия, давая неорганический карбонат и молекулярный кислород. Суммируя эти реакции, получаем реакцию (3)



Реакции (3.7-3.9) хорошо описывают экспериментальные данные об относительно медленной стадии процесса, но этим исследование механизма не исчерпывается.

Согласно представлениям, разработанным в органической химии, механизм окисления графена под действием надпероксида калия в атмосфере кислорода может быть представлен в виде цепочки, включающей более 20 элементарных процессов (Рисунок 3.37). Роль надпероксида калия заключается в том, что этот анион-радикал 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.

На первой стадии происходит атака надпероксид анион-радикала по участку, обедненному электронной плотностью. В качестве таких участков выступают различные дефекты, например, 7-5-5 дефект. При этом образуется термодинамически стабильный радикал бензильного типа (**1,1a**). Его можно представить как динамическую систему с короткоживущими sp^3 -гибридизованными атомами углерода с неспаренным электроном на p_z -орбитали, возникающими на различных участках графена. Большое число резонансных структур, реализуемых для данного радикала обуславливает его термодинамическую стабильность. Далее происходит гомолитический разрыв связи O-O в пероксидной группе, с последующим присоединением фрагмента $-OK^+$ в γ -положение по отношению к исходной группе (**2**). Образующийся при этом радикал фенильного типа стабилизируется путем замыкания эпоксидного цикла на соседний атом углерода (**3,3a**). Затем происходит радикальное присоединение молекулы кислорода в α -положение к алкоголятной группе, образовавшейся после гомолиза связи O-O в структуре **2** (**4**). Далее происходит одноэлектронное восстановление пероксид-радикала надпероксидом калия (**5**). Образовавшаяся пероксидная группа участвует в нуклеофильной атаке на электрондефицитный атом углерода эпоксидной группы по механизму S_{N1} . Процесс энергетически выгоден, поскольку сопровождается заменой трехчленного цикла на более стабильный по Чугаеву пятичленный цикл (**6**). На следующей стадии происходит гомолитический разрыв связи кислород-кислород в этом цикле, приводящий к образованию двух гидроксильных радикалов в структуре (**7**). Последующие четыре стадии заключаются в последовательной перегруппировке фрагментов, содержащих алкоголятную группу и гидроксил-радикал в α -положении к ней (**7,8,9,10**). Перегруппировки сопровождаются разрывом связи углерод-углерод. При этом из гидроксил-радикальной группы образуется карбонильная группа, а на атоме углерода алкоголятной группы появляется неспаренный электрон. На второй из этих стадий происходит радикальное присоединение молекулярного кислорода к атому углерода алкоголятной группы с неспаренным электроном с образованием пероксид-радикального фрагмента, а на четвертой – присоединение крайнего атома пероксид-радикала ко второму углероду алкоголятной группы. При этом происходит образование стабильного шестичленного цикла и ликвидируются неспаренные электроны (**11**). Затем происходит нуклеофильная атака гидроксил-аниона алкоголятных групп по карбонильным группам, образовавшимся на предыдущих стадиях. При этом возможны два типа присоединения – непосредственно к карбонильному атому углерода и в α -положение к нему (**12**). Далее, под действием надпероксида калия, происходит разрыв связи кислород-кислород в цикле, образовавшемся в структуре **11**, с последующим восстановлением одного из образующихся гидроксид-радикалов до алкоголятной группы (**13**). Затем происходит присоединение молекулы надпероксида калия,

сопровожающееся появлением неспаренного электрона в α -положении к гидроксил-радикальной группе (14), что приводит к замыканию эпоксидного цикла (15). Далее следует нуклеофильная атака кислорода пероксильной группы по наиболее электрондефицитному атому углерода эпоксидного цикла (16), сопровождающаяся заменой трехчленного цикла на шестичленный. На следующей стадии происходит разрыв связи кислород-кислород в пероксигруппе (17) с последующей стабилизацией образовавшегося бирадикала путем разрыва связи углерод-углерод (18), при этом образуется сложноэфирный фрагмент. Затем атом кислорода гидроксид-радикальной группы атакует соседний атом углерода, замыкая эпоксидный цикл, что приводит к возникновению неспаренного электрона на атоме углерода в α -положении к сложноэфирной группе (19). Этот атом углерода далее подвергается радикальной атаке молекулы кислорода с образованием пероксид-радикального фрагмента (20), который в дальнейшем восстанавливается надпероксидом калия (21). Образовавшийся при этом фрагмент пероксид-аниона участвует в нуклеофильной атаке атома углерода сложноэфирной группы (22). Образовавшаяся структура претерпевает внутримолекулярную перегруппировку, приводящую к образованию полуорганического карбоната (23). Далее следует еще одна перегруппировка, сопровождающаяся отщеплением молекулы карбоната калия (24).

Две соседние группы полуорганического карбоната способны диспропорционировать с образованием органического карбоната и неорганического карбоната (Рисунок 3.38а). Органический карбонат, так же, как и полуорганический, способен взаимодействовать с алкоголятными группами. При этом происходит замещение алкильной группы на калий (Рисунок 3.38б).

Очевидно, что многие из перечисленных стадий протекают очень быстро и не могут быть зарегистрированы в наших экспериментах. Экспериментально нами наблюдалось образование С-О частиц с энергией связи в диапазоне 286-286.5 эВ. Из предложенного механизма этой энергии отвечают эпокси-группа, $R-C-O-O-K^+$, алкоголятный фрагмент $R-C-O-K^+$, карбонил $R-C=O$, атомы углерода в органическом карбонате с одной связью С-О. Энергии связи в области 289 эВ отвечают различным карбонатным частицам – органическому, неорганическому и полуорганическому. Сделает отметить, что в предложенном механизме поглощается столько же кислорода, сколь выделяется впоследствии. Таким образом предложенный механизм хорошо описывает экспериментальные наблюдения.

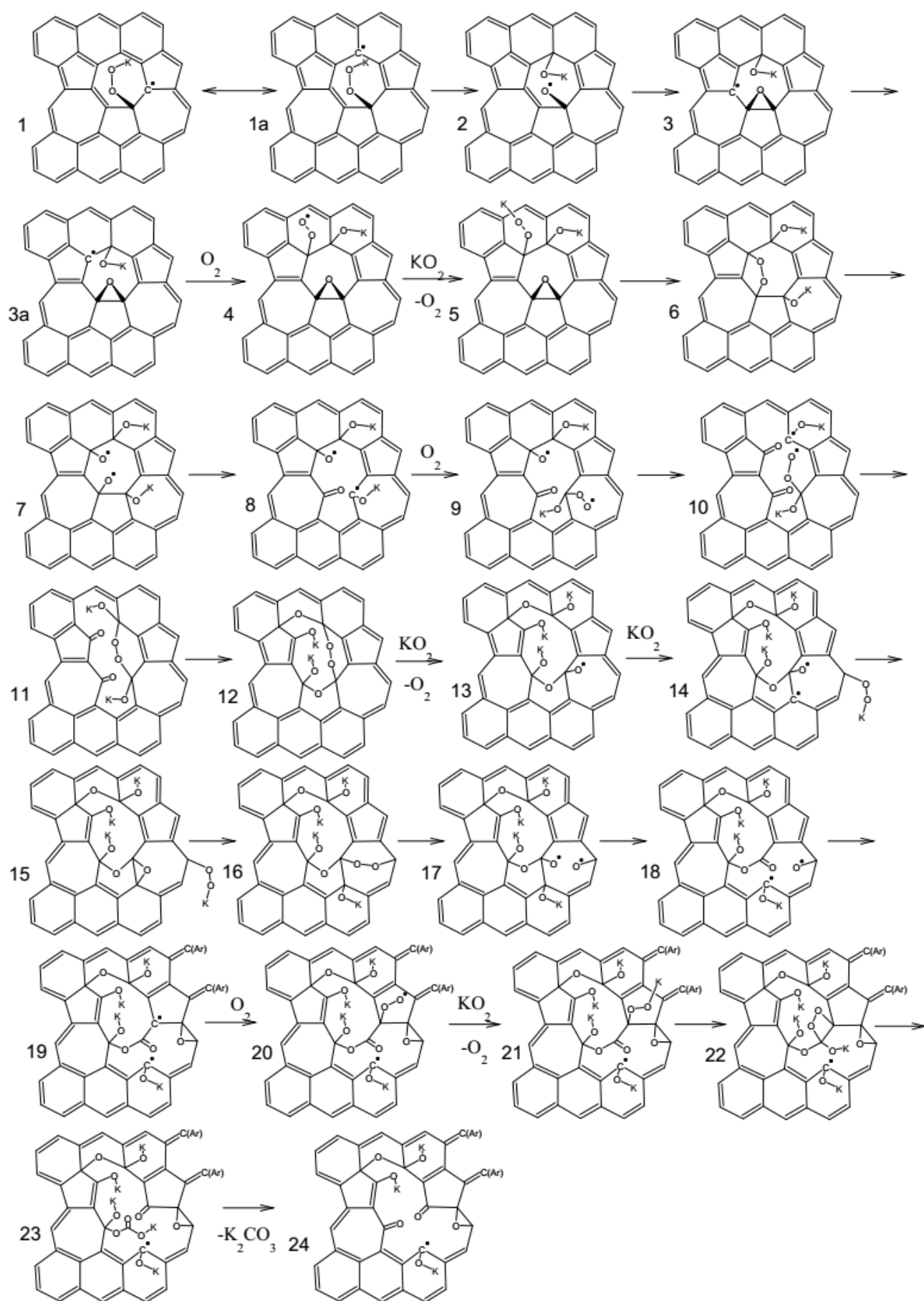


Рисунок 3.37. Механизм окисления графена под действием надпероксида калия

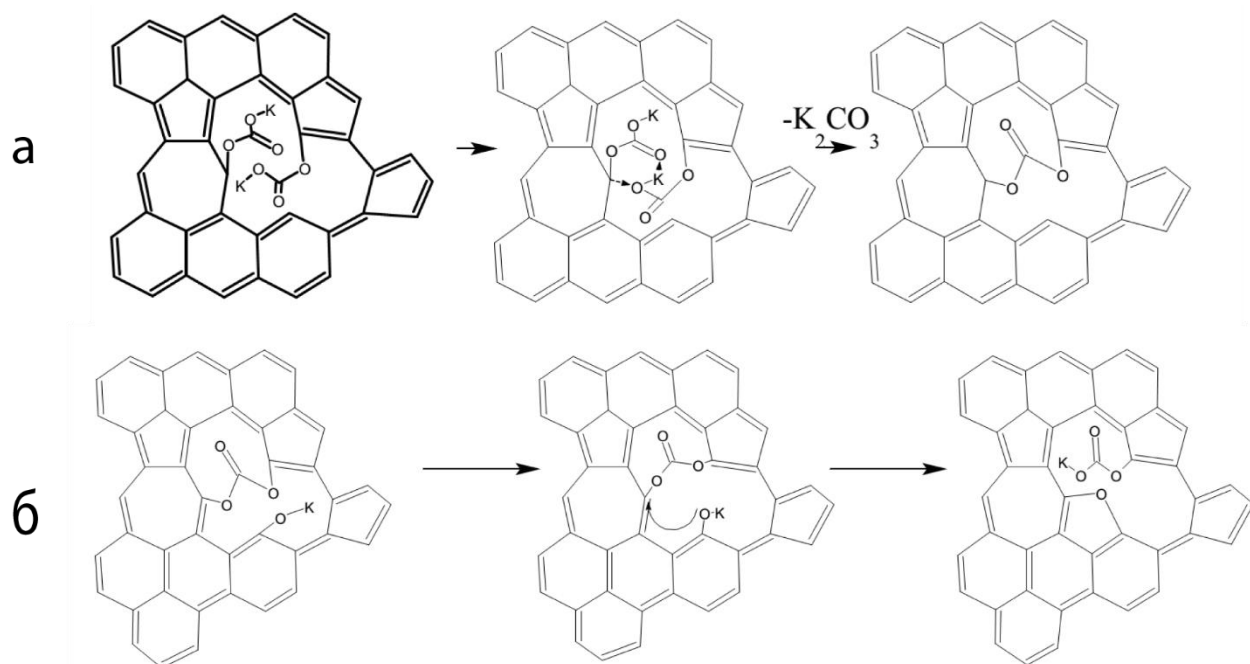


Рисунок 3.38. Механизм окисления графена под действием надпероксида калия

Глава 4. Operando исследования восстановления кислорода и деградации углеродных электродов в модельных электрохимических системах

4.1. Электрохимическая ячейка для операндо исследований методом РФЭС

Модельные химические системы (Li_2O_2 , Li_2O)/графен, LiO_2 /графен и KO_2 /графен, рассмотренные в главе 3, могут быть использованы лишь для исследования химического взаимодействия надпероксид-аниона, пероксида и оксида лития с углеродными материалами. В реальной электрохимической системе эти химические реакции являются побочными процессами, сопровождающими процесс электрохимического восстановления кислорода на положительном электроде. Электрохимическая реакция восстановления кислорода в ЛВА с апротонным растворителем – это сложный, многостадийный процесс, в котором механизм зависит состава и сольватирующей способности электролита, строения и состава поверхности электрода и электрохимического потенциала самого процесса восстановления кислорода [7, 9, 48, 59]. Несмотря на большое количество исследований, ведущихся в этой области, единого мнения о механизме восстановления кислорода в апротонных средах не существует до сих пор. Известны основные продукты реакции восстановления кислорода в ЛВА – пероксид лития и оксид лития. Ряд экспериментальных исследований методами КР [215], РФЭ- спектроскопии [97], магнитными измерениями на СКВИДе [83, 216], указывает на образование интермедиатной частицы – надпероксид-аниона, который стабилизирован на поверхности электрода или находится в растворе электролита, образуя ионные ассоциаты с литием.

В предыдущей главе были исследованы химические реакции с участием синтезированных *in situ* оксидов, пероксидов и надпероксидов. Целью исследований, описанных в настоящей главе, стала проверка гипотез о причинах и механизмах побочных химических процессов в условиях электрохимического восстановления кислорода при комнатной температуре, в ходе которого образуется надпероксид-анион, который в конечном итоге превращается в пероксид лития. Для наблюдения химических и электрохимических процессов на поверхности углеродного электрода в ЛВА мы использовали недавно разработанную методику рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при давлении, близком к атмосферному (РФЭС ДБА) [92]. В отличие от традиционного РФЭС в сверхвысокого вакууме, аппаратная реализация РФЭС ДБА позволяет регистрировать спектры при давлениях 10^{-5} до 10 мбар [93], хотя последние достижения

свидетельствуют о возможности достижения и 1 атм [94]. Важно отметить, что в метод РФЭС ДБА дает возможность наблюдать процессы, происходящие непосредственно при адсорбции газов. 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, на рабочем электроде которой протекает процесс электрохимического восстановления кислорода.

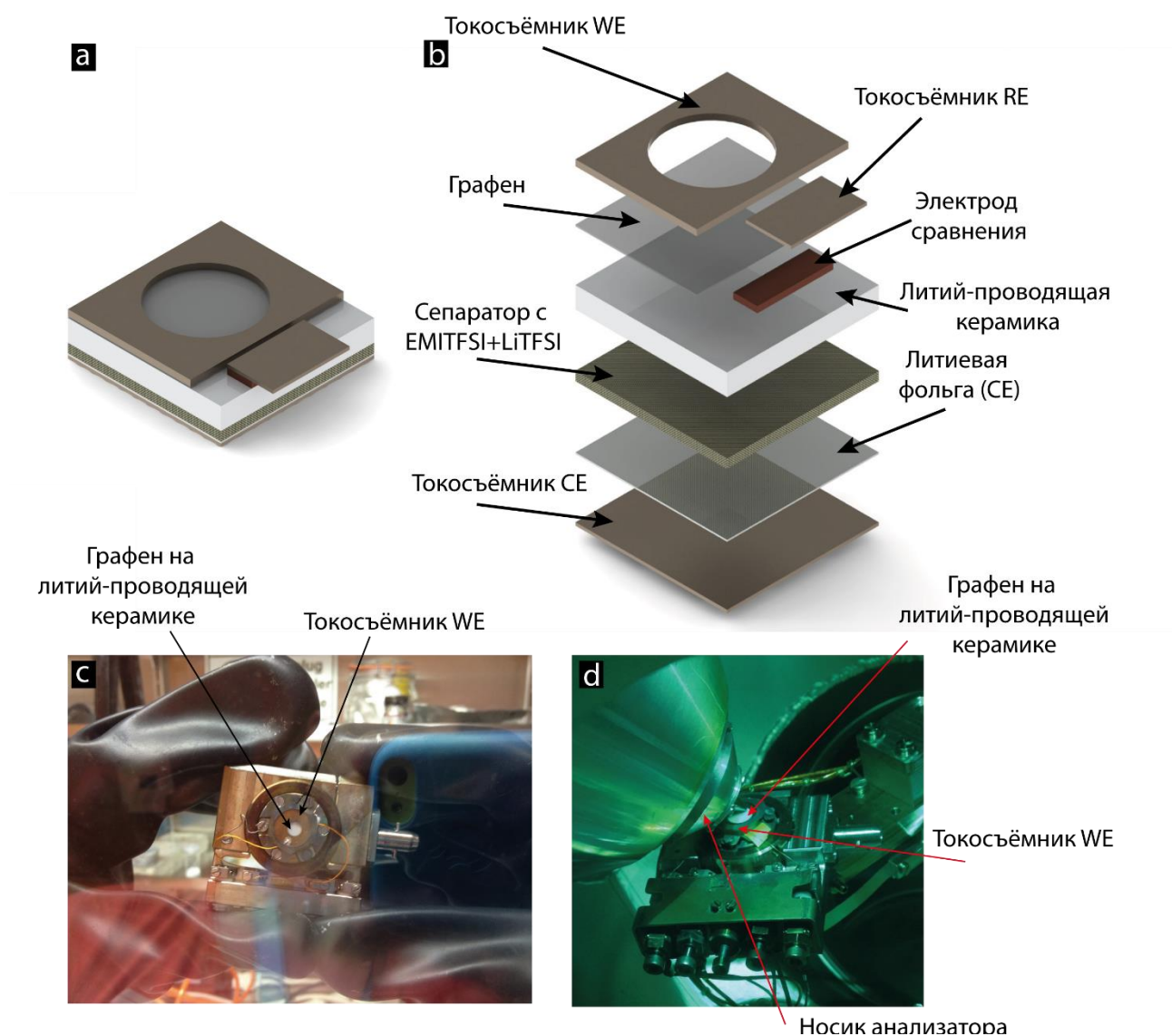


Рисунок 4.1. Электрохимическая ячейка для проведения *operando* исследований методом: а) схема в собранном виде, б) схема в разобранном виде, в) фотография в аргоновом боксе, д) фотография в камере анализа РФЭ-спектрометре

Разработанная электрохимическая ячейка для *operando* исследования процессов восстановления кислорода методом РФЭС ДБА состоит из вспомогательного литиевого электрода, рабочего электрода, литий-проводящего керамического электролита и электрода

сравнения (Рисунок 4.1). Для того, чтобы исключить из нашего рассмотрения возможные побочные реакции с жидкими электролитами [7], используемыми в ЛВА, была реализована схема, в которой рабочий электрод контактирует лишь с твердым литий-проводящим электролитом. В качестве твёрдого электролита использовали тонкие пластины (200 мкм) из литий-проводящей керамики состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, где $x \approx 0.3 - 0.5$. Кристаллическая фаза твердого электролита принадлежит к структурному типу NASICON, что обеспечивает достаточный уровень ионной проводимости ионов лития (10^{-4} См/см). Известно, что данный твердый электролит не реагирует с продуктами реакции восстановления кислорода. Общим недостатком, характерным для литий-проводящей керамики со структурой NASICON, является нестабильность в контакте с металлическим литием [217]. Для того, чтобы избежать прямого контакта твёрдого электролита с литием, а также для обеспечения большей площади ионного контакта, между твёрдым электролитом и литием размещали пористый полимерный сепаратор, пропитанный 0.1 М раствором LiTFSI (Aldrich) в ионной жидкости EMI TFSI (BASF).

Использование твердого электролита, с одной стороны, позволяет избежать взаимодействия органического электролита с надпероксид-анионом, что является несомненным достоинством, С другой стороны, кинетика процессов восстановления кислорода в ЛВА зависит от сольватационных свойств растворителей, которые определяют устойчивость и время жизни ассоциатов Li^+O_2^- [48]. В данной электрохимической ячейке отсутствие жидкого электролита делает невозможным учёт сольватационной способности электролита, что является ограничением данной системы. В качестве рабочего электрода был использован модельный углеродный материал – двуслойный графен, который переносили на предварительно отполированную литий-проводящую керамику с помощью методики, описанной в главе 3.2.4. Первоначально мы планировали использовать в качестве рабочего электрода однослойный графен, так как в этом случае даже небольшие изменения в химическом состоянии поверхности давали бы значимый вклад в перераспределение интенсивности компонент в фотоэлектронном спектре C 1s. Однако было обнаружено, что в процессе переноса однослойного графена неизбежно образуются разрывы в графене (Рисунок 4.2, а), которые приводили к потере контакта графена с токосъёмником (Рисунок 4.2, б). В результате регистрация фотоэлектронных спектров сопровождалась сильным эффектом подзарядки поверхности образца. Отсутствие хорошего электрического контакта также влечет за собой большие омические потери, возникающие при пропускании тока через электрохимическую ячейку. В связи с этими обстоятельствами, в качестве рабочего электрода был использован двуслойный графен, который получали двумя последовательными переносами однослойного графена на литий-проводящую керамику. Следует отметить, что разработанная ячейка может быть использована и при исследовании

процессов восстановления кислорода и на других электродных материалах, представляющих собой порошок. В таком случае порошок электродного материала переносят тем или иным образом на поверхность литий-проводящей керамики, как, например, это было продемонстрировано в работе [218] для дисперсного карбида титана.

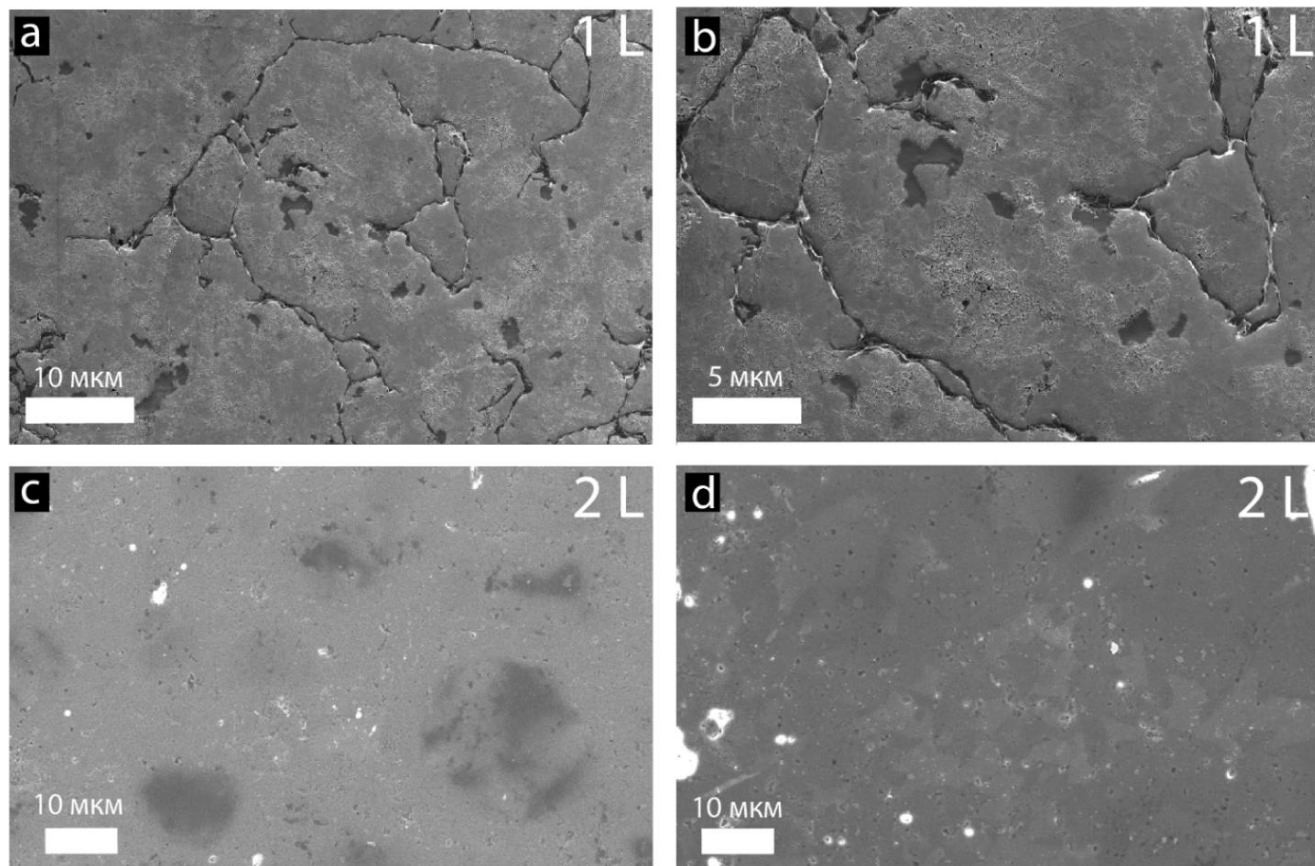


Рисунок 4.2. СЭМ изображения однослойного графена (a,b) и двуслойного графена (c,d) в режиме регистрации вторичных электронов (a,b,c) и в режиме наведённого тока (d)

Для оценки качества графена после его переноса использовали спектроскопии КР. Результаты представлены на Рисунке 4.3, а. К сожалению, интенсивные пики, соответствующие электролиту, затрудняют анализ спектра графена. Поэтому для исследования перенос осуществляли на подложку SiO_2/Si по той же методике, как и при переносе на предварительно отполированный керамический электролит. В спектре КР наблюдается интенсивная G мода, соответствующая графену [219, 220], при этом D -линия отсутствует (Рисунок 4.4).

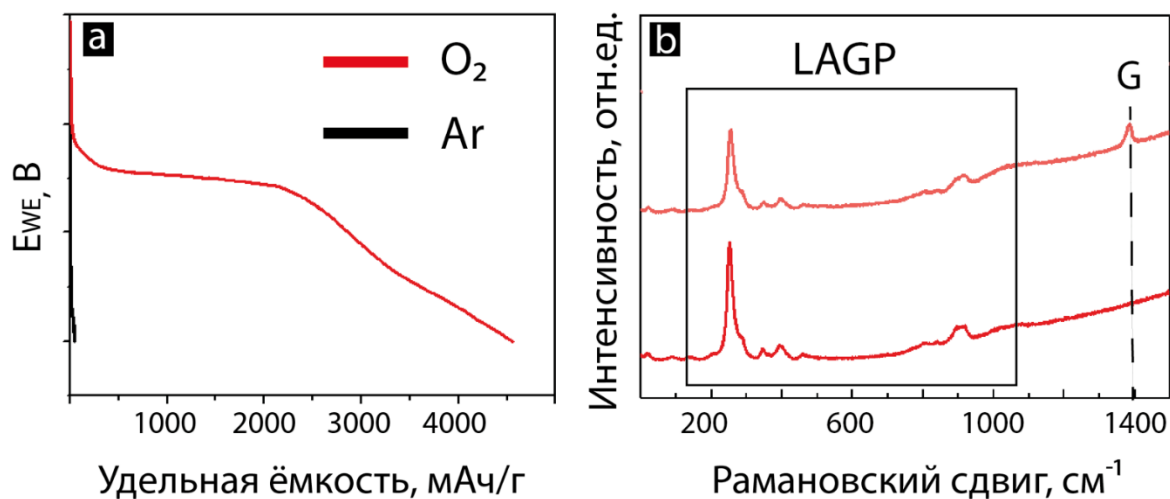


Рисунок 4.3. а) Гальваностатические разрядные кривые, зарегистрированные с разработанной электрохимической ячейки в атмосфере аргона и кислорода б) Спектры комбинационного рассеяния с образца исходной литий-проводящей керамики и после переноса на неё графена.

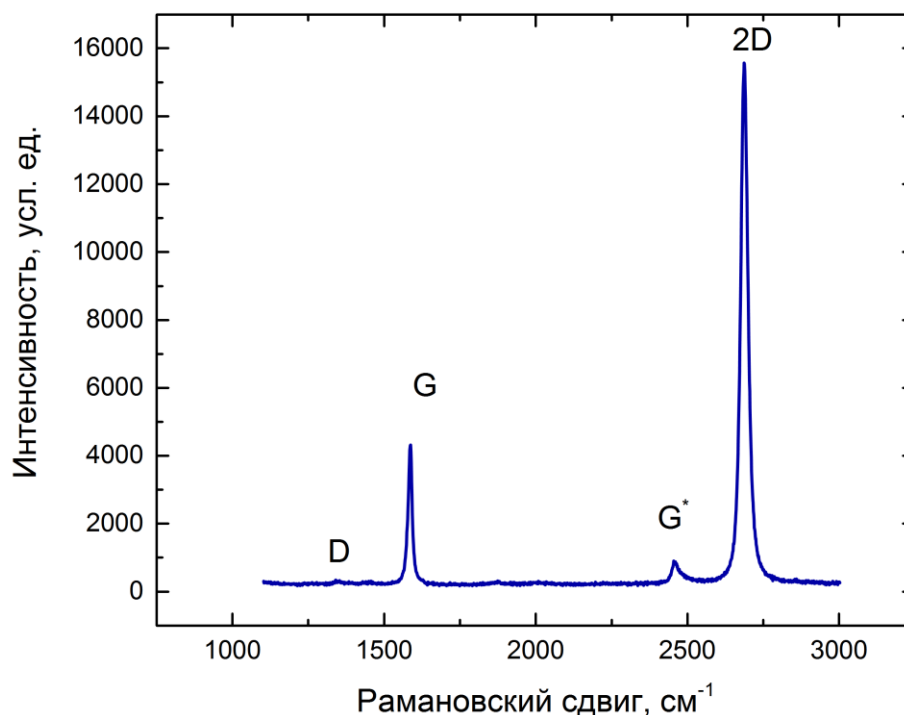


Рисунок 4.4 Спектры комбинационного рассеяния с образца графена, перенесённого на SiO_2/Si .

В конструкции электрохимической ячейки предусмотрено использование электрода сравнения, что важно при исследовании электрохимических процессов восстановления кислорода. Конечный продукт разряда ЛВА, пероксид лития, образуется в результате двух

параллельных процессов [9, 10, 88]. Первый путь заключается в диспропорционировании интермедиата – надпероксида лития. Второй путь состоит в передаче второго электрона надпероксиду, т.е. в его электрохимическом довосстановлении до пероксида. Вклад второго процесса в накопление пероксида лития зависит как от скорости диспропорционирования надпероксида. Она в свою очередь определяется соответствующей константой, и кроме того зависит от скорости электрохимической реакции восстановления надпероксида в пероксид. Последняя является функцией множества параметров, в число которых входит перенапряжение, контроль которого становится важен для детального исследования механизмов протекающих процессов. Поэтому электрод сравнения зачастую оказывается необходим. Для минимизации омического падения электрод сравнения должен располагаться максимально близко к рабочему электроду. Поскольку в разработанной ячейке рабочий электрод нанесён на твердый электролит, единственная возможность экспериментального оформления электрода сравнения – напыление твердотельного электрода сравнения на твёрдый электролит.

Хорошими кандидатами на роль электрода сравнения в системе с твердым литий-проводящим электролитом являются электроды, потенциал которых не зависит от их стехиометрии по литию. В качестве примера можно привести системы с двухфазным механизмом внедрения/экстракции лития – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [221] или LiFePO_4 [222]. Допустимо использование и систем, образующих твёрдые растворы, например, LiCoO_2 , тем не менее их потенциал будет зависеть от состава. Нанесение электрода сравнения на твёрдый электролит возможно методом атомно-слоевого осаждения или импульсного лазерного напыления. Метод магнетронного распыления также применим, но из-за большого числа элементов в предлагаемых электродах сравнения подбор параметров, обеспечивающих заданную стехиометрию, может оказаться весьма сложным. В наших экспериментах мы использовали инертный электрод сравнения – золото, нанесенное на твердый электролит методом магнетронного распыления.

Электрохимические разрядные характеристики разработанной ячейки, измеренные в лабораторных условиях по двухэлектродной схеме при продувке аргоном и кислородном, приведены на рис. 3, а. Ячейку разряжали током 11.5 нА (гальваностатический режим). Резкое падение потенциала в начале разряда в аргоновой атмосфере свидетельствуют о том, что в электрохимической ячейке практически отсутствует электрохимические процессы, не связанные с восстановлением кислорода. При разряде ячейки в кислороде на гальваностатической кривой наблюдается плато при напряжении около 2.3 В.

Для того, чтобы одновременно с электрохимическим исследованием измерять энергию связей для основных уровней рабочего электрода (графена) корректно, его потенциал был уравнен с

заземлением электронного анализатора. При этом потенциостат должен работать в т.н. «плавающем режиме» (“floating mode”).

Спектроэлектрохимические исследования с использованием разработанной электрохимической ячейки могут быть выполнены в различных режимах:

1. Гальваностатический заряд или разряд при фиксированном давлении кислорода (при разряде) или аргона (при заряде). Регистрация фотоэлектронных спектров осуществляется при протекании постоянного электрического тока через рабочий электрод. Данный режим позволяет наблюдать интермедиаты электрохимических реакций, регистрация которых в *in situ* экспериментах невозможна вследствие их малого времени жизни. В ЛВА таким интермедиатом является неустойчивый надпероксид лития.
2. Гальваностатический заряд или разряд с регистрацией спектров после последующего размыкания электрической цепи. Данный режим позволяет разделить электрохимические окислительно-восстановительные процессы и медленные химические реакции (например, с накопленными на поверхности интермедиатами), которые продолжают протекать и после размыкания электрической цепи.
3. Потенциостатический режим с регистрацией транзиентов тока. Данный режим может быть использован для определения продуктов реакции восстановления кислорода и ее механизма, формирующихся при заданном потенциале.

4.2. Состав продуктов и интермедиатов электрохимических и побочных химических реакций, динамика разрастания продукта

Для исследования электрохимического восстановления кислорода, а также химических побочных реакций, протекающих на углеродном электроде, фотоэлектронные спектры регистрировались в *operando* условиях в процессе гальваностатического разряда. В качестве рабочего электрода использовался модельный sp^2 -углеродный материал – графен, ток разряда составлял 10 нА, давление кислорода в камере спектрометра устанавливалось равным 1 мбар. В состоянии разомкнутой цепи активированный излучением кислород окисляет углерод. Изменения в фотоэлектронных спектрах аналогичны таковым при воздействии рентгеновского излучения на образец с твёрдым кислородом, описанным в Главе 4 п.2, и поэтому здесь не приводятся. Для минимизации эффекта пучка подбирали приемлемую интенсивность излучения. Для этого при фиксированной энергии монохроматора зазор в ондуляторе меняли таким образом, чтобы понизить плотность фотонов, падающих на образец. Экспериментальным путём

был подобран такой зазор, при котором не происходит заметного изменения фотоэлектронных спектров в течение нескольких десятков минут. Таким образом, изменение химического состояния углерода вследствие воздействия рентгеновского излучения считалось пренебрежимо малым по сравнению с изменениями, сопровождающими электрохимическую реакцию.

Исходный графен, перенесённый на литий-проводящую керамику, характеризуется основной интенсивной sp^2 компонентой. При этом пик обладает небольшой асимметрией (Рисунок 4.7a). В спектре O 1s наблюдаются состояния, соответствующие атомам кислорода в твердом электролите (Рисунок 4.7b). Компоненты с энергий связи 538 и 539 эВ в спектре O 1s соответствуют газовому молекулярному кислороду в синглетном и триплетном состоянии. Литий перед началом разряда состояния не детектируется.

С началом гальваностатического разряда электрохимической ячейки после напуска кислорода на поверхности появляется литий, энергия связи Li 1s соответствует Li^+ (Рисунок 4.7c). 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 (Рисунок 4.7b). К сожалению, различить эти состояния невозможно, поэтому они были аппроксимированы одним пиком. В C 1s спектре возникают компоненты, соответствующие атомам углерода вблизи кислород-содержащих частиц $\beta-sp^2$, C-O, а также карбонату и адсорбированному CO_2 . Данные по положению этих компонент приведены в Таблице 4.12. В общем и целом, наблюдаемые изменения в спектрах C 1s соответствуют изменениям, описанным в главе 3-2, 3-3 для модельных экспериментов графена с надпероксид-анионом – происходит постепенный линейный рост карбоната и кислород-содержащих групп на углероде с одновременным расходом sp^2 атомов углерода (Рисунок 4.7d). При этом концентрация продуктов реакции при разряде электрохимической ячейки оказывается значительно выше, чем в модельных экспериментах с надпероксидом лития, и близка к концентрации продуктов в экспериментах с надпероксидом калия. По-видимому, это связано с тем, что эксперименты с надпероксидом калия проводились при комнатной температуре, в то время как взаимодействие графена с надпероксидом лития наблюдалось при температуре от 5 до 220 К. Таким образом, несмотря на то, что надпероксид калия отличается по своему составу от интермедиата реакции восстановления кислорода в ЛВА – надпероксида лития – модельные эксперименты с ним более приближены к реальной системе. Поскольку разряд электрохимической ячейки проводили в *operando* условиях при относительно высоком общем давлении газа, когда на поверхности присутствуют физически адсорбированные частицы, наблюдаются состояния, отвечающие адсорбированному CO_2 . Следует отметить, что

этот продукт мы фиксировали ранее в модельных реакций графена с надпероксидом лития, где он выделялся в твердом виде.

Таблица 4.12. Спектральные данные по химическим состояниям углерода, зарегистрированных в процессе разряда ЛВА в *operando* условиях. В скобках приведены значения химического сдвига относительно основной компоненты sp^2

Энергия связи, эВ						
sp^2	$\beta-sp^2$	C-O	C=O	CO ₃ ²⁻	CO ₂	Li ₂ O ₂
C 1s	C 1s	C 1s	C 1s	C 1s	C 1s	O 1s
284.5	285.1 (+0.6)	286.4 (+1.9)	287.0 (+2.5)	290.5 (+6.0)	291.4 (+6.9)	531.9

При анализе атомных концентраций Li, O и C и концентраций компонент в спектре C 1s, можно заметить, что весь процесс гальваностатического разряда модельной электрохимической ячейки делится на два этапа - I и II на Рисунок 4.7d,e. На первом этапе, при заряде от 0 до 40 нАч, происходит прирост лития, и формируется пероксид лития; в спектре O 1s растет соответствующая ему компонента. На первом этапе карбонатные частицы не образуются, в спектре C 1s наблюдаются только пики, соответствующие C-O группам. Карбонат появляется только после протекания заряда в 40 нАч, при этом начинает активно расходоваться sp^2 углерод (Рисунок 4.5, d). Данные наблюдения могут быть объяснены двумя способами. Образование карбоната, судя по всему, это медленный химический процесс, который идет через предварительное формирование кислород-содержащих групп на графене. Поэтому мы в этом эксперименте могли наблюдать две эти последовательные стадии образования C-O групп (согласно нашим предположениям в Главе 4 п.4, это алкокси-группы C-O-K и, возможно, карбонильные группы) и образования карбоната. Другим возможным объяснением является то, что реакция образования карбоната протекает только начиная с определенной концентрации кислород-содержащих групп на графене. На основании предложенного в Главе 4 п.4 механизма, который заключается в атаке надпероксид-анионом дефектов в графене с формированием C-O-K групп и, затем, органического и неорганического карбоната, первая гипотеза о последовательном наблюдении стадий формирования карбоната в ходе РФЭСДБА эксперимента, проведенного в *operando* условиях, кажется более обоснованной.

В конце эксперимента по гальваностатическому разряду модельной электрохимической ячейки sp^2 углерод расходуется на 35%, при этом, как было установлено, дальнейшее протекание тока не приводило к значимым изменениям в фотоэлектронных спектрах. По-видимому

нарушение сплошности графена и электрическая пассивация его поверхности продуктами реакций – пероксидом и карбонатом лития, которые являются диэлектриками – привела к затруднению дальнейшего протекания электрохимической реакции.

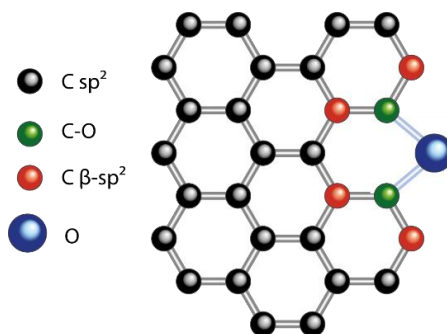


Рисунок 4.6. Схема обозначений атомов углерода

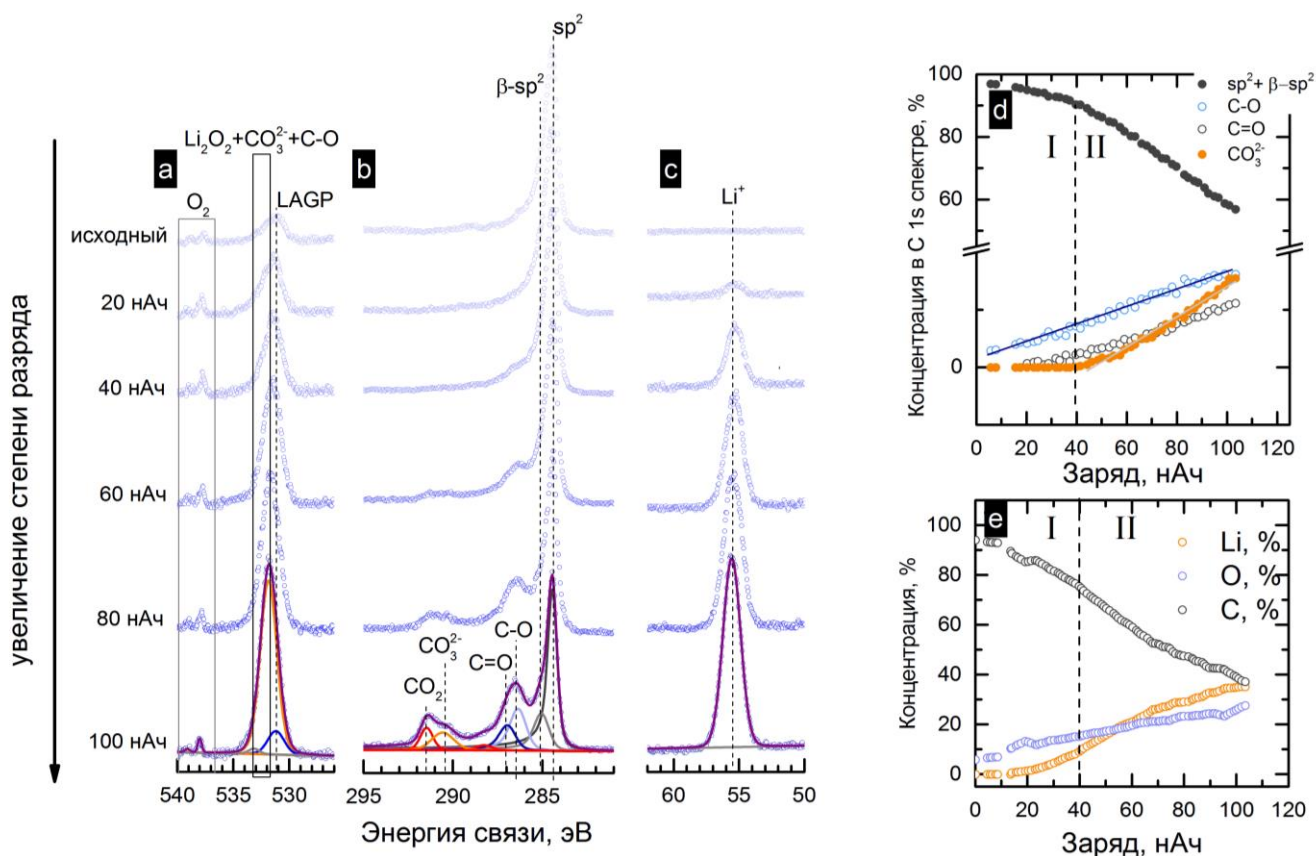


Рисунок 4.7. Результаты исследования поверхности углеродного электрода в процессе разряда ЛВА в *operando* условиях а-с) фотоэлектронные спектры O 1s (a), C 1s (b), Li 1s (c), изменение концентраций в спектре C 1s d) и е) атомных концентраций C, O, Li

Для исследования пространственной однородности и динамики разрастания продукта реакции восстановления кислорода был применен метод спектроскопии. Зарегистрированы карты распределения интенсивности фотоэлектронных пиков C 1s, O 1s и Li 1s при последовательных

стадиях, отвечающих определенному пропущенному заряду в гальваностатическом режиме. Для получения карт химического контраста из карт распределения интенсивности вычитали фон неупругорассеянных электронов. Это дает возможность убрать особенности изображения, связанные с рельефом поверхности. Результаты приведены на Рисунке 4.8. На Рисунке 4.8 показано латеральное распределение соотношения Li/C, полученное в результате поточечного деления карты химического контраста лития на карты химического контраста углерода. Расчёт толщины слоя продукта проводился на основании затухания сигнала подложки вследствие ее экранирования. Использовали следующее соотношение для затухания интенсивности сигнала sp^2 углерода :

$$I = I_0 e^{-d/(\lambda \cos \theta)} \quad (4.1),$$

где I – интенсивность sp^2 компоненты при пропускании определённого заряда при постоянном токе, I_0 – исходная интенсивность sp^2 компоненты, d – толщина сформированного продукта, λ – средняя длина свободного пробега для данной кинетической энергии, рассчитанная по формуле Танума-Пауэла-Пенна в программном пакете NIST TPP2M [223, 224], θ – угол между образцом и анализатором. Результаты приводятся на на Рисунке 4.8b. Для расчёта прироста толщины считали разность между двумя картами толщины, полученных для соседних точек по пропущенному заряду; эти данные показаны на на Рисунке 4.8c. Метод спектормикроскопии позволяет картировать не только элементный состав, но и химические состояния каждого элемента. Каждой точке карты соответствует спектр, записанный в диапазоне энергий, который определяется энергией пропускания анализатора. Поскольку этого диапазона не хватает для того, чтобы надёжно картировать распределение карбонатных частиц, проводили дополнительную съемку с серединой спектрального диапазона, которая отвечает кинетической энергии электронов с энергией связи 290 эВ. Результаты показаны на на Рисунке 4.8d.

В начале гальваностатического разряда происходит формирование островков литий-содержащих продуктов (на Рисунке 4.8a). По-видимому, островки образуются в местах, где выше концентрация дефектов в графене. Таковыми областями являются центры двуслойных участков графена, как показано в Главе 4 п. 3.2. Это подтверждается тем фактом, что плотность островков продукта примерно соответствует плотности двуслойных областей. При увеличении разряда количество островков не меняется, вместо этого происходит их последовательное разрастание (Рисунок 4.8b,c). Разрастание это, как можно видеть из карт прироста толщины продукта, является преимущественно латеральным.

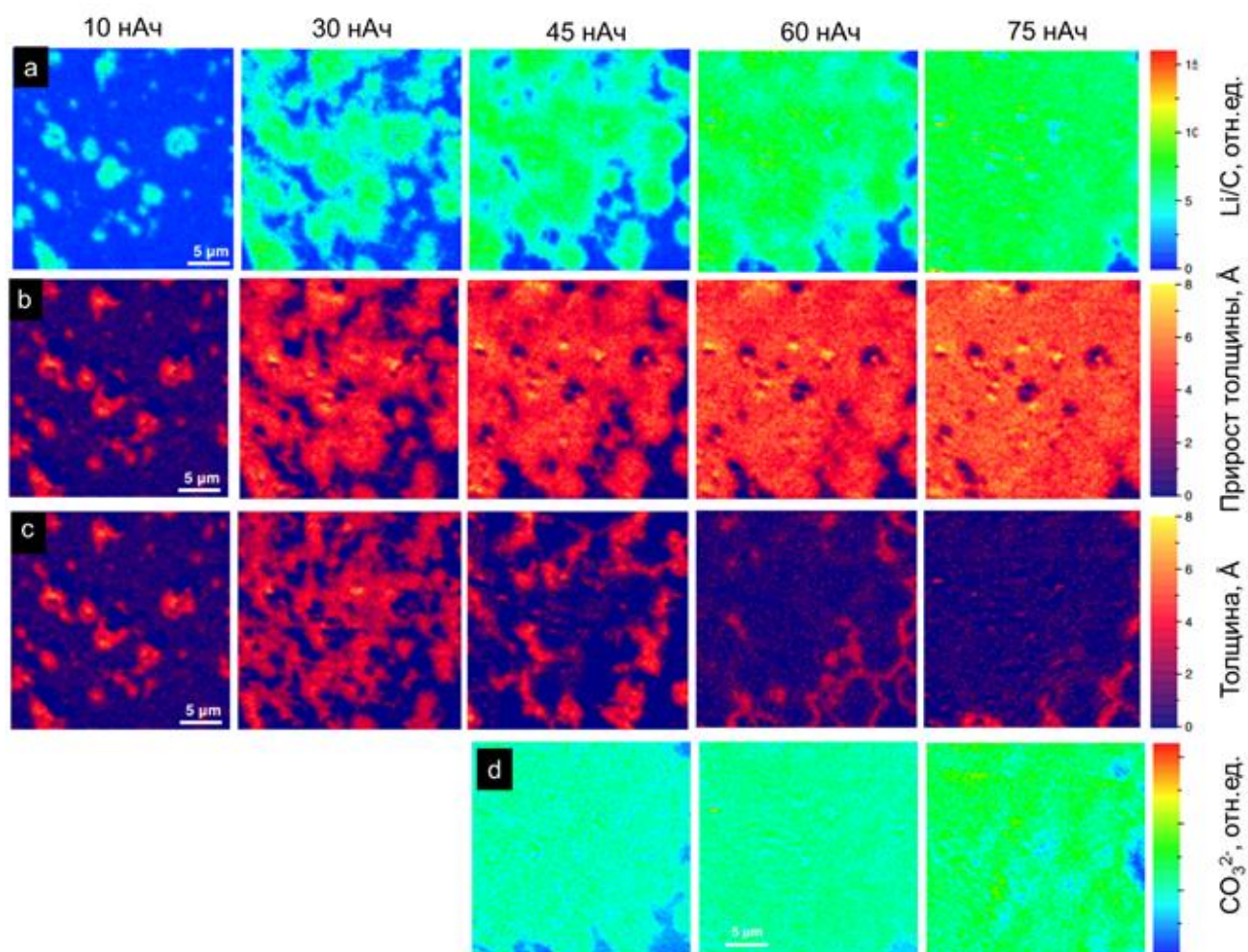


Рисунок 4.8. Латеральное распределение продуктов реакции восстановления кислорода в процессе разряда ЛВА в *operando* условиях а) отношение Li/C, рассчитанное из карт химического контраста L и C б) прирост толщины продуктов и с) толщина продуктов, рассчитанная из затухания сигнала по картам химического контраста углерода д) компонента в спектре C 1s, соответствующая карбонату

В данном эксперименте, как и в описанном выше, карбонатные частицы появляются в спектре не сразу, а после протекания определённого заряда (40 нАч). Распределение карбоната по поверхности полностью коррелирует с картами образования литий-содержащего продукта на графене. Следовательно, карбонат образуется на интерфейсе графен-пероксид лития.

4.3. Влияние кислород-содержащих функциональных групп на скорость деградации графена

Ранее в настоящей работе на примере модельных систем было показано, что наличие кислород-содержащих функциональных групп на графене может влиять на реакционную способность графена по отношению к надпероксид-аниону (см. п.3.3). Реальные углеродные материалы в ЛВА

всегда содержат кислородные группы, следовательно, изучение их влияния на процессы восстановления кислорода и деградации графена в электрохимических условиях является важной задачей. Ранее в литературе отмечалось, что кислородные группы играют двойную роль в ЛВА. Они катализируют РВК, но промотируют также окисление графена. В качестве модельного материала, содержащего преимущественно эпокси-группы, использовали двуслойный графен, обработанный озоном при воздействии ультрафиолетового излучения. Ультрафиолетовое излучение приводит к разложению озона с выделением атомарного кислорода, который, хемосорбируясь на поверхности графена, образует преимущественно эпокси-группы [154].

Для исследования роли кислород-содержащих групп в процессах восстановления кислорода использовали модельные электрохимические ячейки, описанные в п. 4.1. В первой ячейке, которая служила образцом сравнения, в качестве положительного электрода использовали двуслойный графен, во второй ячейке – графен, обработанный O_3 при воздействии ультрафиолетового излучения. Обе ячейки были разряжены в гальваностатическом режиме током 50 нА при давлении кислорода 1 мбар. Фотоэлектронные спектры регистрировались в *operando* условиях аналогично экспериментам, описанным в п. 4.2.

В спектре C 1s графена, обработанного в O_3 /УФ, наблюдается компонента, соответствующая эпокси-группам, её концентрация составляет 10 % (Рисунок 4.9b). Следует отметить, что в спектре C 1s двуслойного графена, не обработанного O_3 /УФ, также содержится некоторое количество кислородных групп, так как образец внесен с воздуха и исследовался без дополнительной очистки (Рисунок 4.9a). Тем не менее, концентрация этих групп составляет менее 5%.

Результаты показаны на рисунке 1. В начале разряда в обоих образцах в спектре углерода заметен рост компонент, соответствующих C-O группам и карбонату (Рисунок 4.9a,b,c). В отличие от экспериментов, проведённых в п. 4.2, рост карбоната наблюдается сразу же, что может быть связано с увеличением тока разряда в 5 раз, с 10 нА до 50 нА. При этом на графене, окисленным атомарным кислородом, прирост и карбоната, и кислород-содержащих функциональных групп происходит гораздо быстрее, чем для чистого графена (Рисунок 4.9, c). Количество образовавшегося карбоната в конце разряда на графене, обработанном атомарным кислородом, оказывается в 3.5 раза больше, чем на обычном двуслойном графене, а количество C-O групп – в 2 раза больше. Это расходится на первый взгляд с результатами наблюдениям модельных экспериментов, описанным в главе 3-3, для графена с кислород-содержащими группами, которые были также сформированы окислением атомарным кислородом. В результате этих модельных экспериментов с надпероксидом калия было установлено, что кислород-содержащие функциональные группы ускоряют формирование новых C-O групп на графене, при

этом практически не влияя на количество образованного карбоната. В электрохимических экспериментах, очевидно, кислород-содержащие функциональные группы увеличивают и количество сформированного карбоната, и количество С-О групп. Это кажущееся противоречие можно объяснить тем, что модельных химические эксперименты проводились при давлении кислорода, на 4 порядка величины ниже, чем для электрохимических.

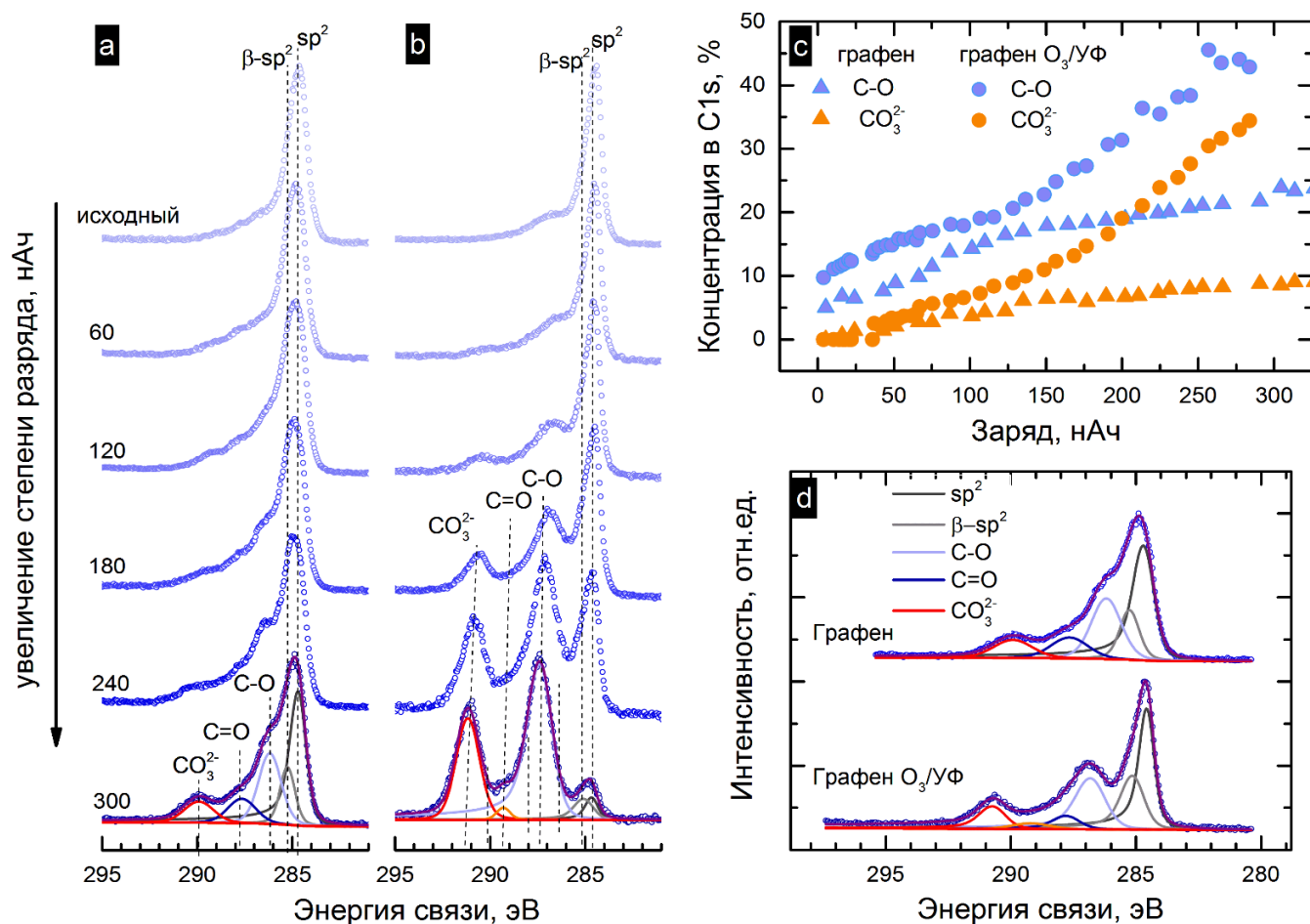


Рисунок 4.9. а), б) С 1s фотоэлектронные спектры, зарегистрированные в *operando* условиях при разряде ЛВА, в качестве положительного электрода использовался а) двуслойный графен б) двуслойный графен, обработанный $O_3/УФ$; соответствующие изменения концентраций компонент карбоната и С-О групп в спектре С 1s д) С 1s фотоэлектронные спектры графена и графена, обработанного $O_3/УФ$, полученные при разряде ЛВА, содержащие одинаковый процент карбоната

В С 1s спектрах с одинаковой концентрацией карбоната (Рисунок 4.9,д) количество оставшегося sp^2 углерода практически идентично, и составляет 44% для обычного двуслойного графена и 39% для двуслойного графена, окисленного атомарным кислородом. Следовательно, механизм реакции восстановления кислорода на графене с кислород-содержащими группами идентичен.

Наличие дефектов в графене, окисленного атомарным кислородом, приводит к увеличению скорости диффузии лития к поверхности графен/кислород. Карты разрастания продукта, зарегистрированные при разряде обычного двуслойного графена и графена, обработанного атомарным кислородом, представлены на Рисунке 4.10. В графене, обработанном атомарным кислородом, количество островков лития, вышедшего на поверхность и связанного с кислородом, оказывается значительно выше, чем в обычном двуслойном графене. Очевидно литий диффундирует к интерфейсу графен/кислород преимущественно по дефектам. При обработке атомарным кислородом, количество дефектов в образце графена возрастает, и, следовательно, скорость диффузии лития будет выше. Но при этом, как было показано ранее в диссертации, атака надпероксид-анионом sp^2 решётки графена начинается по дефектам, а значит, скорость деградации графена с кислород-содержащими группами будет выше за счет более высокой концентрации реакционных центров.

Из электрохимических данных видно, что кислород-содержащие функциональные группы действительно ускоряют процесс восстановления кислорода без изменения, согласно данным РФЭС, самого механизма этого процесса. Ускорение процесса восстановления кислорода приводит не только к более быстрому формированию конечного полезного продукта Li_2O_2 , но и к более полной деградации углерода вследствие атаки надпероксид-анионом дефектов в графене.

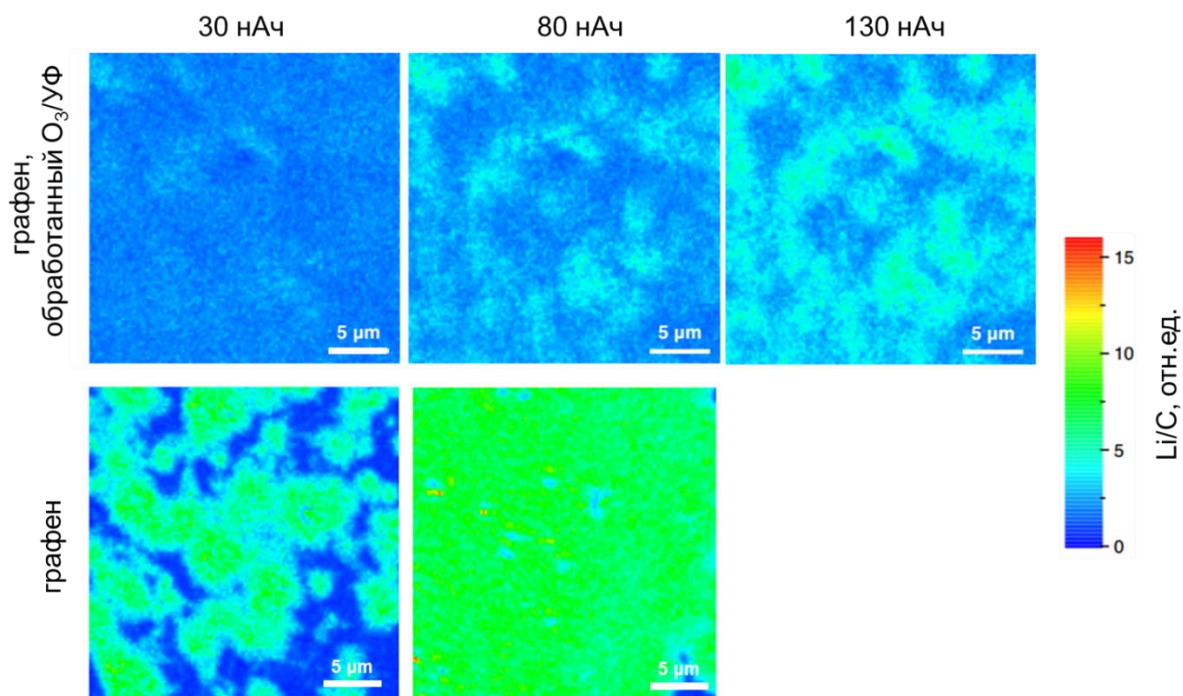


Рисунок 4.10. Карты отношения Li/C , рассчитанные из карт химического контраста L и C , характеризующие латеральное распределение продуктов реакции восстановления кислорода в процессе разряда ЛВА

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 – существенному 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.

Приложение А. Влияние рентгеновского излучения на структуру и состав химических соединений

Рентгеновские методы анализа должны быть использованы с осторожностью при изучении систем, содержащих литиевые соединения, поскольку рентгеновское излучение может изменять кинетику изучаемых реакций, а также являться причиной разложения исследуемого литиевого продукта [225]. Основным воздействующим фактором при этом является не само рентгеновское излучение, а генерируемые им вторичные электроны, которые могут перераспределять химические связи в системе. Количественно данный эффект зависит и от энергии используемого излучения, и от потока фотонов, падающих на образец, и поэтому при использовании рентгеновского излучения следует выбирать оптимальные параметры пучка для того, чтобы избежать нежелательных побочных эффектов.

Поскольку основной частью работы являлось исследование литиевых соединений рентгеновскими методами анализа в вакууме или в кислородной атмосфере, в работе было изучено влияние эффекта пучка на пероксид и оксид лития, результаты суммированы в таблице 5. Было обнаружено, что использование энергий фотонов от 100 до 727 эВ при потоке фотонов до $10^{10}/\text{с}$ в вакууме не влияет на пероксид и оксид лития (Рисунок А.1), в то время как повышение потока фотонов на порядок может быть причиной разложения карбоната и пероксида лития с образованием оксида лития, [225]. В кислородной же атмосфере поток фотонов, равный 10^{11} фотонов/с при энергии излучения 74 эВ может приводить к существенным изменениям в составе литиевого продукта, что подтверждается чёрными контрастными областями в картах фона фотоэлектронного спектра основного уровня Li 1s, полученными после фокусировки пучка в заданное место (Рисунок А.2). В частности, пероксид лития, сформированный на углеродных наностенках начинает разлагаться с образованием оксида лития, который впоследствии разлагается до ионов лития и молекулярного кислорода (Рисунок А.3). В то же время, пероксид лития, сформированный на графене, оказывается стабильным, что можно связать с лучшей способностью графена отводить вторичные электроны на землю спектрометра (Рисунок А.3). При исследовании же электрохимических процессов в молекулярном кислороде при потоке фотонов до 10^{11} фотонов/с никаких заметных изменений замечено не было, по-видимому, вследствие того, что скорость образования пероксида лития в электрохимическом процессе значительно превышает скорость его разложения вследствие взаимодействия с пучком рентгеновского излучения.

Таблица А.1. Воздействие рентгеновского излучения на литиевые соединения

Источник	Синхротрон и линия вывода излучения	Поток фотонов, фотонов/с	Энергия фотонов, eV	Наблюдаемый эффект воздействия рентгеновского излучения
Данная работа	BESSY RGBL	10^{10}	100-727	Эффекта не обнаружено
Данная работа	ELETTRA Spectromicroscopy	$1.5 \cdot 10^{11}$ in focus	74	В кислородной атмосфере: разложение пероксида с образованием оксида; последующие разложение оксида с образованием ионов лития и кислорода
[97]	ELETTRA ESCA microscopy	$>10^9$ в фокусе	650	Не обнаружены в процессе разряда литий-воздушного аккумулятора или в вакууме в дефокусированном режиме. Обнаружен эффект разложения пероксида лития в микроскопическом режиме при фокусировке рентгеновского пучка
[97]	ISIS	$2.4 \cdot 10^{11}$	250-727	Не обнаружен в кислороде, вакууме или аргоне

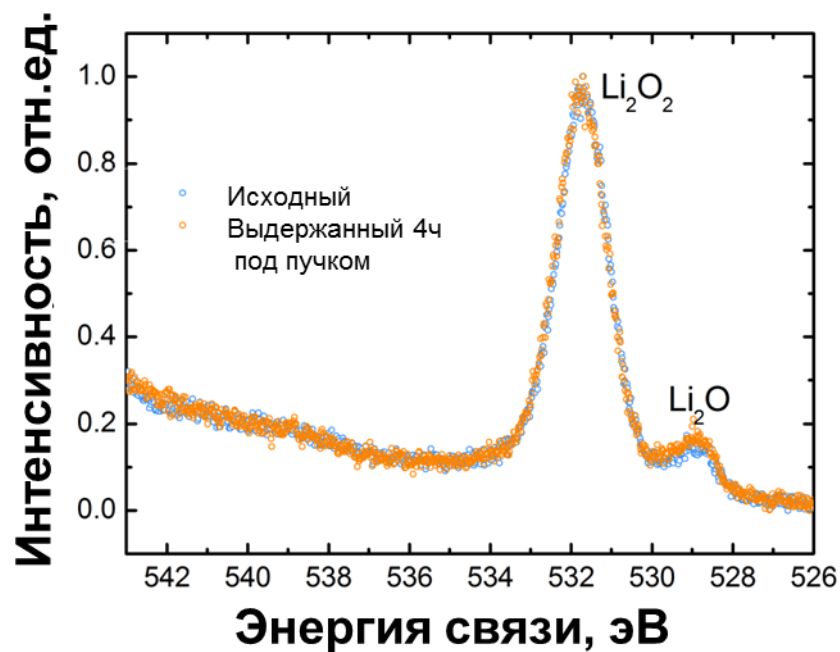


Рисунок А.1. Фотоэлектронные спектры основного уровня O 1s, для пероксида и оксида лития на литированных углеродных наностенках в начале съёмки (синий) и спустя 4ч выдержки под пучком рентгеновского излучения (оранжевый)

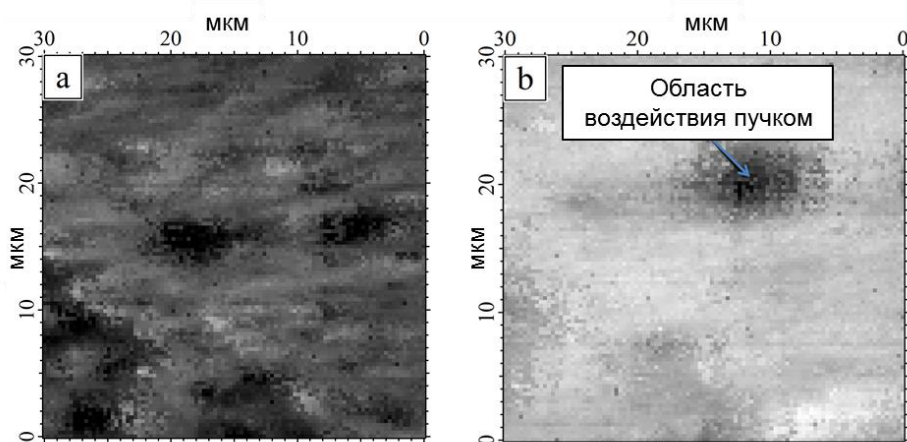


Рисунок А.2. Карты фона, отображающие морфологию поверхности исходного а) и выдержанного под пучком (b) образца литированных углеродных наностенок в молекулярном кислороде

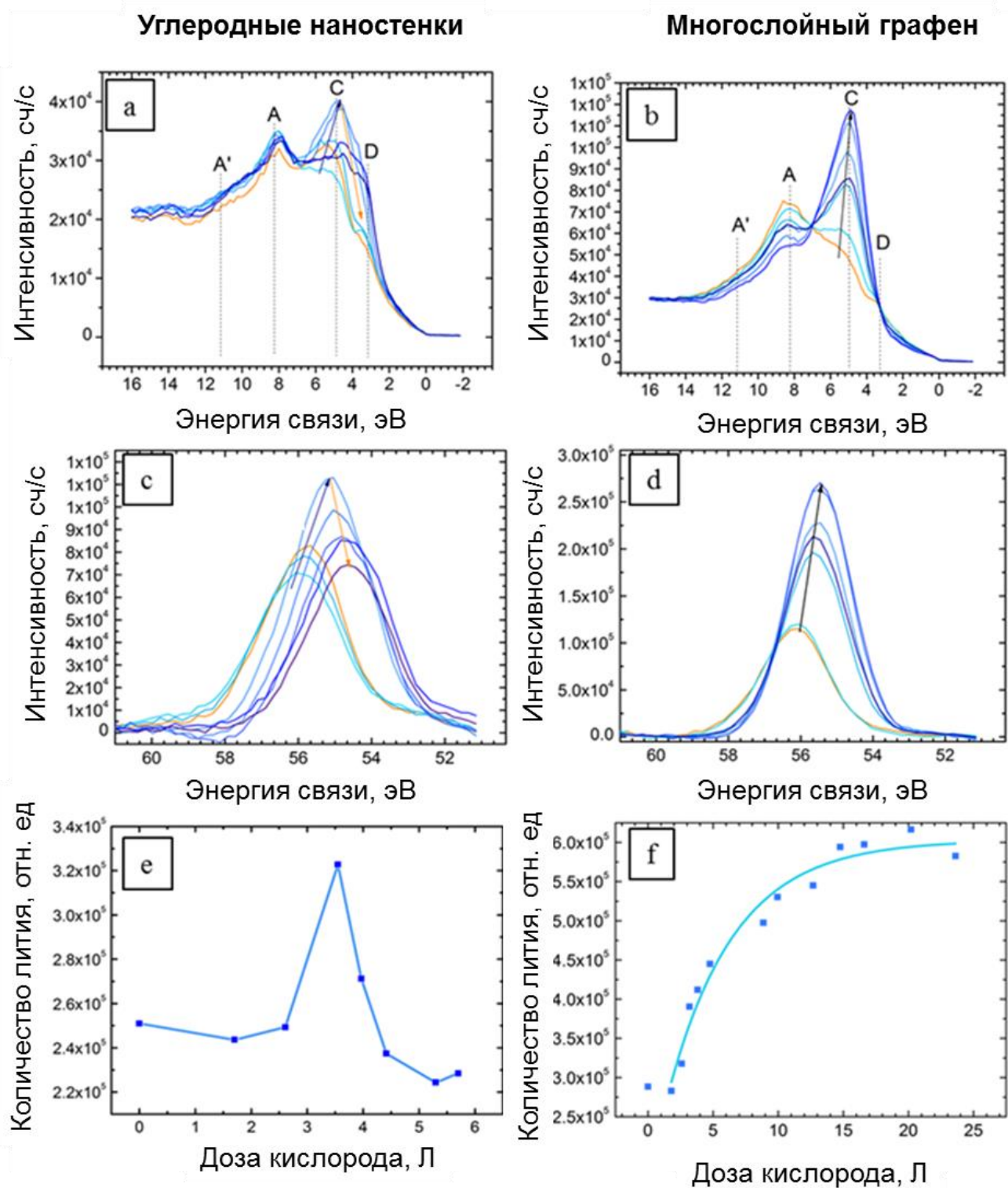


Рисунок А.3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной зоны (a,b) и остоного уровня $\text{Li } 1s$ (c,d), а также количество лития на поверхности (e,f) углеродных нанотенок (a,c,e) и многослойного графена (b,d,f).

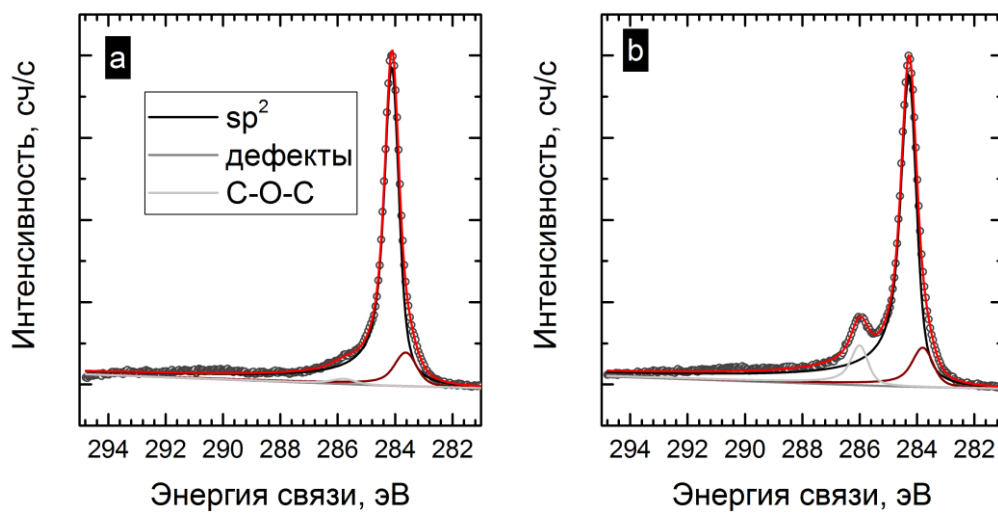


Рисунок А.4. Фотоэлектронные спектры C1s, зарегистрированные после 2 мин (а) и 1 ч (b) воздействия рентгеновского излучения на систему твёрдый O₂/графен

Благодарности

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

Также автор признателен О. О. Капитановой, А. И. Беловой, Т. К. Захарченко, А. И. Козьменковой, Б. В. Сеньковского, А. В. Федорова, В. А. Визгалова, А. В. Сергеева, А. А. Волыхова, Д. Ю. Усачёва, Н.И. Вербицкого, Д. Ю. Цуканову, К. В. Мироновича, В. А. Кривченко, М. Г. Рыбина, Е. Д. Образцову, Д. В. Вялых за помощь в получении результатов и плодотворное сотрудничество. Отдельная благодарность всему персоналу линий вывода синхротронного излучения RGBL, HE-SGM, ISIS в Берлине, CIRCE в Барселоне и Spectromicroscopy, ESCAmicroscopy и Material Science в Триесте за помощь в экспериментальном оформлении проведённых исследований. 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.

Литература

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 Agence, Paris, 2010.
3. Powell, C.A., Morreale, B.D. Materials Challenges in Advanced Coal Conversion Technologies // *MRS Bulletin*.– 2011.– V. 33.– N. 04.– P. 309-315.
4. Choi, J.W., Aurbach, D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities // *Nature Reviews Materials*.– 2016.– V. 1.– N. P. 16013.
5. Abraham, K.M., Jiang, Z. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery // *J. Electrochem. Soc.*– 1996.– V. 143.– N. 1.– P. 1-5.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Gallant, B.M., Mitchell, R.R., Kwabi, D.G., Zhou, J., Zuin, L., Thompson, C.V., Shao-Horn, Y. Chemical and Morphological Changes of Li–O₂ Battery Electrodes upon Cycling // *The Journal of Physical Chemistry C*.– 2012.– V. 116.– N. 39.– P. 20800-20805.
11. 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.
12. Lu, Y.-C., Kwabi, D.G., Yao, K.P.C., Harding, J.R., Zhou, J., Zuin, L., Shao-Horn, Y. The discharge rate capability of rechargeable Li–O₂ batteries // *Energy & Environmental Science*.– 2011.– V. 4.– N. 8.– P. 2999.
13. 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.
14. Jiang, K.M.A.a.Z. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable lithium/Oxygen Battery // *J. Electrochem. Soc.*– 1996.– V. 143.– N. 1.– P.
15. G. Girishkumar, B.M., A. C. Luntz, S. Swanson, and W. Wilcke Lithium-Air Battery: Promise and Challenges // *J. Phys. Chem. Lett.* .– 2010.– V. 1.– N. P. 2193–2203.
16. Gierszewski, P.J., Prasad, R.C., Kirk, D.W. Properties of LiOH and LiNO₃ aqueous solutions: additional results // *Fusion Enineering and Design*.– 1992.– V. 15.– N. P. 279-283.
17. Yamamoto, O., Imanishi, N., Aqueous Lithium-Air Batteries, in: Z. Zhang, Zhang, S.S. (Eds.), *Rechargeable Batteries: Materials, Technologies and New Trends*, Springer International Publishing, Cham, 2015, pp. 559-585.
18. Visco, S.J., Kat, B.D., Nimon, Y.S., DeJonghe, L.C., *Protected Active Metal Electrode and Battery Cell Structures with Nonaqueous Interlayer Architecture*, USA, 2007.
19. Kumar, B., Kumar, J., Leese, R., Fellner, J.P., Rodrigues, S.J., Abraham, K.M. A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium–Air Battery // *Journal of The Electrochemical Society*.– 2010.– V. 157.– N. 1.– P. A50.

20. Bryantsev, V. Stability of Lithium Superoxide LiO₂ in the Gas Phase: Computational Study of Dimerization and Disproportionation Reactions // 2010.– V. N. P.
21. Lu, Y.-C., Gasteiger, H.A., Parent, M.C., Chiloyan, V., Shao-Horn, Y. The Influence of Catalysts on Discharge and Charge Voltages of Rechargeable Li–Oxygen Batteries // *Electrochemical and Solid-State Letters*.– 2010.– V. 13.– N. 6.– P. A69.
22. Zhangquan Peng, S.A.F., Laurence J. Hardwick, Yuhui Chen, Vincent Giordani, Fanny Barde, Petr Novak, Duncan Graham, Jean-Marie Tarascon, and Peter G. Bruce Oxygen Reactions in a Non-Aqueous Li⁺ Electrolyte // *Angewandte Chemie*.– 2011.– V. 123.– N. P. 6475-6479.
23. Dampier, F.W., Brummer, S.B. The cycling behavior of the lithium electrode in LiAsF₆/methyl acetate solutions // *Electrochimica Acta*.– 1977.– V. 22.– N. P. 1339-1345.
24. Li, Z., Huang, J., Yann Liaw, B., Metzler, V., Zhang, J. A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries // *Journal of Power Sources*.– 2014.– V. 254.– N. P. 168-182.
25. Ogasawara, T., Debart, A., Holzapfel, M., Novak, P., Bruce, P.G. Rechargeable Li₂O₂ Electrode for Lithium Batteries // *J. Am. Chem. Soc.*– 2005.– V. 128.– N. P. 1390-1393.
26. Wang, Y., Zhou, H. A lithium-air battery with a potential to continuously reduce O₂ from air for delivering energy // *Journal of Power Sources*.– 2010.– V. 195.– N. 1.– P. 358-361.
27. Black, R., Oh, S.H., Lee, J.H., Yim, T., Adams, B., Nazar, L.F. Screening for superoxide reactivity in Li-O₂ batteries: effect on Li₂O₂/LiOH crystallization // *Journal of the American Chemical Society*.– 2012.– V. 134.– N. 6.– P. 2902-2905.
28. Sawyer, D.T., Valentine, J.S. How Super is Superoxide? // *Accounts of Chemical Research*.– 1981.– V. 14.– N. P. 393-400.
29. 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.
30. Balaish, M., Kraytsberg, A., Ein-Eli, Y. A critical review on lithium-air battery electrolytes // *Physical chemistry chemical physics : PCCP*.– 2014.– V. 16.– N. 7.– P. 2801-2822.
31. Younesi, R., Norby, P., Vegge, T. A New Look at the Stability of Dimethyl Sulfoxide and Acetonitrile in Li-O₂ Batteries // *ECS Electrochemistry Letters*.– 2014.– V. 3.– N. 3.– P. A15-A18.
32. Zakharchenko, T.K., Kozmenkova, A.Y., Itkis, D.M., Goodilin, E.A. Lithium peroxide crystal clusters as a natural growth feature of discharge products in Li–O₂ cells // *Beilstein Journal of Nanotechnology*.– 2013.– V. 4.– N. P. 758-762.
33. Zhang, S.S., Foster, D., Read, J. Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O₂ battery // *Journal of Power Sources*.– 2010.– V. 195.– N. 4.– P. 1235-1240.
34. McCloskey, B.D., Valery, A., Luntz, A.C., Gowda, S.R., Wallraff, G.M., Garcia, J.M., Mori, T., Krupp, L.E. Combining Accurate O₂ and Li₂O₂ Assays to Separate Discharge and Charge Stability Limitations in Nonaqueous Li-O₂ Batteries // *J Phys Chem Lett*.– 2013.– V. 4.– N. 17.– P. 2989-2993.
35. Sawyer, D.T., Roberts, J.L. Electrochemistry of oxygen and superoxide ion in dimethylsulfoxide at platinum, gold and mercury electrodes // *Journal of Electroanalytical Chemistry (1959)*.– 1966.– V. 12.– N. 2.– P. 90-101.
36. Knecht, L.A., Kolthoff, I.M. N-Methylacetamide as a Polarographic Solvent // *Inorganic Chemistry*.– 1962.– V. 1.– N. 2.– P. 195-203.
37. Maricle, D.L., Hodgson, W.G. Reduction of Oxygen to Superoxide Anion in Aprotic Solvents // *Analytical Chemistry*.– 1965.– V. 37.– N. 12.– P. 1562-1565.
38. Toni, J.E.A. Linear Sweep Studies of the Oxygen Electrode in Nonaqueous Media Kinetics Studies on Smooth Platinum Electrodes // *Journal of The Electrochemical Society*.– 1969.– V. 116.– N. 2.– P. 212-217.

39. Peover, M.E., White, B.S. Electrolytic reduction of oxygen in aprotic solvents: The superoxide ion // *Electrochimica Acta*.– 1966.– V. 11.– N. 8.– P. 1061-1067.
40. Laoire, C.O., Mukerjee, S., Abraham, K.M., Plichta, E.J., Hendrickson, M.A. Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium–Air Battery // *The Journal of Physical Chemistry C*.– 2010.– V. 114.– N. 19.– P. 9178-9186.
41. Sawyer, D.T., Chiericato, G., Angelis, C.T., Nanni, E.J., Tsuchiya, T. Effects of media and electrode materials on the electrochemical reduction of dioxygen // *Analytical Chemistry*.– 1982.– V. 54.– N. 11.– P. 1720-1724.
42. Andrieux, C.P., Hapiot, P., Saveant, J.M. Mechanism of superoxide ion disproportionation in aprotic solvents // *Journal of the American Chemical Society*.– 1987.– V. 109.– N. 12.– P. 3768-3775.
43. Cormac O. Laoire, S.M., K. M. Abraham, Edward J. Plichta and Mary A. Hendrickson Elucidating the Mechanism of Oxygen Reduction for Lithium-Air Battery Applications // *J. Phys. Chem. C*.– 2009.– V. 113.– N. P. 20127-20134.
44. Johnson, E.L., Pool, K.H., Hamm, R.E. Polarographic Reduction of Oxygen in Dimethylsulfoxide // *Analytical Chemistry*.– 1966.– V. 38.– N. 2.– P. 183-185.
45. Lu, Y.C., Gasteiger, H.A., Shao-Horn, Y. Catalytic activity trends of oxygen reduction reaction for nonaqueous Li-air batteries // *Journal of the American Chemical Society*.– 2011.– V. 133.– N. 47.– P. 19048-19051.
46. Hummelshoj, J.S., Blomqvist, J., Datta, S., Vegge, T., Rossmeisl, J., Thygesen, K.S., Luntz, A.C., Jacobsen, K.W., Nørskov, J.K. Elementary oxygen electrode reactions in the aprotic Li-air battery // *The Journal of chemical physics*.– 2010.– V. 132.– N. 7.– P. 071101.
47. Freunberger, S.A., Chen, Y., Peng, Z., Griffin, J.M., Hardwick, L.J., Barde, F., Novak, P., Bruce, P.G. Reactions in the rechargeable lithium-O₂ battery with alkyl carbonate electrolytes // *Journal of the American Chemical Society*.– 2011.– V. 133.– N. 20.– P. 8040-8047.
48. McCloskey, B.D., Bethune, D.S., Shelby, R.M., Girishkumar, G., Luntz, A.C. Solvents' Critical Role in Nonaqueous Lithium–Oxygen Battery Electrochemistry // *The Journal of Physical Chemistry Letters*.– 2011.– V. 2.– N. 10.– P. 1161-1166.
49. Freunberger, S.A., Chen, Y., Drewett, N.E., Hardwick, L.J., Barde, F., Bruce, P.G. The lithium-oxygen battery with ether-based electrolytes // *Angewandte Chemie*.– 2011.– V. 50.– N. 37.– P. 8609-8613.
50. Hayyan, M., Mjalli, F.S., Hashim, M.A., AlNashef, I.M., Al-Zahrani, S.M., Chooi, K.L. Long term stability of superoxide ion in piperidinium, pyrrolidinium and phosphonium cations-based ionic liquids and its utilization in the destruction of chlorobenzenes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*.– 2012.– V. 664.– N. P. 26-32.
51. Takechi, K., Higashi, S., Mizuno, F., Nishikoori, H., Iba, H., Shiga, T. Stability of Solvents against Superoxide Radical Species for the Electrolyte of Lithium-Air Battery // *ECS Electrochemistry Letters*.– 2012.– V. 1.– N. 1.– P. A27-A29.
52. Sharon, D., Afri, M., Noked, M., Garsuch, A., Frimer, A.A., Aurbach, D. Oxidation of Dimethyl Sulfoxide Solutions by Electrochemical Reduction of Oxygen // *The Journal of Physical Chemistry Letters*.– 2013.– V. 4.– N. 18.– P. 3115-3119.
53. Mozhzhukhina, N., Méndez De Leo, L.P., Calvo, E.J. Infrared Spectroscopy Studies on Stability of Dimethyl Sulfoxide for Application in a Li–Air Battery // *The Journal of Physical Chemistry C*.– 2013.– V. 117.– N. 36.– P. 18375-18380.
54. Bryantsev, V.S., Uddin, J., Giordani, V., Walker, W., Addison, D., Chase, G.V. The Identification of Stable Solvents for Nonaqueous Rechargeable Li-Air Batteries // *Journal of the Electrochemical Society*.– 2012.– V. 160.– N. 1.– P. A160-A171.
55. Bryantsev, V.S., Giordani, V., Walker, W., Blanco, M., Zecevic, S., Sasaki, K., Uddin, J., Addison, D., Chase, G.V. Predicting solvent stability in aprotic electrolyte Li-air batteries: nucleophilic substitution by the superoxide anion radical (O₂(^{•-})) // *The journal of physical chemistry. A*.– 2011.– V. 115.– N. 44.– P. 12399-12409.

56. Chalasani, D., Lucht, B.L. Reactivity of Electrolytes for Lithium-Oxygen Batteries with Li₂O₂ // *ECS Electrochemistry Letters*.– 2012.– V. 1.– N. 2.– P. A38-A42.
57. Nasybulin, E., Xu, W., Engelhard, M.H., Nie, Z., Burton, S.D., Cosimbescu, L., Gross, M.E., Zhang, J.-G. Effects of Electrolyte Salts on the Performance of Li–O₂Batteries // *The Journal of Physical Chemistry C*.– 2013.– V. 117.– N. 6.– P. 2635-2645.
58. Xu, W., Hu, J., Engelhard, M.H., Towne, S.A., Hardy, J.S., Xiao, J., Feng, J., Hu, M.Y., Zhang, J., Ding, F., Gross, M.E., Zhang, J.-G. The stability of organic solvents and carbon electrode in nonaqueous Li-O₂ batteries // *Journal of Power Sources*.– 2012.– V. 215.– N. P. 240-247.
59. Shao, Y., Ding, F., Xiao, J., Zhang, J., Xu, W., Park, S., Zhang, J.-G., Wang, Y., Liu, J. Making Li-Air Batteries Rechargeable: Material Challenges // *Advanced Functional Materials*.– 2013.– V. 23.– N. 8.– P. 987-1004.
60. Peng, Z., Freunberger, S.A., Chen, Y., Bruce, P.G. A reversible and higher-rate Li-O₂ battery // *Science*.– 2012.– V. 337.– N. 6094.– P. 563-566.
61. Muhammed M. Ottakam Thotiyl, S.A.F., Zhangquan Peng, Yuhui Chen, Zheng Liu, Bruce, a.P.G. A stable cathode for the aprotic Li–O₂ battery // *Nature Materials*.– 2013.– V. N. P.
62. Debart, A., Paterson, A.J., Bao, J., Bruce, P.G. Alpha-MnO₂ nanowires: a catalyst for the O₂ electrode in rechargeable lithium batteries // *Angewandte Chemie*.– 2008.– V. 47.– N. 24.– P. 4521-4524.
63. Débart, A., Bao, J., Armstrong, G., Bruce, P.G. An O₂ cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst // *Journal of Power Sources*.– 2007.– V. 174.– N. 2.– P. 1177-1182.
64. Yoon, T.H., Park, Y.J. Carbon nanotube/Co₃O₄ composite for air electrode of lithium-air battery // *Nanoscale research letters*.– 2012.– V. 7.– N. P. 28.
65. Capsoni, D., Bini, M., Ferrari, S., Quartarone, E., Mustarelli, P. Recent advances in the development of Li–air batteries // *Journal of Power Sources*.– 2012.– V. 220.– N. P. 253-263.
66. Yi-Chun Lu, Z.X., Hubert A. Gasteiger, Shuo Chen, Kimberly Hamad-Schifferli, and, Shao-Horn, Y. Platinum-Gold Nanoparticles: A Highly Active Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Lithium-Air Batteries // *J. Am. Chem. Soc.* .– 2010.– V. 132.– N. P. 12170-12171.
67. Thapa, A.K., Ishihara, T. Mesoporous α -MnO₂/Pd catalyst air electrode for rechargeable lithium–air battery // *Journal of Power Sources*.– 2011.– V. 196.– N. 16.– P. 7016-7020.
68. Zhao, Y., Xu, L., Mai, L., Han, C., An, Q., Xu, X., Liu, X., Zhang, Q. Hierarchical mesoporous perovskite La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{2.91} nanowires with ultrahigh capacity for Li-air batteries // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*.– 2012.– V. 109.– N. 48.– P. 19569-19574.
69. Suntivich, J., Gasteiger, H.A., Yabuuchi, N., Nakanishi, H., Goodenough, J.B., Shao-Horn, Y. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries // *Nature chemistry*.– 2011.– V. 3.– N. 7.– P. 546-550.
70. Suntivich, J., May, K.J., Gasteiger, H.A., Goodenough, J.B., Shao-Horn, Y. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles // *Science*.– 2011.– V. 334.– N. 6061.– P. 1383-1385.
71. Zhou, E.Y.a.H. Li–Air Rechargeable Battery Based on Metal-free Graphene Nanosheet Catalysts // *ACS Nano*.– 2011.– V. 5.– N. 4.– P. 3020-3026.
72. Xu, Y., Shelton, W.A. Oxygen Reduction by Lithium on Model Carbon and Oxidized Carbon Structures // *Journal of The Electrochemical Society*.– 2011.– V. 158.– N. 10.– P. A1177.
73. Xiao, J., Mei, D., Li, X., Xu, W., Wang, D., Graff, G.L., Bennett, W.D., Nie, Z., Saraf, L.V., Aksay, I.A., Liu, J., Zhang, J.G. Hierarchically porous graphene as a lithium-air battery electrode // *Nano letters*.– 2011.– V. 11.– N. 11.– P. 5071-5078.
74. Mitchell, R.R., Gallant, B.M., Thompson, C.V., Shao-Horn, Y. All-carbon-nanofiber electrodes for high-energy rechargeable Li–O₂ batteries // *Energy & Environmental Science*.– 2011.– V. 4.– N. 8.– P. 2952.

75. 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.
76. Campbell, C.T. Atomic and molecular oxygen adsorption on Ag(111) // *Surface Science*.– 1985.– V. 157.– N. 1.– P. 43-60.
77. Dathar, G.K., Shelton, W.A., Xu, Y. Trends in the Catalytic Activity of Transition Metals for the Oxygen Reduction Reaction by Lithium // *J Phys Chem Lett*.– 2012.– V. 3.– N. 7.– P. 891-895.
78. Erlebacher, Y.D.Y.-J.K.a.J. Nanoporous Gold Leaf : "Ancient Technology"/ Advanced Material // *Adv. Mater.* – 2004.– V. 16.– N. 21.– P. 1897-1900.
79. Föppl, H. Die Kristallstrukturen der Alkaliperoxyde // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*.– 1957.– V. 291.– N. 1-4.– P. 12-50.
80. Chan, M.K.Y., Shirley, E.L., Karan, N.K., Balasubramanian, M., Ren, Y., Greeley, J.P., Fister, T.T. Structure of Lithium Peroxide // *The Journal of Physical Chemistry Letters*.– 2011.– V. 2.– N. 19.– P. 2483-2486.
81. Radin, M.D., Rodriguez, J.F., Tian, F., Siegel, D.J. Lithium peroxide surfaces are metallic, while lithium oxide surfaces are not // *Journal of the American Chemical Society*.– 2012.– V. 134.– N. 2.– P. 1093-1103.
82. Qiao, R., Chuang, Y.D., Yan, S., Yang, W. Soft x-ray irradiation effects of Li(2)O(2), Li(2)CO(3) and Li(2)O revealed by absorption spectroscopy // *PloS one*.– 2012.– V. 7.– N. 11.– P. e49182.
83. Yang, J., Zhai, D., Wang, H.H., Lau, K.C., Schlueter, J.A., Du, P., Myers, D.J., Sun, Y.K., Curtiss, L.A., Amine, K. Evidence for lithium superoxide-like species in the discharge product of a Li-O2 battery // *Physical chemistry chemical physics : PCCP*.– 2013.– V. 15.– N. 11.– P. 3764-3771.
84. Viswanathan, V., Thygesen, K.S., Hummelshøj, J.S., Nørskov, J.K., Girishkumar, G., McCloskey, B.D., Luntz, A.C. Electrical conductivity in Li2O2 and its role in determining capacity limitations in non-aqueous Li-O2 batteries // *The Journal of chemical physics*.– 2011.– V. 135.– N. 21.– P. 214704.
85. Dunst, A., Epp, V., Hanzu, I., Freunberger, S., Wilkening, M. Short-range Li diffusion vs long-range ionic conduction in nanocrystalline lithium peroxide Li2O2 — the discharge product in lithium-air batteries // *Energy & Environmental Science*.– 2014.– V. N. P.
86. Tian, F., Radin, M.D., Siegel, D.J. Enhanced Charge Transport in Amorphous Li2O2 // *Chemistry of Materials*.– 2014.– V. 26.– N. 9.– P. 2952-2959.
87. Geng, W.T., Ohno, T. Li2O2Wetting on the (110) Surface of RuO2, TiO2, and SnO2: An Initiating Force for Polycrystalline Growth // *The Journal of Physical Chemistry C*.– 2015.– V. 119.– N. 2.– P. 1024-1031.
88. McCloskey, B.D., Scheffler, R., Speidel, A., Girishkumar, G., Luntz, A.C. On the Mechanism of Nonaqueous Li–O2Electrochemistry on C and Its Kinetic Overpotentials: Some Implications for Li–Air Batteries // *The Journal of Physical Chemistry C*.– 2012.– V. 116.– N. 45.– P. 23897-23905.
89. Wolter, O., Heitbaum, J. Differential Electrochemical Mass Spectroscopy (DEMS) — a New Method for the Study of Electrode Processes // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*.– 1984.– V. 88.– N. 1.– P. 2-6.
90. Baltruschat, H. Differential electrochemical mass spectrometry // *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*.– 2004.– V. 15.– N. 12.– P. 1693-1706.
91. Itoh, T., Abe, K., Mohamedi, M., Nishizawa, M., Uchida, I. In situ SERS spectroscopy of Ag-modified pyrolytic graphite in organic electrolytes // *Journal of Solid State Electrochemistry*.– 2001.– V. 5.– N. P. 328-333.
92. Salmeron, M., Schlögl, R. Ambient pressure photoelectron spectroscopy: A new tool for surface science and nanotechnology // *Surface Science Reports*.– 2008.– V. 63.– N. 4.– P. 169-199.
93. Starr, D.E., Liu, Z., Havecker, M., Knop-Gericke, A., Blum, H. Investigation of solid/vapor interfaces using ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy // *Chemical Society reviews*.– 2013.– V. 42.– N. 13.– P. 5833-5857.

94. Weatherup, R.S., Eren, B., Hao, Y., Bluhm, H., Salmeron, M.B. Graphene Membranes for Atmospheric Pressure Photoelectron Spectroscopy // *J Phys Chem Lett.*– 2016.– V. 7.– N. 9.– P. 1622-1627.
95. Andrei Kolmakov, D.A.D., Laura J. Cote, Jiaying Huang, Majid Kazemian Abyaneh,, Matteo Amati, L.G., Sebastian Guntherand Maya Kiskinova Graphene oxide windows for in situ environmental cell photoelectron spectroscopy // *Nature Nanotechnology.*– 2011.– V. 6.– N. P. 651-657.
96. Lu, Y.C., Crumlin, E.J., Veith, G.M., Harding, J.R., Mutoro, E., Baggetto, L., Dudney, N.J., Liu, Z., Shao-Horn, Y. In situ ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy studies of lithium-oxygen redox reactions // *Scientific reports.*– 2012.– V. 2.– N. P. 715.
97. Itkis, D.M., Semenenko, D.A., Kataev, E.Y., Belova, A.I., Neudachina, V.S., Sirotina, 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.– V. 13.– N. 10.– P. 4697–4701.
98. DeCaluwe, S.C., Grass, M.E., Zhang, C., Gabaly, F.E., Bluhm, H., Liu, Z., Jackson, G.S., McDaniel, A.H., McCarty, K.F., Farrow, R.L., Linne, M.A., Hussain, Z., Eichhorn, B.W. In Situ Characterization of Ceria Oxidation States in High-Temperature Electrochemical Cells with Ambient Pressure XPS // *The Journal of Physical Chemistry C.*– 2010.– V. 114.– N. 46.– P. 19853-19861.
99. Levi, M.D., Levy, N., Sigalov, S., Salitra, G., Aurbach, D., Maier, J. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) Studies of Ions and Solvents Insertion into Highly Porous Activated Carbons // *Journal of the American Chemical Society.*– 2010.– V. 132.– N. 38.– P. 13220-13222.
100. Sharon, D., Etacheri, V., Garsuch, A., Afri, M., Frimer, A.A., Aurbach, D. On the Challenge of Electrolyte Solutions for Li-Air Batteries: Monitoring Oxygen Reduction and Related Reactions in Polyether Solutions by Spectroscopy and EQCM // *J Phys Chem Lett.*– 2013.– V. 4.– N. 1.– P. 127-131.
101. Schneider, T.W., Buttry, D.A. Electrochemical quartz crystal microbalance studies of adsorption and desorption of self-assembled monolayers of alkyl thiols on gold // *Journal of the American Chemical Society.*– 1993.– V. 115.– N. 26.– P. 12391-12397.
102. Lim, H., Yilmaz, E., Byon, H.R. Real-Time XRD Studies of Li–O₂ Electrochemical Reaction in Nonaqueous Lithium–Oxygen Battery // *The Journal of Physical Chemistry Letters.*– 2012.– V. 3.– N. 21.– P. 3210-3215.
103. Ganapathy, S., Adams, B.D., Stenou, G., Anastasaki, M.S., Goubitz, K., Miao, X.F., Nazar, L.F., Wagemaker, M. Nature of Li₂O₂ oxidation in a Li-O₂ battery revealed by operando X-ray diffraction // *Journal of the American Chemical Society.*– 2014.– V. 136.– N. 46.– P. 16335-16344.
104. Zheng, H., Xiao, D., Li, X., Liu, Y., Wu, Y., Wang, J., Jiang, K., Chen, C., Gu, L., Wei, X., Hu, Y.S., Chen, Q., Li, H. New insight in understanding oxygen reduction and evolution in solid-state lithium-oxygen batteries using an in situ environmental scanning electron microscope // *Nano letters.*– 2014.– V. 14.– N. 8.– P. 4245-4249.
105. Zhong, L., Mitchell, R.R., Liu, Y., Gallant, B.M., Thompson, C.V., Huang, J.Y., Mao, S.X., Shao-Horn, Y. In situ transmission electron microscopy observations of electrochemical oxidation of Li₂O₂ // *Nano letters.*– 2013.– V. 13.– N. 5.– P. 2209-2214.
106. Krashennnikov Structural Defects in Graphene // V. N. P.
107. Castro Neto, A.H., Guinea, F., Peres, N.M.R., Novoselov, K.S., Geim, A.K. The electronic properties of graphene // *Reviews of Modern Physics.*– 2009.– V. 81.– N. 1.– P. 109-162.
108. Painter, G., Ellis, D. Electronic Band Structure and Optical Properties of Graphite from a Variational Approach // *Physical Review B.*– 1970.– V. 1.– N. 12.– P. 4747-4752.
109. Усачёв, Д.Ю., Синтез и управления электронной структурой систем на основе графена, Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, 2015, p. 258.

110. Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*.– 2004.– V. 306.– N. 5696.– P. 666-669.
111. Park, S., Ruoff, R.S. Chemical methods for the production of graphenes // *Nat Nanotechnol.*– 2009.– V. 4.– N. 4.– P. 217-224.
112. Ji, S.H., Hannon, J.B., Tromp, R.M., Perebeinos, V., Tersoff, J., Ross, F.M. Atomic-scale transport in epitaxial graphene // *Nat Mater.*– 2012.– V. 11.– N. 2.– P. 114-119.
113. Zhang, Y., Zhang, L., Zhou, C. Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications // *Accounts of Chemical Research*.– 2013.– V. 46.– N. 10.– P. 2329-2339.
114. Patera, L.L., Africh, C., Weatherup, R.S., Blume, R., Bhardwaj, S., Castellarin-Cudia, C., Knop-Gericke, A., Schloegl, R., Comelli, G., Hofmann, S., Cepek, C. In Situ Observations of the Atomistic Mechanisms of Ni Catalyzed Low Temperature Graphene Growth // *ACS Nano*.– 2013.– V. 7.– N. 9.– P. 7901-7912.
115. Wilson, N.R. Weak mismatch epitaxy and structural feedback in graphene growth on copper foil // *Nano Research*.– 2013.– V. N. P.
116. Usachov, D., Fedorov, A., Otrokov, M.M., Chikina, A., Vilkov, O., Petukhov, A., Rybkin, A.G., Koroteev, Y.M., Chulkov, E.V., Adamchuk, V.K., Gruneis, A., Laubschat, C., Vyalikh, D.V. Observation of single-spin Dirac fermions at the graphene/ferromagnet interface // *Nano letters*.– 2015.– V. 15.– N. 4.– P. 2396-2401.
117. Bianchini, F., Patera, L.L., Peressi, M., Africh, C., Comelli, G. Atomic Scale Identification of Coexisting Graphene Structures on Ni(111) // *J Phys Chem Lett.*– 2014.– V. 5.– N. 3.– P. 467-473.
118. 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.
119. Voloshina, E.N., Fertitta, E., Garhofer, A., Mittendorfer, F., Fonin, M., Thissen, A., Dedkov, Y.S. Electronic structure and imaging contrast of graphene moire on metals // *Scientific reports*.– 2013.– V. 3.– N. P. 1072.
120. Li, L., Reich, S., Robertson, J. Defect energies of graphite: Density-functional calculations // *Physical Review B*.– 2005.– V. 72.– N. 18.– P.
121. Meyer, J., Kisielowski, C., Emt, R., Rosell, M.D., Crommie Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes // *Nano letters*.– 2008.– V. 8.– N. 11.– P. 3582-3586.
122. Krashennnikov, A.V., Lehtinen, P.O., Foster, A.S., Nieminen, R.M. Bending the rules: Contrasting vacancy energetics and migration in graphite and carbon nanotubes // *Chemical Physics Letters*.– 2006.– V. 418.– N. 1-3.– P. 132-136.
123. Ugeda, M.M., Brihuega, I., Guinea, F., Gomez-Rodriguez, J.M. Missing atom as a source of carbon magnetism // *Phys Rev Lett.*– 2010.– V. 104.– N. 9.– P. 096804.
124. Susi, T., Kaukonen, M., Havu, P., Ljungberg, M.P., Ayala, P., Kauppinen, E.I. Core level binding energies of functionalized and defective graphene // *Beilstein J Nanotechnol.*– 2014.– V. 5.– N. P. 121-132.
125. Jeong, B.W., Ihm, J., Lee, G.-D. Stability of dislocation defect with two pentagon-heptagon pairs in graphene // *Physical Review B*.– 2008.– V. 78.– N. 16.– P.
126. Koskinen, P., Malola, S., Häkkinen, H. Self-Passivating Edge Reconstructions of Graphene // *Physical Review Letters*.– 2008.– V. 101.– N. 11.– P.
127. Khomyakov, P.A., Giovannetti, G., Rusu, P.C., Brocks, G., van den Brink, J., Kelly, P.J. First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals // *Physical Review B*.– 2009.– V. 79.– N. 19.– P.
128. Jacobson, P., Stöger, B., Garhofer, A., Parkinson, G.S., Schmid, M., Caudillo, R., Mittendorfer, F., Redinger, J., Diebold, U. Disorder and Defect Healing in Graphene on Ni(111) // *The Journal of Physical Chemistry Letters*.– 2012.– V. 3.– N. 1.– P. 136-139.

129. 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.
130. Varykhalov, A., Marchenko, D., Sánchez-Barriga, J., Scholz, M.R., Verberck, B., Trauzettel, B., Wehling, T.O., Carbone, C., Rader, O. Intact Dirac Cones at Broken Sublattice Symmetry: Photoemission Study of Graphene on Ni and Co // *Physical Review X*.– 2012.– V. 2.– N. 4.– P.
131. Rader, A.V.a.O. Graphene grown on Co(0001) films and islands: Electronic structure and its precise magnetization dependence // *physical review B*.– 2009.– V. N. P.
132. Kang, M.H., Jung, S.C., Park, J.W. Density functional study of the Au-intercalated graphene/Ni(111) surface // *Physical Review B*.– 2010.– V. 82.– N. 8.– P.
133. Gierz, I., Suzuki, T., Weitz, R.T., Lee, D.S., Krauss, B., Riedl, C., Starke, U., Höchst, H., Smet, J.H., Ast, C.R., Kern, K. Electronic decoupling of an epitaxial graphene monolayer by gold intercalation // *Physical Review B*.– 2010.– V. 81.– N. 23.– P.
134. Wofford, J.M., Starodub, E., Walter, A.L., Nie, S., Bostwick, A., Bartelt, N.C., Thürmer, K., Rotenberg, E., McCarty, K.F., Dubon, O.D. Extraordinary epitaxial alignment of graphene islands on Au(111) // *New Journal of Physics*.– 2012.– V. 14.– N. 5.– P. 053008.
135. Jacobsen, J., Pleth Nielsen, L., Besenbacher, F., Stensgaard, I.I., Laegsgaard, E., Rasmussen, T., Jacobsen, K.W., Norskov, J.K. Atomic-scale determination of misfit dislocation loops at metal-metal interfaces // *Phys Rev Lett*.– 1995.– V. 75.– N. 3.– P. 489-492.
136. A.A., P., Эффекты индуцированной спиновой поляризации и их роль в формировании электронной и спиновой структуры низкоразмерных систем, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 2016, p. 158.
137. Sicot, M., Fagot-Revurat, Y., Kierren, B., Vasseur, G., Malterre, D. Copper intercalation at the interface of graphene and Ir(111) studied by scanning tunneling microscopy // *Applied Physics Letters*.– 2014.– V. 105.– N. 19.– P. 191603.
138. Yoon, T., Kim, J.H., Choi, J.H., Jung, D.Y., Park, I.J., Choi, S.Y., Cho, N.S., Lee, J.I., Kwon, Y.D., Cho, S., Kim, T.S. Healing Graphene Defects Using Selective Electrochemical Deposition: Toward Flexible and Stretchable Devices // *ACS Nano*.– 2016.– V. 10.– N. 1.– P. 1539-1545.
139. Biroju, R.K., Giri, P.K. Defect Enhanced Efficient Physical Functionalization of Graphene with Gold Nanoparticles Probed by Resonance Raman Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry C*.– 2014.– V. 118.– N. 25.– P. 13833-13843.
140. N'Diaye, A.T., Coraux, J., Plasa, T.N., Busse, C., Michely, T. Structure of epitaxial graphene on Ir(111) // *New Journal of Physics*.– 2008.– V. 10.– N. 4.– P. 043033.
141. Cho, J., Gao, L., Tian, J., Cao, H., Wu, W., Yu, Q., Yitamben, E., Fisher, B., Guest, J.R., Chen, Y.P., Guisinger, N.P. Atomic-Scale investigation of graphene grown on Cu foil and the effects of thermal annealing // *ACS Nano*.– 2011.– V. 5.– N. 5.– P. 3607-3613.
142. 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.
143. 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.
144. Vinogradov, N.A., Schulte, K., Ng, M.L., Mikkelsen, A., Lundgren, E., Mårtensson, N., Preobrajenski, A.B. Impact of Atomic Oxygen on the Structure of Graphene Formed on Ir(111) and Pt(111) // *The Journal of Physical Chemistry C*.– 2011.– V. 115.– N. 19.– P. 9568-9577.
145. Hossain, M.Z., Johns, J.E., Bevan, K.H., Karmel, H.J., Liang, Y.T., Yoshimoto, S., Mukai, K., Koitaya, T., Yoshinobu, J., Kawai, M., Lear, A.M., Kesmodel, L.L., Tait, S.L., Hersam, M.C. Chemically homogeneous and thermally reversible oxidation of epitaxial graphene // *Nature chemistry*.– 2012.– V. 4.– N. 4.– P. 305-309.
146. 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.

147. 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.
148. Usachov, D.Y., Fedorov, A.V., Vilkov, O.Y., Petukhov, A.E., Rybkin, A.G., Ernst, A., Otrokov, M.M., Chulkov, E.V., Ogorodnikov, I., Kuznetsov, M.V., Yashina, L.V., Kataev, E.Y., Erofeevskaya, A.V., Voroshnin, V.Y., Adamchuk, V.K., Laubschat, C., Vyalikh, D.V. Large-Scale Sublattice Asymmetry in Pure and Boron-Doped Graphene // *Nano letters*.– 2016.– V. N. P.
149. 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.
150. 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.
151. 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.
152. Usachov, D., Fedorov, A., Otrokov, M.M., Chikina, A., Vilkov, O., Petukhov, A., Rybkin, A.G., Koroteev, Y.M., Chulkov, E.V., Adamchuk, V.K., Grueneis, A., Laubschat, C., Vyalikh, D. Observation of single-spin Dirac fermions at the graphene/ferromagnet interface // *Nano letters*.– 2015.– V. 15.– N. 4.– P. 2396-2401.
153. 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.
154. 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.
155. Obratsov, A.N., Obratsova, 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.
156. Her, M., Beams, R., Novotny, L., Graphene transfer with reduced residue, arXiv, 2013, pp. 1-3.
157. D. Briggs, J.T.G., Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, IM Publications, 2003.
158. Grüneis, A., Vyalikh, D. Tunable hybridization between electronic states of graphene and a metal surface // *Physical Review B*.– 2008.– V. 77.– N. 19.– P.
159. Grüneis, A., Attacalite, C., Rubio, A., Vyalikh, D., Molodtsov, S., Fink, J., Follath, R., Eberhardt, W., Büchner, B., Pichler, T. Angle-resolved photoemission study of the graphite intercalation compound KC8: A key to graphene // *Physical Review B*.– 2009.– V. 80.– N. 7.– P.
160. H. Siegbahn, K., Siegbahn // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*– 1973.– V. N. 2.– P. 319-325.
161. R.W. Joyner, M.W.R., K. Yates A "High pressure" electron spectrometer for surface studies // *Surface Science*.– 1979.– V. N. 87.– P. 501-509.
162. Yeh, J.J., Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters, Gordon and Breach Science Publishers, 1993.
163. Berger, M.J., Hubbel, J.H., Seltzer, S.M., Chang, J., Coursey, J.S., Sukumar, R., Zucker, D.S., Olsen, K., NIST Standard Reference Database 8, NIST, 1998.
164. Stoehr, J., NEXAFS spectroscopy, Springer, 1996.

165. Hahner, G. Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids // *Chemical Society reviews*.– 2006.– V. 35.– N. 12.– P. 1244-1255.
166. 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 Li_2O_2 and Li_2O for Li-Air Batteries: In Situ XRD and XPS Studies // *Journal of The Electrochemical Society*.– 2013.– V. 160.– N. 6.– P. A824-A831.
167. Ensling, D., Thissen, A., Jaegermann, W. On the formation of lithium oxides and carbonates on Li metal electrodes in comparison to LiCoO_2 surface phases investigated by photoelectron spectroscopy // *Applied Surface Science*.– 2008.– V. 255.– N. 5.– P. 2517-2523.
168. Wu, Q.-H., Thissen, A., Jaegermann, W. Photoelectron spectroscopic study of Li oxides on Li over-deposited V_2O_5 thin film surfaces // *Applied Surface Science*.– 2005.– V. 250.– N. 1-4.– P. 57-62.
169. Gamo, Y., Nagashima, A., Wakabayashi, M., Terai, M., Oshima, C. Atomic structure of monolayer graphite formed on Ni(111) // *Surface Science*.– 1997.– V. 374.– N. 1-3.– P. 61-64.
170. Zhang, W., Nefedov, A., Naboka, M., Cao, L., Woll, C. Molecular orientation of terephthalic acid assembly on epitaxial graphene: NEXAFS and XPS study // *Physical chemistry chemical physics : PCCP*.– 2012.– V. 14.– N. 29.– P. 10125-10131.
171. Kramberger, C., Rauf, H., Knupfer, M., Shiozawa, H., Batchelor, D., Kataura, H., Pichler, T. Electronic and optical properties of alkali metal doped carbon nanotubes // *physica status solidi (b)*.– 2009.– V. 246.– N. 11-12.– P. 2693-2698.
172. Liu, X., Pichler, T., Knupfer, M., Fink, J. Electronic and optical properties of alkali-metal-intercalated single-wall carbon nanotubes // *Physical Review B*.– 2003.– V. 67.– N. 12.– P.
173. T. Pichler, M.S., M. Knupfer, M.S. Golden, J. Fink Potassium intercalated bundles of single-wall carbon nanotubes: electronic structure and optical properties // *Solid State Communications*.– 1999.– V. 109.– N. P. 721-726.
174. G.K. Wertheim, P.M.T.M.V.A.a.S.B. Electronic structure of lithium graphite // *Solid state communications*.– 1980.– V. 33.– N. P. 1127-1130.
175. Choong Man Lee, S.-H.Y., B.-J. Mun, Philip N. Ross Jr. Surface structure of lithiated graphite by X-ray photoelectron diffraction // *Surface Science*.– 2001.– V. 477.– N. P. 126-132.
176. Mordkovich, V.Z. Synthesis and XPS investigation of superdense lithium-graphite intercalation compound, LiC_2 // *Synthetic Metals* – 1996.– V. 80.– N. P. 243-247.
177. Qiu, S., Lin, C., Chen, J., Strongin, M. Photoemission studies of the interaction of Li and solid molecular oxygen // *Physical Review B*.– 1989.– V. 39.– N. 9.– P. 6194-6197.
178. Dedryvère, R., Martinez, H., Leroy, S., Lemordant, D., Bonhomme, F., Biensan, P., Gonbeau, D. Surface film formation on electrodes in a LiCoO_2 /graphite cell: A step by step XPS study // *Journal of Power Sources*.– 2007.– V. 174.– N. 2.– P. 462-468.
179. Towe, M. Photoelectron studies of carbon based fusion reactor materials // V. N. P.
180. Suetin, N.V., Evlashin, S.A., Egorov, A.V., Mironovich, K.V., Dagesyan, S.A., Yashina, L.V., Goodilin, E.A., Krivchenko, V.A. Self-assembled nanoparticle patterns on carbon nanowall surface // *Physical chemistry chemical physics : PCCP*.– 2016.– V. 18.– N. P. 12344-12349.
181. Nakanishi, S., Mizuno, F., Abe, T., Iba, H. Enhancing Effect of Carbon Surface in the Non-Aqueous Li- O_2 Battery Cathode // *Electrochemistry*.– 2012.– V. 80.– N. 10.– P. 783-786.
182. Persson, K.A. Lithium diffusion in graphitic carbon // V. N. P.
183. Andrews, L. Infrared Spectrum, Structure, Vibrational Potential Function, and Bonding in the Lithium Superoxide Molecule LiO_2 // *The Journal of chemical physics*.– 1969.– V. 50.– N. 10.– P. 4288.
184. Varykhalov, A., Scholz, M.R., Kim, T.K., Rader, O. Effect of noble-metal contacts on doping and band gap of graphene // *Physical Review B*.– 2010.– V. 82.– N. 12.– P.
185. Dillingham, T.R. A Study of Solid CO_2 by XPS // *Surface Science Spectra*.– 1996.– V. 4.– N. 2.– P. 157.

186. *Dedryvère, R.* Characterization of Lithium Alkyl Carbonates by X-ray Photoelectron Spectroscopy: Experimental and Theoretical Study // *V. N. P.*
187. *Neuman, E.W.* Potassium Superoxide and the Three-Electron Bond // *The Journal of chemical physics.*– 1934.– V. 2.– N. 1.– P. 31.
188. *Hayyan, M., Hashim, M.A., AlNashef, I.M.* Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications // *Chemical reviews.*– 2016.– V. 116.– N. 5.– P. 3029-3085.
189. *Lamontagne* <lamontagne1995.pdf> // *V. N. P.*
190. *R.Miranda,* Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption, in: A.M.B.a.G.E. H.P. Bonzel (Ed.), *Materials Science Monograph*, Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 425.
191. *Pletikosic, I., Kralj, M., Pervan, P., Brako, R., Coraux, J., N'Diaye A, T., Busse, C., Michely, T.* Dirac cones and minigaps for graphene on Ir(111) // *Phys Rev Lett.*– 2009.– V. 102.– N. 5.– P. 056808.
192. *Dedkov, Y.S., Voloshina, E.N.* Graphene growth and properties on metal substrates // *J. Phys. Condens. Matter.*– 2016.– V. N. P.
193. *Dedkov, Y.S., Voloshina, E.N.* Graphene growth and properties on metal substrates // *J. Phys. Condens. Matter.*– 2016.– V. submitted.– N. P. 2-29.
194. *Kidambi, P.R., Bayer, B.C., Blume, R., Wang, Z.J., Baehtz, C., Weatherup, R.S., Willinger, M.G., Schloegl, R., Hofmann, S.* Observing graphene grow: catalyst-graphene interactions during scalable graphene growth on polycrystalline copper // *Nano letters.*– 2013.– V. 13.– N. 10.– P. 4769-4778.
195. *Yamada, Y., Yasuda, H., Murota, K., Nakamura, M., Sodesawa, T., Sato, S.* Analysis of heat-treated graphite oxide by X-ray photoelectron spectroscopy // *Journal of Materials Science.*– 2013.– V. 48.– N. 23.– P. 8171-8198.
196. *Gao, L., Guest, J.R., Guisinger, N.P.* Epitaxial graphene on Cu(111) // *Nano letters.*– 2010.– V. 10.– N. 9.– P. 3512-3516.
197. *Nair, M.N.,* Functionaliation of epitaxial graphene by metal intercalation and molecules, *Universite de Haute Alsace, Mulhouse*, 2013.
198. *Рыбкина, А.А.,* Эффекты индуцированной спиновой поляризации и их роль в формировании электронной и спиновой структуры низкоразмерных систем, Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, 2015, p. 158.
199. *Narita, A., Feng, X., Hernandez, Y., Jensen, S.A., Bonn, M., Yang, H., Verzhbitskiy, I.A., Casiraghi, C., Hansen, M.R., Koch, A.H., Fytas, G., Ivasenko, O., Li, B., Mali, K.S., Balandina, T., Mahesh, S., De Feyter, S., Mullen, K.* Synthesis of structurally well-defined and liquid-phase-processable graphene nanoribbons // *Nature chemistry.*– 2014.– V. 6.– N. 2.– P. 126-132.
200. *Kimouche, A., Ervasti, M.M., Drost, R., Halonen, S., Harju, A., Joensuu, P.M., Sainio, J., Liljeroth, P.* Ultra-narrow metallic armchair graphene nanoribbons // *Nature communications.*– 2015.– V. 6.– N. P. 10177.
201. *Joly, V.L.J., Kiguchi, M., Hao, S.-J., Takai, K., Enoki, T., Sumii, R., Amemiya, K., Muramatsu, H., Hayashi, T., Kim, Y.A., Endo, M., Campos-Delgado, J., López-Urías, F., Botello-Méndez, A., Terrones, H., Terrones, M., Dresselhaus, M.S.* Observation of magnetic edge state in graphene nanoribbons // *Physical Review B.*– 2010.– V. 81.– N. 24.– P.
202. *Abdolhosseinzadeh, S., Asgharzadeh, H., Seop Kim, H.* Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide // *Scientific reports.*– 2015.– V. 5.– N. P. 10160.
203. *Gao, W., Alemany, L.B., Ci, L., Ajayan, P.M.* New insights into the structure and reduction of graphite oxide // *Nature chemistry.*– 2009.– V. 1.– N. 5.– P. 403-408.
204. *Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // *Carbon.*– 2007.– V. 45.– N. 7.– P. 1558-1565.
205. *Jiao, Y., Zheng, Y., Jaroniec, M., Qiao, S.Z.* Origin of the electrocatalytic oxygen reduction activity of graphene-based catalysts: a roadmap to achieve the best performance // *Journal of the American Chemical Society.*– 2014.– V. 136.– N. 11.– P. 4394-4403.

206. Wang, Z.J., Weinberg, G., Zhang, Q., Lunkenbein, T., Klein-Hoffmann, A., Kurnatowska, M., Plodinec, M., Li, Q., Schloegl, R., Willinger, M.G. Direct observation of graphene Growth and Associated Copper substrate dynamics by in Situ Scanning Electron Microscopy // *ACS Nano*.– 2015.– V. 9.– N. 2.– P. 1506-1519.
207. Ferrighi, L., Datteo, M., Di Valentin, C. Boosting Graphene Reactivity with Oxygen by Boron Doping: Density Functional Theory Modeling of the Reaction Path // *The Journal of Physical Chemistry C*.– 2014.– V. 118.– N. 1.– P. 223-230.
208. 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.
209. Yang, L., Jiang, S., Zhao, Y., Zhu, L., Chen, S., Wang, X., Wu, Q., Ma, J., Ma, Y., Hu, Z. Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction // *Angewandte Chemie*.– 2011.– V. 50.– N. 31.– P. 7132-7135.
210. Liang, J., Jiao, Y., Jaroniec, M., Qiao, S.Z. Sulfur and nitrogen dual-doped mesoporous graphene electrocatalyst for oxygen reduction with synergistically enhanced performance // *Angewandte Chemie*.– 2012.– V. 51.– N. 46.– P. 11496-11500.
211. 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.
212. Liu, R., Wu, D., Feng, X., Mullen, K. Nitrogen-doped ordered mesoporous graphitic arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction // *Angewandte Chemie*.– 2010.– V. 49.– N. 14.– P. 2565-2569.
213. Guo, D., Shibuya, R., Akiba, C., Shunsuke, S., Kondo, T., Nakamura, J. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts // *Science*.– 2016.– V. 351.– N. 6271.– P. 361-365.
214. Fazio, G., Ferrighi, L., Di Valentin, C. Boron-doped graphene as active electrocatalyst for oxygen reduction reaction at a fuel-cell cathode // *Journal of Catalysis*.– 2014.– V. 318.– N. P. 203-210.
215. Zhai, D., Wang, H.-H., Lau, K.C., Gao, J., Redfern, P.C., Kang, F., Li, B., Indacochea, E., Das, U., Sun, H.-H., Sun, H.-J., Amine, K., Curtiss, L.A. Raman Evidence for Late Stage Disproportionation in a Li–O₂ Battery // *The Journal of Physical Chemistry Letters*.– 2014.– V. 5.– N. 15.– P. 2705-2710.
216. Yang, G., Wang, Y., Ma, Y. A Stable, Magnetic, and Metallic Li₃O₄ Compound as a Discharge Product in a Li–Air Battery // *The Journal of Physical Chemistry Letters*.– 2014.– V. 5.– N. 15.– P. 2516-2521.
217. Hartmann, P., Leichtweiss, T., Busche, M.R., Schneider, M., Reich, M., Sann, J., Adelhelm, P., Janek, J. Degradation of NASICON-Type Materials in Contact with Lithium Metal: Formation of Mixed Conducting Interphases (MCI) on Solid Electrolytes // *The Journal of Physical Chemistry C*.– 2013.– V. 117.– N. 41.– P. 21064-21074.
218. Kozmenkova, A.Y., Kataev, E.Y., Belova, A.I., Amati, M., Gregoratti, L., Velasco-Velez, J., Knop-Gericke, A., Senkovskiy, B., Vyalikh, D., Itkis, D.M., Shao-Horn, Y., Yashina, L.V. Tuning surface chemistry of TiC electrodes for lithium-air batteries // *Chemistry of Materials*.– 2016.– V. Submitted.– N. P.
219. Dresselhaus, M.S., Jorio, A., Saito, R. Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy // *Annual Review of Condensed Matter Physics*.– 2010.– V. 1.– N. 1.– P. 89-108.
220. Malard, L.M., Pimenta, M.A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. Raman spectroscopy in graphene // *Physics Reports*.– 2009.– V. 473.– N. 5-6.– P. 51-87.
221. Kim, C., Norberg, N.S., Alexander, C.T., Kostecki, R., Cabana, J. Mechanism of Phase Propagation During Lithiation in Carbon-Free Li₄Ti₅O₁₂ Battery Electrodes // *Advanced Functional Materials*.– 2013.– V. 23.– N. 9.– P. 1214-1222.

222. *Malik, R., Abdellahi, A., Ceder, G.* A Critical Review of the Li Insertion Mechanisms in LiFePO₄ Electrodes // *Journal of the Electrochemical Society.*– 2013.– V. 160.– N. 5.– P. A3179-A3197.
223. *Tanuma, S., Powell, C.J., Penn, D.R.* Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range // *Surface and Interface Analysis.*– 2011.– V. 43.– N. 3.– P. 689-713.
224. *Penn, D.R.* Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function // *Physical Review B.*– 1987.– V. 35.– N. 2.– P. 482-486.
225. *Jia Liu, M.R., Reza Younesi, Mohammed Dahbi, Kristina Edstroem, Torbjoern Gustafsson* Accelerated Electrochemical Decomposition of Li₂O₂ under X-ray illumination // *J. Phys. Chem. Lett.*– 2013.– V. N. 4.– P. 4045-4050.