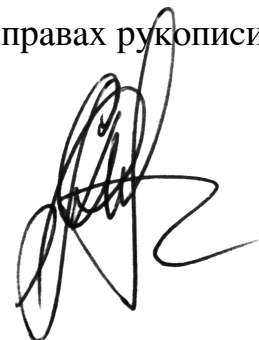


На правах рукописи



СЕМЕНЕНКО ДМИТРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ КИСЛОРОДА  
НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ  
ЛИТИЙ-ВОЗДУШНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

Специальность 02.00.05 – электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на Факультете наук о материалах и кафедре неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова.

Научные руководители: доктор химических наук, вед. научный сотрудник  
**Яшина Лада Валерьевна**

кандидат химических наук, научный сотрудник  
**Иткис Даниил Михайлович**

Официальные оппоненты: **Бухтияров Валерий Иванович**  
доктор химических наук, член-корреспондент РАН  
Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН

**Чуриков Алексей Владимирович**  
доктор химических наук, профессор  
Саратовский государственный университет, кафедра

Ведущая организация: **Институт проблем химической физики РАН**

Защита состоится «29» ноября 2013 года в 15 ч 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В.Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Ленинские горы, МГУ, Факультет наук о материалах, Лабораторный корпус Б, ауд. 235. С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ им. М.В.Ломоносова

Автореферат разослан «29» октября 2013 года

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д 501.002.05,  
кандидат химических наук

 Е.А.Еремина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Сегодня средняя потребляемая в мире мощность колоссальна – значение колеблется по различным оценкам от 12 до 15 ТВт. Транспорт, на который приходится до трети от общего энергопотребления, получает 96% используемой энергии от сжигания нефтепродуктов, что не только делает всю отрасль крайне зависимой от цен на нефтепродукты, но и превращает транспортные средства в весомый источник выбросов  $\text{CO}_2$ . При этом эффективность современных транспортных средств не превосходит 20%, в то время как электротранспорт обеспечивает энергоэффективность выше 90%. К сожалению, массовому внедрению электротранспорта препятствует отсутствие на рынке достаточно емких портативных накопителей энергии. Так, современные литий-ионные аккумуляторы, удельная энергия которых не превышает 150 – 200 Вт·ч/кг, не способны обеспечить автономный пробег даже небольшого автомобиля более 100 – 150 км, что делает разработку новых электрохимических систем для накопления энергии крайне важной и **актуальной** задачей.

Несмотря на активный поиск новых электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов [1-6], расчеты показывают, что данная технология вряд ли позволит превысить порог в 250 – 300 Вт·ч/кг. Наиболее перспективным решением указанной проблемы могли бы стать литий-воздушные аккумуляторы (ЛВА) с аprotонным электролитом, способные по расчетам обеспечить удельную энергию до 1 кВт·ч/кг массы ячейки [7]. К сожалению, практическое использование таких электрохимических накопителей пока невозможно из-за крайне быстрой потери емкости даже в ходе первого десятка циклов разряд – заряд. При разряде ЛВА кислород восстанавливается на положительном электроде с образованием практически нерастворимого в электролите  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Образующиеся при этом интермедиаты обладают крайне высокой реакционной способностью, вследствие чего многие электролиты оказываются непригодными для использования [8]. Несмотря на то, что за последние два года был найден ряд аprotонных электролитов, устойчивых в условиях функционирования литий-воздушных источников тока, исследователям удалось добиться значимого улучшения стабильности характеристик в ходе многократного разряда – заряда ячеек лишь только при использовании положительных электродов из пористого золота, что неприемлемо для практического применения вследствие высокой цены электрода, и, главное, низкой удельной энергии, обусловленной его высокой плотностью [9]. Возможность использования столь привлекательных вследствие своих уникальных свойств (большая удельная поверхность, малая плотность, высокая электропроводность и низкая цена) углеродных материалов, до сих пор остается не вполне очевидной.

Таким образом, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, отсутствие надежных данных о стабильности углеродных электродов в процессах электрохимического восстановления и выделения кислорода, обуславливает выбор

углеродных материалов с различной структурой, морфологией и состоянием поверхности, а именно саж, графитов и производных графена, в качестве основных **объектов исследования** в настоящей работе.

**Целью** работы является установление основных особенностей протекания окислительно-восстановительных реакций кислорода на углеродных материалах для контроля функциональных характеристик и снижения необратимых потерь емкости в ходе циклов разряд – заряд литий-воздушных химических источников тока (ХИТ)

Для достижения указанной цели в работе с помощью различных синтетических приемов и комплекса современных **методов** диагностики (РФЭС на лабораторном и синхротронных источниках излучения (линии ISISS и RGBL синхротрона BESSY II, Берлин, и линия Spectromicroscopy синхротрона ELETTRA, Триест), КР-спектроскопия, масс-спектроскопия, АСМ, РЭМ, РСМА, РФА, низкотемпературная сорбция азота, циклическая вольтамперометрия, хронопотенциометрия, спектроскопия электрохимического импеданса) решались следующие **задачи**:

- разработка методики спектроскопического исследования электрохимических и химических процессов на твердофазных электродах, протекающих при работе литий-кислородных ячеек;
- изучение механизма процессов восстановления молекулярного кислорода на трехфазных границах углеродный материал – твердый электролит – газ и на интерфейсе углеродный материал – жидкий электролит;
- анализ влияния состава (отношения С:О) и структуры (соотношения количеств  $sp^2$  и  $sp^3$  углерода, дефектности графеновых слоев, морфологии) углеродных материалов (саж, графитов) на деградацию функциональных характеристик ЛВА;
- анализ влияния природы электролита на окислительно-восстановительные реакции кислорода на углеродном положительном электроде.

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

1. Формирование твердофазного продукта восстановления кислорода при разряде литий-воздушного аккумулятора (пероксида лития) происходит через формирование интермедиата – супероксид анион-радикала, который является основной причиной деградации емкости ЛВА за счет его взаимодействия с углеродными материалами положительного электрода.
2. Как структурные несовершенства, так и кислород-содержащие функциональные группы на поверхности углеродных материалов снижают их устойчивость к деградации при работе в качестве положительного электрода ЛВА; напротив, использование углеродных материалов с высоким структурным совершенством и низким содержанием кислорода позволяет повысить стабильность функционирования литий-воздушных ХИТ.

3. Важнейшими параметрами, определяющими удельную разрядную емкость ЛВА, являются агрегатная структура (микроструктура) углеродного материала и состояние его поверхности. Наибольшие емкости могут достигаться на материалах с удельной поверхностью около 50 м<sup>2</sup>/г при условии, что соотношение С:О на поверхности углерода выше 80. Напротив, для материалов с высокой удельной площадью поверхности (выше 500 м<sup>2</sup>/г), обусловленной мезопористой структурой, наличие пор размером менее 20 нм не приводит к улучшению разрядных характеристик и, более того, может способствовать более быстрой деградации углеродного материала.

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

**Практическая значимость** работы определяется тем, что в ходе исследований:

1. Разработаны модельные ячейки для исследования электрохимических и сопровождающих их химических процессов, протекающих в литиевых источниках тока, при помощи методов РФЭС в *operando*-условиях.
2. Разработана методика изучения стабильности материалов для положительного электрода литий-воздушного аккумулятора, основанная на анализе фотоэлектронных спектров, зарегистрированных непосредственно с электрода работающей электрохимической ячейки.
3. Разработаны подходы к выбору углеродных материалов и электролитов для положительного электрода литий-кислородного аккумулятора.

Работа выполнялась при поддержке грантов РФФИ (№ 10-03-00997 и 11-03-12154-офи-м), компании ФМ Лаб и Российско-Германской Лаборатории.

**Личный вклад автора** заключается в анализе и систематизации литературных данных, разработке методик тестирования материалов в модельных литий-кислородных ячейках, создании прототипов химических источников тока и испытании их характеристик, обобщении полученных данных, участии в подготовке публикаций. Автор самостоятельно проводил электрохимические исследования, анализ образцов методом РФЭС, а также осуществлял подготовку образцов и обработку результатов исследований другими инструментальными методами, использованными в работе. Ряд синтетических и электрохимических экспериментов был выполнен студентами ФНМ МГУ А.И.Беловой, Э.Ю. Катаевым в рамках выполнения дипломных работ при непосредственном участии автора.

**Публикации и апробация работы.** Основные результаты работы изложены в 2 статьях в международных журналах, а также тезисах 6 конференций. Обсуждение результатов работы проводилось на семинарах лаборатории неорганического

материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, в лаборатории электрохимической энергетики Массачусетского технологического института, в научной группе исследований электронной структуры института Фрица Габера. Материалы работы использованы при чтении курсов лекций «Перспективные неорганические материалы» для 5 курса Химического факультета и Факультета наук о материалах МГУ.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 118 страницах машинописного текста, иллюстрирована 71 рисунком и 9 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 91 ссылку. Работа состоит из введения, 3 глав, включая литературный обзор, экспериментальную часть и обсуждение результатов, а также выводов и списка литературы.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **1. Введение**

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

### **2. Литературный обзор**

В литературном обзоре приведен критический анализ современного состояния исследований в области различных химических источников тока, показано место литий-воздушных аккумуляторов среди других ХИТ, рассмотрены наиболее применяемые материалы для положительных электродов литий-воздушных аккумуляторов, приведены основные конструкции ЛВА и систематизированы имеющиеся на данный момент сведения о механизмах протекания окислительно-восстановительных реакций кислорода на положительных электродах рассматриваемых ХИТ как с апротонными, так и с водными электролитами. В заключении из литературного обзора обоснованы актуальность настоящей работы и выбор объектов исследования.

### **3. Экспериментальная часть**

В экспериментальной части описано основное синтетическое и аналитическое оборудование, методы синтеза материалов, подготовки электродов и сборки ячеек, а также основные методы анализа исследованных систем.

#### **Испытания ЛВА с углеродными положительными электродами**

Ряд углеродных материалов с различной удельной поверхностью и степенью структурного совершенства, включая сажи SuperC 45, SuperC 65, Vulcan XC72, Ensaco 350G, Ketjenblack 300J, Ketjenblack 600JD, графиты Timrex KS4, Thermophit GFG5, а также материал Porocarb HS, тестировали в качестве материалов для положительного электрода в лабораторных макетах ЛВА оригинальной конструкции. Пространства для положительного и отрицательного

электродов ячеек были разделены при помощи твердой газоплотной стеклокерамической литий-проводящей мембраны (Ohara inc.). Отрицательным электродом служила литиевая фольга (China Energy Lithium Co.), смоченная 1 М раствором  $\text{LiClO}_4$  (Aldrich, battery grade) в смеси пропиленкарбоната и 1,2-диметоксиэтана (Aldrich, anhydrous). Пористые положительные электроды при помощи аэрографа наносили на сетку из нержавеющей сетки марки AISI 321 толщиной 50 мкм с размером ячейки 0.3 мм. Распыляемые пасты готовили смешением углеродного материала и полимерного связующего (Kynar ADX 161) в N-метилпирролидоне. Положительные электроды сушили в вакуумном сушильном шкафу при  $70^\circ\text{C}$ , помещали в ячейку и смачивали 1 М раствором LiTFSI (бис-(трифторметилсульфонил)имид лития) в диметилсульфоксиде (ДМСО, Aldrich, anhydrous). Влажность электролитов, определенная при помощи кулонометрического титрования по Фишеру (титратор Metrohm 831 KF Coulometer), не превышала  $100 \cdot 10^{-6}$  массовых долей. Ячейки собирали в перчаточном боксе с атмосферой аргона (Labconco Protector SA, содержание кислорода и влаги менее  $50 \cdot 10^{-6}$  и  $3 \cdot 10^{-6}$  объемных долей, соответственно). После сборки камеру положительного электрода продували чистым кислородом в течение 20 минут. Гальваностатический разряд и заряд ячеек осуществляли при помощи многоканального потенциогальваностата Biologic SAS MPG-2 при различных плотностях тока; давление кислорода поддерживали  $\approx 1$  бар.

### **РФЭС высокого давления в *operando*-условиях**

Для исследования химических и электрохимических процессов, протекающих на поверхности углеродных материалов при работе аккумулятора, были разработаны оригинальные трёхэлектродные электрохимические ячейки. Рабочим электродом (РЭ) в такой ячейке является тонкая углеродная плёнка, нанесённая из суспензии материала в N-метилпирролидоне (BASF). Восстановленный оксид графита (ВОГ) и терморасширенный графит (ТРГ), выбранные в качестве углеродных материалов РЭ, наносили на твердую литий-проводящую стеклокерамическую пластинку (Ohara inc.) с предварительно напылёнными с помощью магнетрона никелевыми полосками, которые служили токосъёмником. ВОГ получали восстановлением оксида графита, приготовленного по методу Хаммерса, алюмогидридом лития (Aldrich); коммерчески доступный ТРГ (Унихимтек) использовали без дополнительной очистки и обработки. В качестве вспомогательного электрода (ВЭ) и электрода сравнения (ЭС) в ячейках для *operando* РФЭС использовали литиевую фольгу. Для обеспечения лучшего контакта ВЭ и ЭС с литий-проводящим стеклокерамическим электролитом использовали пористый полимерный сепаратор, пропитанный жидким электролитом – 0.1 М раствором LiTFSI (Aldrich) в ионной жидкости EMI TFSI (бис-(трифторметилсульфонил)имид 1-этил-3-метилимидазолия) BASF). Ячейки собирали в перчаточном боксе с атмосферой аргона (M-Barun, содержание влаги и кислорода менее  $0.1 \cdot 10^{-6}$  объемных долей) и переносили в камеру анализа

спектрометра без контакта с воздухом при помощи вакуумной переносной системы.

Регистрацию фотоэлектронных спектров при давлении до 0.3 мбар проводили на экспериментальной установке ISSS [10] (синхротрон BESSY II, Берлин, Германия) в *operando*-условиях. Для анализа образцов использовали полусферический анализатор SPECS Phoibos 150, оснащенный системой дифференциальной откачки. Камера анализа оснащена квадрупольным масс-анализатором Balzers Prisma QMS-200, позволяющим измерять состав газовой атмосферы в камере анализа. Спектры регистрировали при энергиях пропускания анализатора 10 или 20 эВ с энергетическим разрешением 0.1 – 0.3 эВ, размер анализируемой области 150 x 80 мкм<sup>2</sup>, временное разрешение составляло приблизительно 1 мин / спектр. Спектры Li 1s, C 1s и O 1s регистрировали при энергиях фотонов 250, 479 и 727 эВ, соответственно; кинетическая энергия фотоэлектронов при этом составляла  $\approx 195$  эВ. Обработку фотоэлектронных спектров проводили при помощи программного пакета UNIFIT 2006. Для описания фона использовали комбинацию фона по Ширли и по Тугарду. Пики аппроксимировали сверткой функций Гаусса и Лоренца с одновременной оптимизацией параметров фона. Для описания асимметрии  $sp^2$ -компоненты C 1s использовали функцию Дониаха. Для расчета относительных количеств элементов получаемые значения интенсивности соответствующих компонент нормировали на величину потока фотонов соответствующей энергии и сечение фотоионизации.

РФЭС картирование Li 1s линии на поверхности электродов работающих ячеек было проведено на линии Spectromicroscopy [11] на синхротронном источнике Elettra (Триест, Италия). Давление кислорода в камере анализа составляло  $10^{-6}$  мбар, локальное давление у поверхности электрода достигало  $10^{-5}$  –  $10^{-4}$  мбар, что обеспечивалось напуском кислорода через стальной капилляр, подведенный непосредственно к углеродному положительному электроду. Энергия фотонов составляла 74 эВ, энергетическое разрешение получаемых спектров  $\approx 0.1$  эВ. Фокусировка пучка в область  $\approx 300 \times 300$  нм<sup>2</sup> осуществлялась объективами Schwarzschild.

Электрохимические измерения проводили при помощи потенциостата Bio-Logic SP-200, работавшего в режиме заземления положительного электрода, что позволяло избегать сдвига фотоэмиссионных линий при приложении потенциала / протекании тока между РЭ и ВЭ. Разряд и заряд ячеек производили импульсами постоянного тока (2.5 – 10 мкА) с регистрацией потенциалов РЭ и ВЭ относительно ЭС. Разряд проводили при напуске кислорода, для заряда в камеру спектрометра напускали аргон. Для масс-спектроскопического анализа выделяющихся при заряде газов часть ячеек заряжали в вакууме  $10^{-8}$  мбар. Спектры электрохимического импеданса ячеек измеряли в диапазоне частот от 3.5 МГц до 30 мГц с амплитудой напряжения 10 мВ.



## Вольтамперометрические исследования

Рабочие дисковые электроды (диаметр диска 3 мм) из стеклоуглерода (Pine) и пиролитического графита (ALS Co.) использовали после механической получасовой полировки алмазной пастой со средним размером частиц 0.05 мкм. Дисковые электроды из порошковых углеродных материалов (графит, сажи и пр.) готовили из таблеток (диаметр 4 мм, толщина 1.5 мм), пропитанных эпоксидной смолой ЭД-20 для блокировки пор. Такие электроды подвергали шлифовке, а затем многостадийной полировке алмазными пастами. Дисковые электроды из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) перед измерениями скалывали при помощи канцелярской липкой ленты.

Обработку дисковых электродов суспензиями  $\text{KO}_2$  и  $\text{Li}_2\text{O}_2$  в ДМСО проводили в перчаточном боксе с атмосферой аргона. Супероксид калия (Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Пероксид лития получали растворением металлического лития (China Energy Lithium Co.) в этаноле с последующим добавлением 37% раствора перекиси водорода. Выпавший осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием и высушивали при комнатной температуре и давлении  $10^{-3}$  мбар.

Вольтамперометрические исследования проводили в герметичных термостатируемых трехэлектродных ячейках (Dr. Bob's Cell, Gamry Instruments). Электролит продували аргоном (Логика, марка ВЧ) или кислородом (Логика, марка Ч), содержание примесей в газах контролировали методом хроматомасс-спектрологии (Perkin Elmer Clarus). В качестве квазиэлектрода сравнения использовали литиевую фольгу (China Energy Lithium Co.), помещенную в 1 М раствор  $\text{LiClO}_4$  (Aldrich, battery grade) в смеси пропиленкарбоната (Aldrich, anhydrous) и 1,2-диметоксиэтана (Aldrich, anhydrous). Калибровку потенциала квазиэлектрода сравнения проводили относительно пары ферроцен/ферроцений (Aldrich). Все потенциалы в работе приведены относительно пары  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (-3.05 В отн. стандартного водородного электрода), если не указано иное. В качестве электролитов использовали 0.1 М растворы  $\text{LiTFSI}$  (Aldrich) в ацетонитриле (АН, "осч", Криохром), ДМСО (99.98%, Aldrich) и диметиловом эфире тетраэтиленгликоля (ДМЭ ТЭГ, тетраглим, 98%, Alfa Aesar). Электролиты дополнительно осушали на молекулярных ситах 3 и 5 Å (Aldrich) до влажности менее  $10 \cdot 10^{-6}$  массовых долей. Влажность контролировали методом титрования по Фишеру (титратор Metrohm 831 KF Coulometer). Ячейки собирали в перчаточном боксе с атмосферой аргона (Labconco Protector SA, содержание кислорода и влаги менее  $50 \cdot 10^{-6}$  и  $3 \cdot 10^{-6}$  объемных долей, соответственно).

Электрохимические измерения осуществляли на потенциогальваностатах Biologic SAS SP-300 и SP-200. Циклические вольтамперограммы регистрировали до установления стационарного вольтамперометрического отклика. Измерения электрохимического импеданса проводили при напряжении разомкнутой цепи с амплитудой 10 мВ в диапазоне частот от 1 МГц до 100 мГц.

## Методы физико-химического анализа материалов

Микроструктуру углеродных материалов и продуктов реакции восстановления кислорода исследовали при помощи растрового электронного микроскопа Leo Supra 50 VP (ускоряющее напряжение 5 – 15 кВ), оснащенного системой рентгеноспектрального микроанализа Oxford Instruments INCA Energy+, а также атомно-силового микроскопа NT-MDT N'Tegra Aura, работавшего в режиме прерывистого контакта (кантилевер Mikromasch NSC15 с жесткостью 40 Н/м). Удельную поверхность углеродных материалов рассчитывали методом БЭТ, исходя из изотерм адсорбции азота (Quantachrome Nova 4200e).

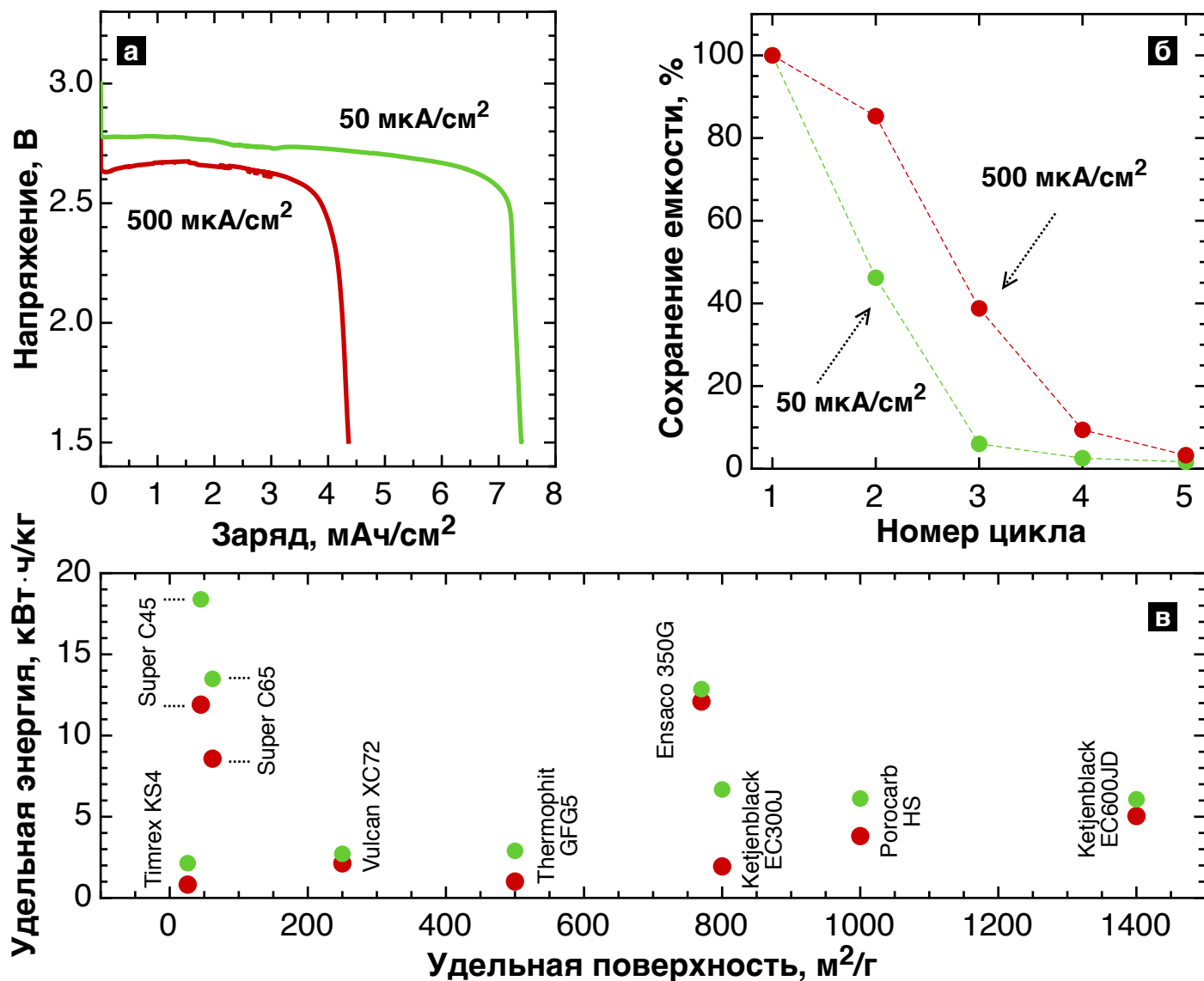
Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали с использованием системы Renishaw InVia. Источниками возбуждения служили Ar<sup>+</sup> и He-Ne лазеры (514 и 633 нм, соответственно); излучение фокусировали на образце в пятно диаметром  $\approx 10$  мкм при помощи 50х объектива. Химический состав ВОГ и ТРГ определяли методом РФЭС на синхротронном излучении (BESSY II, Берлин, Германия; станция RGBL). Для анализа углеродные материалы впрессовывали в инертной атмосфере в металлический индий. Анализ состава углеродных материалов, использованных для изготовления пористых положительных электродов макетов ЛВА, проводили по аналогичной методике на лабораторном фотоэлектронном спектрометре Kratos AXIS Ultra DLD (излучение Al K $\alpha$ ). Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре Rigaku D-MAX с вращающимся анодом (излучение Cu K $\alpha$ ) в интервале углов 5 – 80°.

## 4. Результаты и их обсуждение

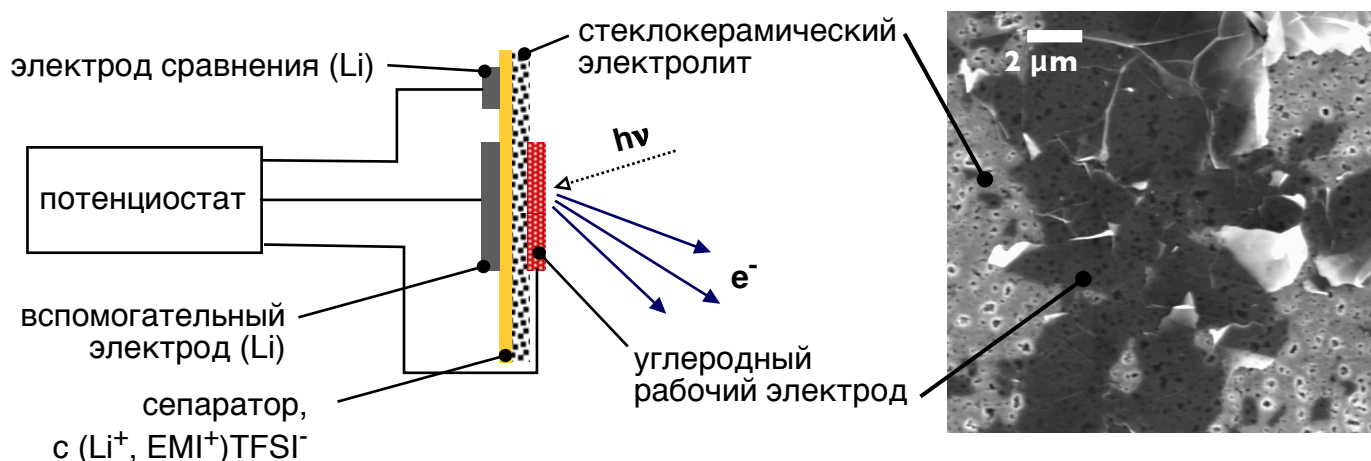
### Характеристики ЛВА с углеродными положительными электродами

Резкое уменьшение разрядной емкости в ходе многократного разряда/заряда ЛВА является главной проблемой, сдерживающей развитие данной технологии. Недавно было продемонстрировано, что одной из причин этого является неустойчивость часто используемых в ранних работах по данной тематике апротонных электролитов на основе алкилкарбонатов к взаимодействию с такими возможным интермедиатом реакции как супероксид анион-радикал [8].

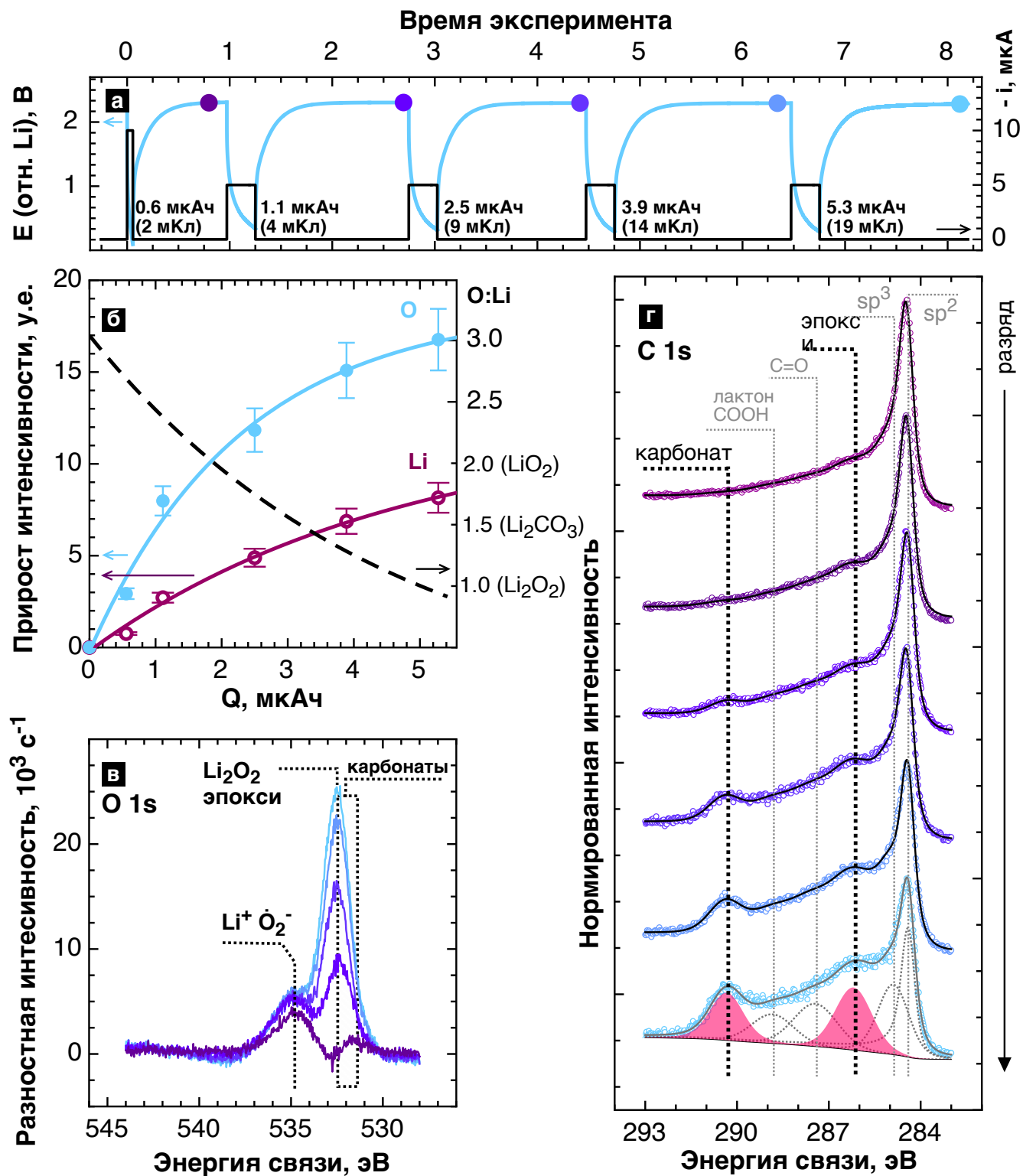
В рамках данной работы измерения разрядных характеристик ЛВА с положительными электродами из различных углеродных материалов были проведены с использованием электролитов, проявляющих стабильность к реакции с супероксид-анионами [12]. Было обнаружено, что наиболее высокую разрядную емкость демонстрируют углеродные материалы, имеющие далеко не самую высокоразвитую поверхность. Так, например, электроды из сажи Super C45 показали емкость более 7000 мАч/г (рис. 1). При этом, несмотря на химическую стабильность используемого электролита и образование пероксида лития как основного продукта разряда, что было зафиксировано при помощи спектроскопии КР, для всех протестированных углеродных материалов характерна крайне быстрая деградация разрядной емкости в ходе уже первых 5 циклов разряд/заряд.



**Рис. 1** (а) Разрядная и зарядная кривые для ЛВА с положительным электродом из сажи Timcal Super C45, зарегистрированные при плотности тока 50 и 500 мкА/см² в гальваностатическом режиме. В качестве электролита использовали 1 М раствор LiTFSI в ДМСО. (б) Зависимость емкости от номера цикла. (в) Результаты измерения удельной энергии на первом цикле для углеродных материалов с различной удельной площадью поверхности. Зелеными символами обозначены экспериментальные значения, полученные при плотности разрядного тока 50 мкА/см², красными – 500 мкА/см².



**Рис. 2** Схема ячейки для проведения РФЭС высокого давления в *operando*-условиях



**Рис. 3** (а) Профиль напряжения (голубая линия) и тока (черная линия) в ходе разряда модельной ячейки. Цветные точки обозначают моменты регистрации фотоэлектронных спектров (спектры окрашены в соответствующие цвета). (б) Зависимости прироста концентраций Li и O и соотношение O:Li в продуктах разряда (пунктирная линия) от протекшего заряда. (в) Разностные O 1s спектры. (г) Эволюция C 1s спектра исходного электрода (сверху). Символы соответствуют экспериментальным данным, линии – результаты аппроксимации. Разложение спектра на компоненты показано для разряженного электрода; наиболее заметно приросшие компоненты (карбонаты и эпокси-группы) отмечены розовым.

## Реакция восстановления кислорода и побочные процессы

Для выявления причин столь существенной деградации характеристик ЛВА в работе были исследованы процессы, протекающие на поверхности углеродных электродов в ходе разряда и заряда литий-кислородных ячеек.

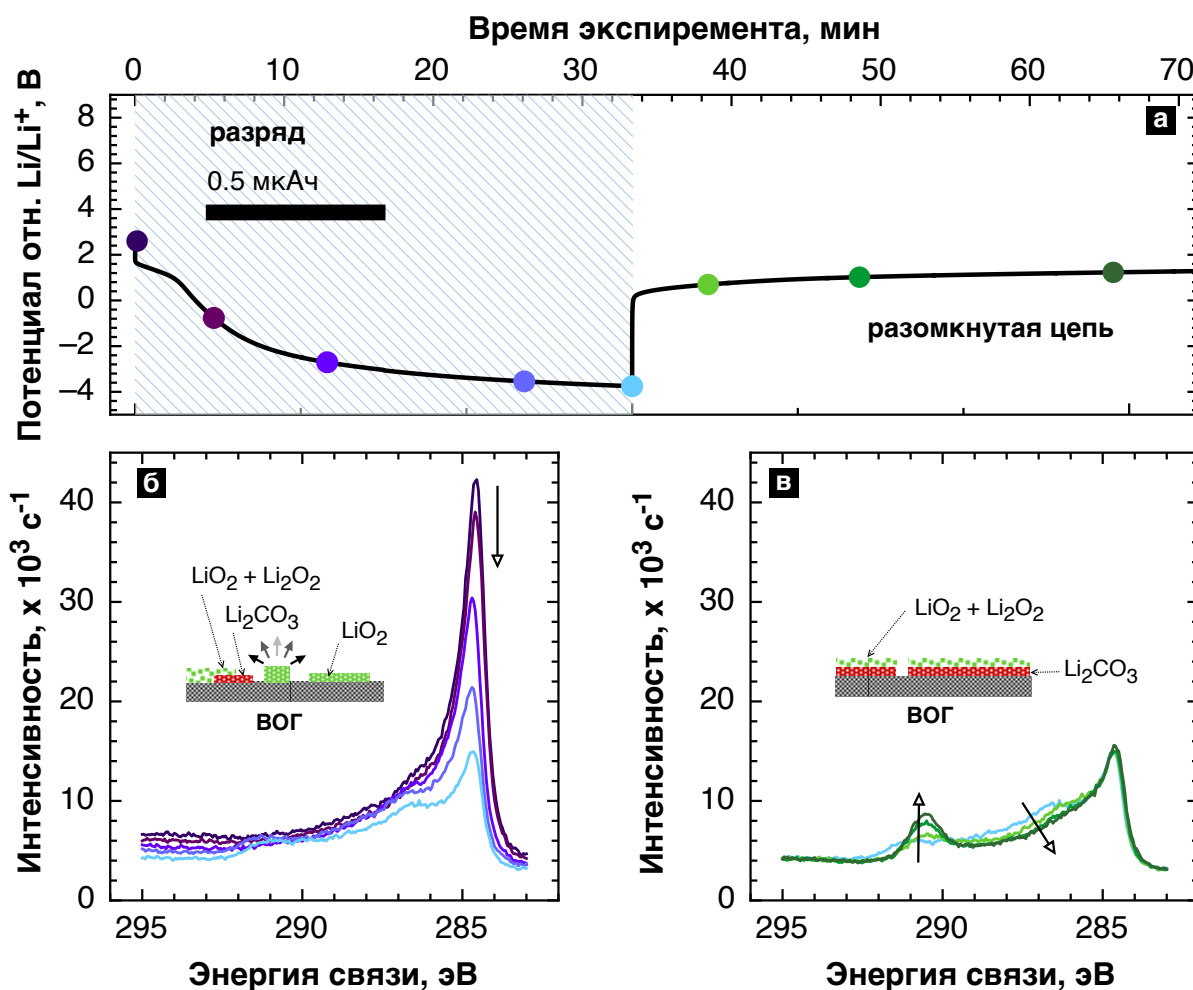
На первом этапе для исключения влияния растворителя на изучаемые процессы, а также для получения возможности использовать РФЭС высокого давления для идентификации образующихся на поверхности соединений, исследования проводили в модельной электрохимической ячейке с положительным электродом из восстановленного оксида графита (ВОГ), который был нанесен на твердый литий-проводящий электролит. Пластинчатая морфология частиц ВОГ позволила создать модельный электрод с развитыми трехфазными границами углеродный материал – твердый электролит – газовая фаза. Для наблюдения протекающих вблизи таких границ процессов постепенный разряд ячейки постоянным током проводили в камере фотоэлектронного спектрометра высокого давления при парциальном давлении кислорода 0.1 мбар. После каждой порции заряда (рис. 3а) цепь размыкали и регистрировали фотоэлектронные спектры  $Li\ 1s$ ,  $O\ 1s$  и  $C\ 1s$ . Было показано, что, по мере разряда ячейки, наблюдается заметное увеличение интенсивности фотоэмиссии с основных уровней лития и кислорода, сопровождаемое снижением интенсивности линии углерода, что свидетельствует о формировании литий- и кислород-содержащих продуктов разряда на поверхности. Картирование интенсивности линии  $Li\ 1s$  подтвердило, что образование продуктов разряда протекает по всей поверхности положительного углеродного электрода.

На начальных этапах разряда образующиеся продукты обогащены кислородом, о чем свидетельствуют высокие значения соотношения  $O:Li$  (рис. 3б), в то время как при более глубоком разряде продукт приближается по стехиометрии к пероксиду лития. После протекания первой порции разрядного тока в разностных спектрах  $O\ 1s$  (рис. 3в) наблюдается заметный прирост компоненты при 534.9 эВ, которая может быть отнесена к супероксиду лития [13]. Хотя некоторые косвенные свидетельства образования супероксид-анионов были получены ранее при помощи спектроскопии КР [14], следует отметить, что в данной работе образование супероксида на межфазной границе было впервые зарегистрировано в ходе прямых наблюдений.

В разностном спектре  $O\ 1s$ , зарегистрированном на начальном этапе разряда, также заметно появление компоненты, отвечающей карбонату лития (531.5 эВ) [15]. Более глубокий разряд ячейки приводит к значительному возрастанию интенсивности компоненты 532.5 эВ, которая может относиться как к пероксиду лития [13], так и к эпокси-группам на поверхности углерода [16,17] или алкилкарбонатам лития [18,19].

Образование карбонатов можно проследить по эволюции спектров  $C\ 1s$  (рис. 3г). При этом видно, что, по мере разряда ячейки, сначала наблюдается увеличение

вклада компоненты, отвечающей эпокси-группам на поверхности углерода (286.1 эВ [16,17]), а затем заметно возрастает компонента 290.5 эВ, отвечающая карбонатам (углероду, связанному с 3 атомами кислорода) [15]. Для анализа процессов образования дополнительных эпокси-групп и карбонатов спектры C 1s были зарегистрированы непосредственно в процессе протекания разрядного тока через ячейку, а также в ходе дальнейшего периода, когда цепь была разомкнута (рис. 4). Помимо заметного снижения интенсивности линии C 1s в ходе разряда, в спектрах углерода заметен увеличивающийся вклад от эпокси-групп. Дальнейшая выдержка ячейки в разомкнутом состоянии приводит к значительному приросту вклада карбонатов в спектр C 1s, вклад сигнала от эпокси-групп при этом снижается.

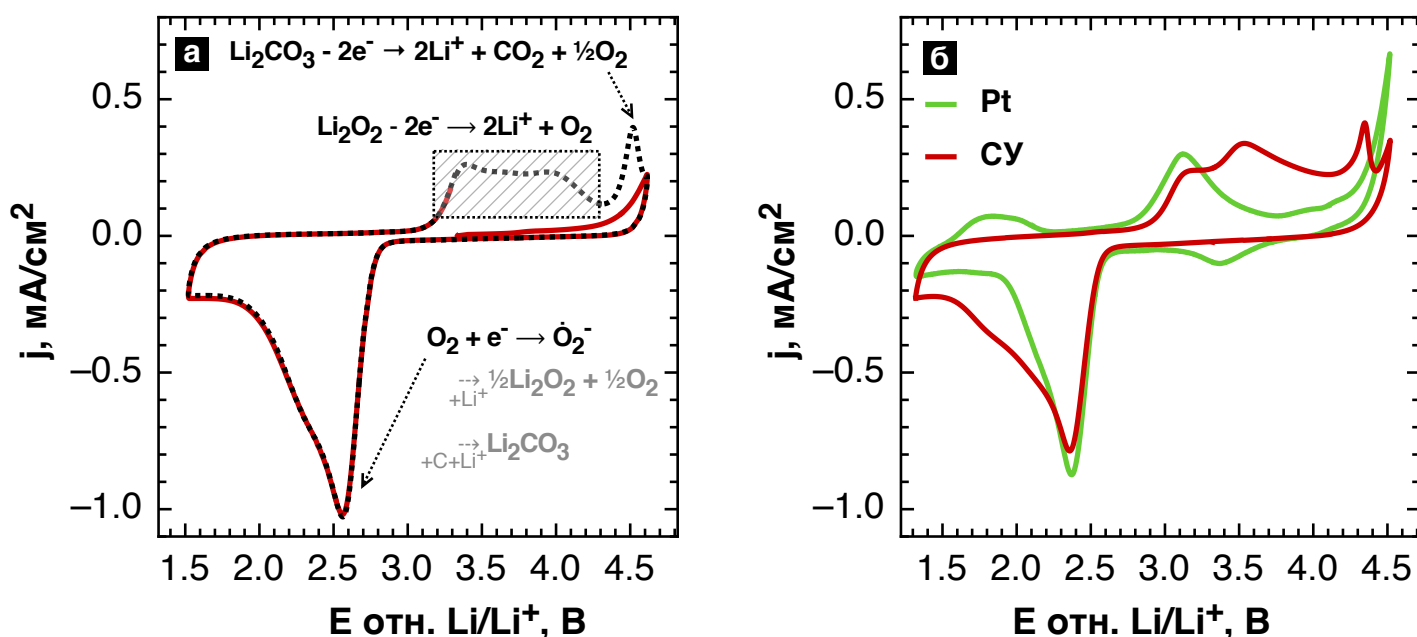


**Рис. 4** (а) Профиль напряжения (черная линия) в ходе разряда модельной литий-кислородной ячейки, а также после размыкания цепи. Цветные точки обозначают моменты регистрации фотоэлектронных спектров (спектры на рис. 4б, в окрашены в соответствующие цвета). Фотоэлектронные спектры C 1s, зарегистрированные при разряде (б) и в состоянии разомкнутой цепи (в). На вставках показаны продукты, образующиеся на поверхности ВОГ.

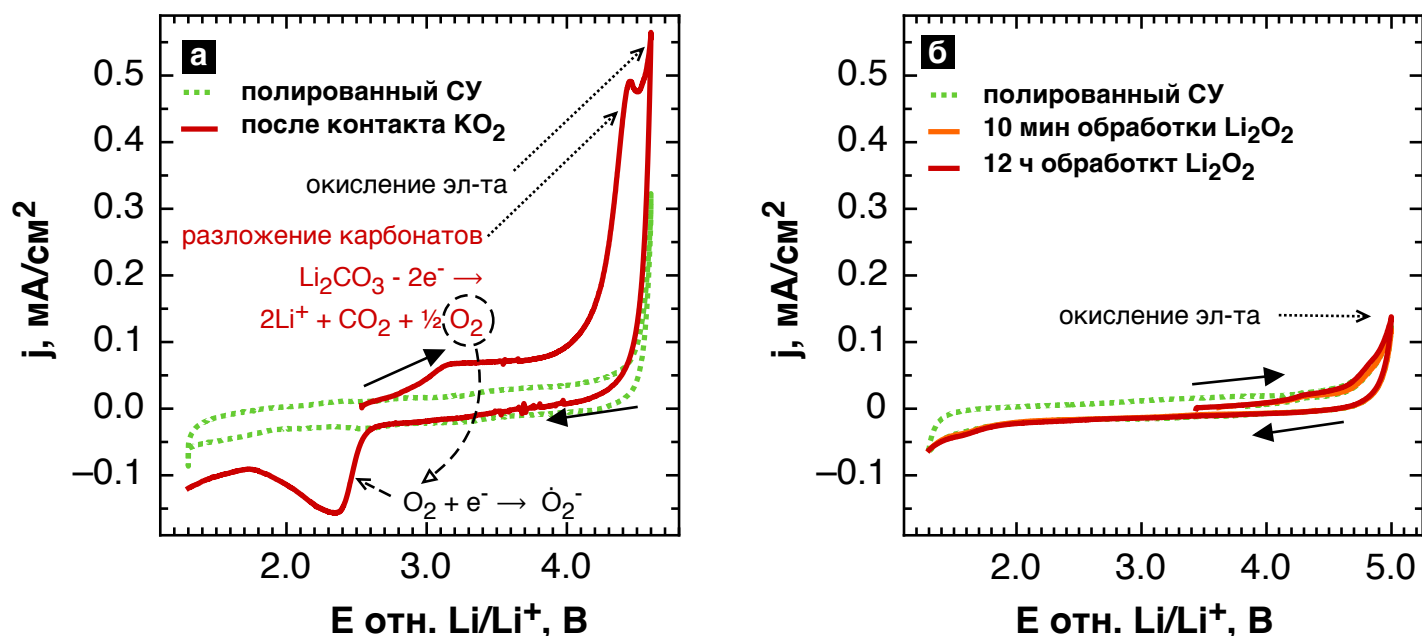
На основе описанного эксперимента сделан вывод о том, что образование карбонатов является химическим (а не электрохимическим) процессом, активируемым в ходе разряда электрохимической ячейки. Супероксид анион, являясь крайне реакционноспособным радикалом, может атаковать двойную связь,

сопряженную с дефектным участком углеродной сетки или с окисленной группой с образованием эпокси-групп, которые подвергаются дальнейшим перегруппировкам и окислению до органических и, возможно, неорганических карбонатов. Интересно отметить, что в период, когда ячейка находится в состоянии разомкнутой цепи, количество кислорода на поверхности продолжает несколько прирастать на фоне постоянного количества лития, что говорит о протекании окисления активированного супероксидом углеродного скелета газообразным кислородом, как это происходит для органических соединений с активированными двойными связями или ароматическими системами [20].

Анализ процессов, протекающих на интерфейсе углеродного электрода с жидкими электролитами, производили при помощи методов электрохимического анализа. Зарегистрированные циклические вольтамперограммы (ЦВА) свидетельствуют о квазиобратимом характере процесса восстановления кислорода. На анодном полуцикле фиксируется серия широких максимумов разложения  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , а при потенциалах около 4.5 В также наблюдается максимум, отвечающий разложению образовавшихся карбонатов (рис. 5а). Следует отметить, что при проведении анодной развертки потенциала без предшествующего восстановления кислорода, анодных процессов вплоть до края окна стабильности электролита не наблюдается. Это говорит о стабильности стеклоуглерода к окислению в данном диапазоне потенциалов и подтверждает предположение о том, что формирование карбонатов является следствием взаимодействия продуктов или интермедиатов реакции восстановления кислорода с углеродным материалом. Металлические же электроды (например, платиновый) не формируют карбонатов на своей поверхности (см. рис. 5б).



**Рис. 5** Циклическая вольтамперограмма дискового стеклоуглеродного (CY) электрода в 0.1 М растворе LiTFSI в ДМСО, насыщенном кислородом. Скорость развертки 100 мВ/с. 1-ый цикл (красная линия) начат с анодной развертки. Второй цикл отображен прерывистой линией. (б) Сравнение вольтамперограмм, зарегистрированных для CY и платинового электродов в 0.1 М LiTFSI в ДМСО, насыщенном кислородом.



**Рис. 6** Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода (СУ) в 0.1 М растворе LiTFSI в ДМСО, насыщенном Ar (измерения проведены в перчаточном боксе). (а) Сравнение ЦВА для отполированного СУ и того же электрода после короткого контакта с суспензией  $\text{KO}_2$  в ДМСО. (б) сравнение ЦВА для отполированного СУ и того же электрода после 10 минут и 12 часов в контакте со свежеприготовленной суспензией  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

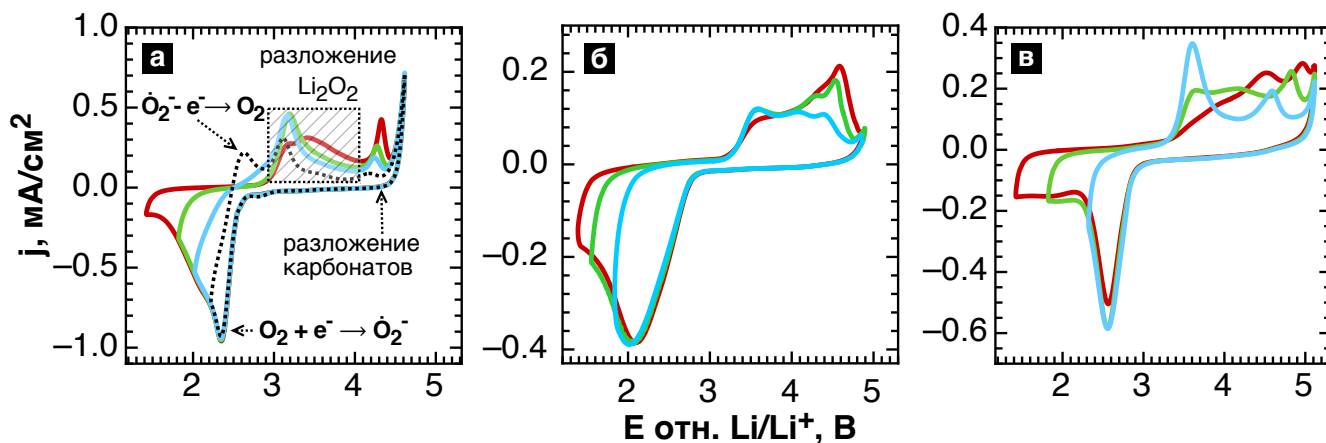
Методом спектроскопии электрохимического импеданса было показано, что в ходе катодной развертки потенциала на электродах образуется пленка плохо проводящих продуктов, после чего импеданс электрода продолжает расти даже в отсутствии протекания тока, что согласуется с гипотезой о пути образования побочных продуктов.

Для подтверждения химической природы процессов, приводящих к образованию карбонатов, пассивирующих углеродные материалы, дисковые электроды обрабатывали суспензиями супероксида калия, что приводило к образованию карбонатов, детектируемых по возникновению максимума на первом анодном полуцикле (рис. 6а). Важно отметить, что, несмотря на отрицательные значения  $\Delta_r G^\circ$  для реакций  $\text{Li}_2\text{O}_2$  и углерода с образованием карбонатов, даже длительная обработка электродов свежеприготовленными суспензиями пероксида лития не приводит к регистрации тока, относимого к разложению карбонатов на стеклоуглероде (рис. 6б).

### Влияние растворителя на восстановление кислорода

Сольватирующая способность растворителя заметным образом сказывается на протекании электрохимического восстановления кислорода. Как и в случае восстановления кислорода, растворенного в ДМСО (рис. 5 и 7а), катодные процессы в электролитах на основе тетраглима и ацетонитрила (рис. 7б, в) в конечном итоге приводят к формированию карбоната и пероксида лития, которые подвергаются окислению в ходе анодной развертки потенциала. При этом было





**Рис. 7** Циклические вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода в 0.1 М растворах LiTFSI в диметилсульфоксиде (а), тетраглиме (б) и ацетонитриле (в). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

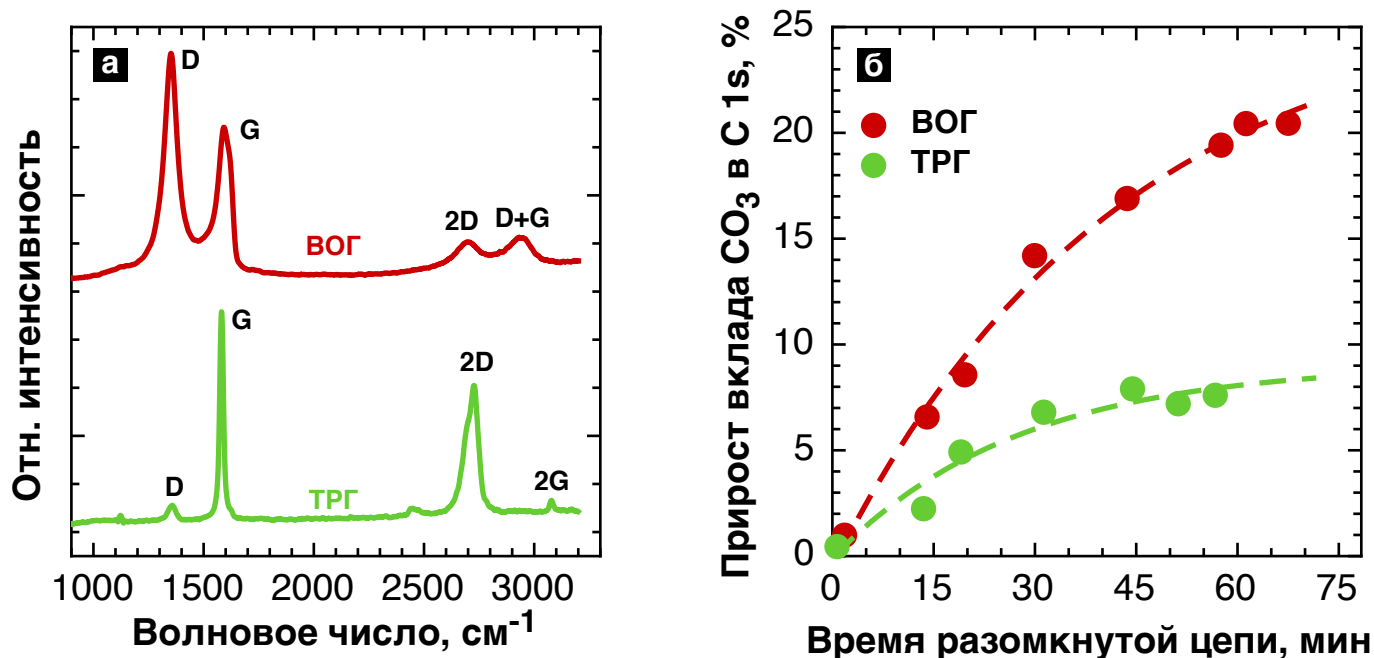
замечено, что  $\text{Li}_2\text{O}_2$  может образовываться как в ходе диспропорционирования супероксида ( $2\text{Li}^+\text{O}_2^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ ), так и в результате электрохимического восстановления ( $2\text{Li}^+ + \text{O}_2^- + e^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ ), проявляющегося в виде плеча на катодном максимуме в вольтамперограммах (рис. 7а,б). Второй путь реализуется лишь в растворителях с высоким донорным числом по Гутману (29.8 и 16.6 ккал/моль для ДМСО и тетраглима, соответственно), в которых время жизни супероксид анион-радикала больше по сравнению с таковым для растворителей с низкими донорными числами. В ацетонитриле (донорное число 14.1 ккал/моль) электрохимического восстановления супероксида не наблюдается (рис. 7в).

Увеличение нижнего предела потенциала, при котором происходит реверс направления развертки, и, соответственно, времени, в течение которого углеродный материал подвержен воздействию генерируемых на электроде супероксид анион-радикалов, приводит к снижению количества образующегося карбоната лития. В ДМСО при обращении направления развертки потенциала при 2.2 В на анодном полуцикле фиксируется максимум, отвечающий окислению супероксид анион-радикалов, ток разложения карбоната лития при этом минимален.

### **Влияние дефектов на поверхности углеродных материалов на протекание побочных процессов**

В настоящей работе было обнаружено, что уменьшение количества кислород-содержащих функциональных групп, сопряженных с дефектами в углеродном материале, заметным образом снижает количество карбонатов, образующихся в ходе разряда электрохимических ячеек. Для анализа влияния дефектов эксперименты по разряду модельных ячеек с твердым электролитом в камере РФЭС высокого давления были проведены для двух углеродных материалов – восстановленного оксида графита (ВОГ) и терморасширенного графита (ТРГ).

Эти материалы обладают близкой морфологией и состоят из пластинчатых частиц с латеральным размером около нескольких микрометров и толщиной  $\approx 1$  и 2

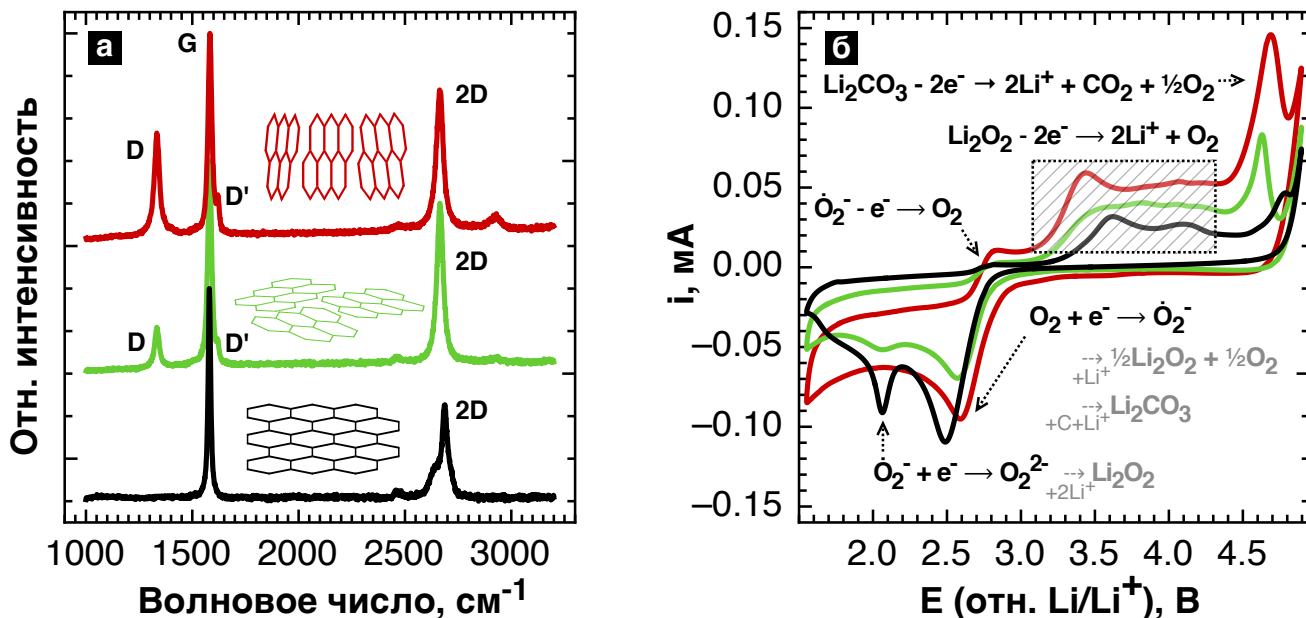


**Рис. 8** (а) Спектры КР для ВОГ (красная линия) и ТРГ (зеленая линия) (б) Прирост вклада компоненты карбоната в спектре C 1s после разряда модельных ячеек с твердым электролитом и катодами на основе ВОГ и ТРГ.

– 4 нм для ВОГ и ТРГ, соответственно. Количество функциональных кислородсодержащих групп на поверхности материалов при этом существенно отличается. Так, соотношение С:О, оцененное в ходе анализа фотоэлектронных спектров, составляет  $\approx 10$  для ВОГ и  $\approx 100$  для ТРГ. Оцененное по данным РФЭС соотношение количеств  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода, характеризующее концентрацию дефектов и долю атомов, расположенных на краях пластинчатых частиц, находится в согласии с результатами спектроскопии КР (рис. 8а). Так соотношение интенсивности D- и G-мод в КР-спектрах исследуемых материалов для ВОГ составляет 1.7, а для ТРГ – 0.1, что говорит о заметно меньшем количестве дефектов в ТРГ (средний размер упорядоченного домена, рассчитанный на основе соотношения  $I_D:I_G$ , для ТРГ составляет около 50 нм, в то время как для ВОГ это значение не превышает 10 нм).

На рис. 8б представлены зависимости прироста вклада компоненты карбоната лития на поверхностях ВОГ и ТРГ. Видно, что вклад компоненты, отвечающей карбонату лития, образуемому на поверхности ВОГ, составляет около 20%, что более чем в два раза выше такового для менее дефектного ТРГ (не более 10%). Сделанное наблюдение свидетельствует в пользу гипотезы о том, что супероксид-анион атакует  $sp^2$  углеродную сетку только в случае, если связи активированы присутствующими в структуре кислородсодержащими группами, что согласуется с описанным в литературе механизмом реакции супероксид радикала с активированными кислородными группами двойными связями и ароматическими системами [20].

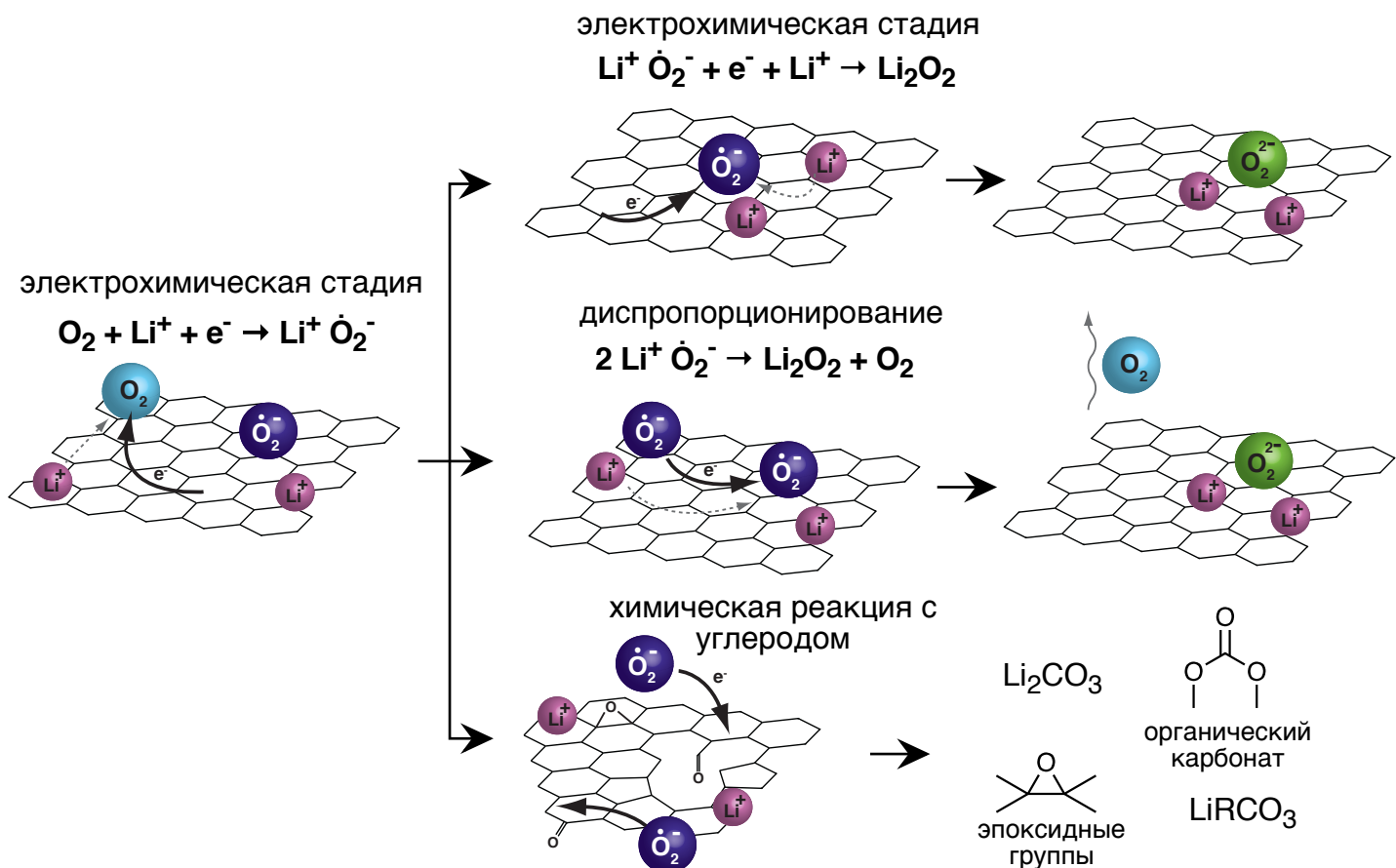
Данная гипотеза подтверждается и вольтамперометрическими исследованиями дисковых графитовых электродов с различным количеством дефектов на



**Рис. 9** (а) Спектры КР дисковых электродов из пирографита, обращенного в электролит краевой плоскостью (красная линия) и базальной плоскостью (зеленая линия), а также дискового электрода из высокоориентированного пиролитического графита (черная линия) (б) Циклические вольтамперограммы указанных электродов зарегистрированные в 0.1 М растворе LiTFSI в ДМСО при скорости развертки потенциала 100 мВ/с.

поверхности. Электроды из пиролитического графита (ПГ), обращенного в электролит краевыми и базальной плоскостями, а также электрод из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) имеют соотношения интенсивности D- и G-мод в КР-спектрах 0.8, 0.2 и 0.0, соответственно (рис. 9а). На вольтамперограммах (рис. 9б), зарегистрированных на этих электродах, видно, что анодный ток, относимый к электрохимическому разложению карбоната, минимален для ВОПГ и тем выше, чем выше соотношение  $I_D:I_G$  для углеродного материала электрода. Интересно, что в случае, когда поверхность углерода более устойчива к атаке супероксида (например, в случае ВОПГ), а время жизни супероксид аниона достаточно велико (например, в среде ДМСО), на вольтамперограммах при потенциале около 2.1 В проявляется второй катодный максимум, который может быть отнесен к электрохимическому восстановлению супероксид анион-радикала до пероксид аниона.

Следует заметить, что увеличение количества дефектов и/или краевых атомов приводит также к смещению положения максимума катодного тока, соответствующего восстановлению кислорода до супероксида, в сторону больших потенциалов на величину более 100 мВ, что может свидетельствовать о каталитической роли дефектов и увеличении скорости восстановления кислорода на разупорядоченных углеродных материалах. Так, на электроде из ВОПГ максимальный ток протекает при 2.50 В, тогда как в случае ПГ эти значения составляют 2.58 и 2.62 В для электродов, обращенных базальной и краевыми плоскостями в электролит, соответственно, что подтверждает ранее опубликованные в литературе данные о каталитической роли дефектов в углеродных материалах [21].

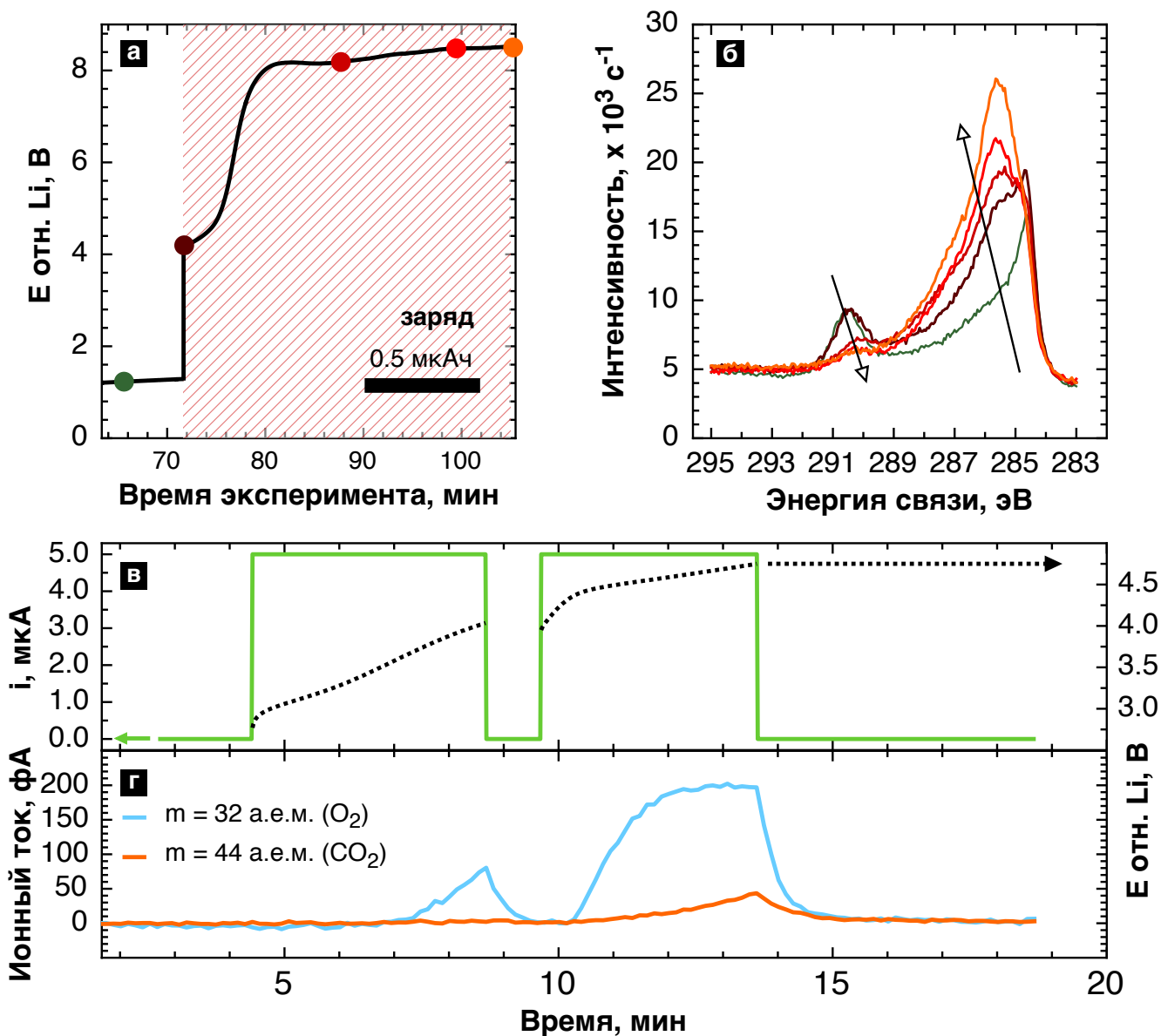


**Рис. 10** Общая схема процессов, протекающих при разряде литий-кислородной ячейки с углеродным катодом, предложенная в данной работе.

Таким образом наличие кислород-содержащих групп и дефектов на углеродных материалах играет двойственную роль: с одной стороны, это вызывает протекание побочных процессов, приводящих к образованию карбонатов и пассивации электродов; с другой стороны, эти дефекты катализируют восстановление кислорода. Общая схема процессов, протекающих при разряде литий-кислородной ячейки, предложенная в данной работе, приведена на рис. 10.

### Окисление продуктов восстановления кислорода

При заряде ячеек происходит окисление как пероксида лития, так и карбонатов, образовавшихся в ходе побочных реакций. Этим процессам соответствуют два плато на зарядных кривых, зарегистрированных для модельных ячеек, исследованных в *operando*-условиях при помощи РФЭС высокого давления (рис. 11а). В ходе разложения пероксида лития интенсивность линий Li 1s и O 1s снижается, в то время как интегральная интенсивность C 1s растет (рис. 11б), что связано с разложением слоя  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , образовавшегося при разряде. Дальнейший заряд ячейки протекает при более высоком напряжении и сопровождается снижением интенсивности компоненты, отвечающей карбонатам (290.5 эВ) в спектре C 1s; общая интенсивность фотоэмиссии с основного уровня углерода при этом продолжает расти.



**Рис. 11** (а) Профиль напряжения (черная линия) при заряде ячейки с твердым электролитом. Цветные точки обозначают моменты регистрации фотоэлектронных спектров (спектры на рис. 4б, в окрашены в соответствующие цвета). (б) Фотоэлектронные спектры C 1s, зарегистрированные при заряде при 0.1 мбар Ar. (в) Напряжение (прерывистая линия) и протекающий через ячейку ток (сплошная линия) при заряде ячейки в вакууме с одновременным масс-спектральным определением состава остаточной атмосферы в камере анализа (г).

Следует отметить, что уменьшение времени между окончанием разряда и началом заряда, в течение которого ячейка находится в состоянии разомкнутой цепи, приводит к уменьшению относительного количества карбонатов и, соответственно, изменению соотношения зарядов, используемых на окисление  $\text{Li}_2\text{O}_2$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Мониторинг состава остаточной атмосферы в камере анализа показал, что разложение карбонатов сопровождается выделением  $\text{CO}_2$ ; на начальных этапах заряда детектируется лишь выделение молекулярного кислорода, образующегося при окислении пероксида лития. Предположительно, электрохимическое окисление карбоната лития при заряде литий-кислородной ячейки протекает по

схеме  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - 2e^- \rightarrow 2\text{Li}^+ + \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ , что находит дополнительное, хоть и косвенное, подтверждение в результатах вольтамперометрического исследования электродов, обработанных  $\text{KO}_2$  (рис. 6 а). Молекулярный кислород, выделяющийся при разложении карбоната лития в ходе анодной развертки потенциала, может быть детектирован электрохимически по возникновению максимума катодного тока, относящегося к восстановлению кислорода в электролите, продуваемом аргоном.

## 5. Выводы

1. Разработана методика исследования процессов, происходящих на твердофазных углеродных электродах литий-кислородных ячеек, основанная на *in situ* РФЭС высокого давления и установлены причины деградации углеродных положительных электродов ЛВА. Показано, что на первой стадии электрохимической реакции на поверхности положительного электрода литий-кислородной ячейки образуется супероксид анион-радикал  $\dot{\text{O}}_2^-$ , который в дальнейшем может либо диспропорционировать с образованием пероксида лития, либо вступить в химическую реакцию с углеродом, приводящую к образованию на поверхности углерода эпокси-групп, неорганических или органических карбонатов, которые пассивируют электрод.
2. Впервые показано, что образование карбоната лития является многостадийным процессом, инициируемым супероксид анион-радикалом. Лимитирующей стадией являются перегруппировки кислород-содержащих функциональных групп. Обнаружено, что наличие на углеродной поверхности функциональных групп и сопряженных с ними дефектов приводит к значительному увеличению количества карбоната лития, образующегося в ходе побочной реакции. В связи с этим углеродные материалы с меньшим количеством кислород-содержащих групп и дефектов предпочтительны для использования в ЛВА.
3. Показано, что карбонат и пероксид лития, образовавшиеся в процессе разряда, могут быть окислены при заряде, однако образование и последующее разложение карбоната лития приводит к постепенному необратимому расходованию углеродного материала электрода.
4. Обнаружено, что сольватирующая способность электролита по отношению к продуктам восстановления кислорода оказывает существенное влияние на процессы электрохимического и химического формирования пероксида лития. Увеличение сольватирующей способности растворителя способствует стабилизации супероксид ион-радикала и его превращению в пероксид лития путем электрохимического восстановления, что способствует снижению необратимых потерь емкости в ходе циклов разряда/заряда.

## Список цитируемой литературы

1. Goodenough J.B., Kim Y. *Challenges for Rechargeable Li Batteries* // Chem Mater. – 2010 – Т. 22 (3) – СС. 587 – 603.
2. Semenenko D.A. et al. *Fabrication of microporous cathode materials containing polyaniline–vanadia self-scrolled nanoribbons* // Electrochim Acta. – 2012 – Т. 63 – СС. 329–334.
3. Semenenko D.A. et al. *Growth of thin vanadia nanobelts with improved lithium storage capacity in hydrothermally aged vanadia gels* // CrystEngComm. – 2012 – Т. 14 (5) – СС. 1561 – 1567.
4. Semenenko D.A. et al. *Impedance spectroscopy study of lithium ion diffusion in a new cathode material based on vanadium pentoxide* // Mendeleev Commun. – 2010. Vol. 20, № 1. Pp. 12–143.
5. Semenenko D.A. et al. *LixV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanobelts for high capacity lithium-ion battery cathodes* // Electrochemistry Communications – 2010 – Т. 12 (9) – СС. 1154–1157.
6. Krivchenko V.A. et al. *Carbon nanowalls decorated with silicon for lithium-ion batteries* // Carbon. – 2012 – Т. 50 (3) – СС. 1438–1442.
7. Christensen J. et al. *A Critical Review of Li/Air Batteries* // Journal of The Electrochemical Society. – 2012 – Т. 159 (2) – СС. R1-R30.
8. Freunberger S.A. et al. *Reactions in the Rechargeable Lithium-O<sub>2</sub> Battery with Alkyl Carbonate Electrolytes* // JACS. – 2011 –Т. 133 (20) – СС. 8040–8047.
9. Peng Z. et al. *A Reversible and Higher-Rate Li-O<sub>2</sub> Battery* // Science. – 2012 – Т. 337 (6094) – СС. 563–566.
10. Knop Gericke A. et al. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy for Investigation of Heterogeneous Catalytic Processes* // Advances in catalysis. – 2009 – Т. 52 (4) – СС. 213–272.
11. Dudin P. et al. *Angle-resolved photoemission spectroscopy and imaging with a submicrometre probe at the SPECTROMICROSCOPY-3.2L beamline of Elettra* // Journal of Synchrotron Radiation. – 2010 – Т. 17 (4) – СС. 445–450.
12. Takechi K. et al. *Stability of Solvents against Superoxide Radical Species for the Electrolyte of Lithium-Air Battery* // ECS Electrochemistry Letters – 2012 – Т. 1 (1) – СС. A27–A29.
13. Qiu S.L. et al. *Photoemission studies of the interaction of Li and solid molecular oxygen* // Phys Rev B. – 1989 – Т. 39 (9). P. 6194–6197
14. Peng Z. et al. *Oxygen Reactions in a Non-Aqueous Li<sup>+</sup> Electrolyte* // Angew. Chem Int. Edit. – 2011 – Т. 50 (28) – СС. 6351–6355.
15. Ensling D., Thissen A., Jaegermann W. *On the formation of lithium oxides and carbonates on Li metal electrodes in comparison to LiCoO<sub>2</sub> surface phases investigated by photoelectron spectroscopy* // Applied Surface Science. – 2008 - Т. 255 (5) СС. 2517–2523.

16. Ganguly A. et al. *Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies* // J Phys Chem C. – 2011 – Т. 115 (34) – CC. 17009–17019.
17. Barinov A. et al. *Initial Stages of Oxidation on Graphitic Surfaces: Photoemission Study and Density Functional Theory Calculations* // J Phys Chem C. – 2009 – Т. 113 (21) – CC. 9009–9013.
18. Dedryvère R. et al. *XPS Identification of the Organic and Inorganic Components of the Electrode/Electrolyte Interface Formed on a Metallic Cathode* // Journal of The Electrochemical Society. – 2005 – Т. 152 (4) – CC. A689-A696.
19. Zhuang G., Chen Y., Ross P.N. *The Reaction of Lithium with Dimethyl Carbonate and Diethyl Carbonate in Ultrahigh Vacuum Studied by X-ray Photoemission Spectroscopy* // Langmuir. – 1999 – Т. 15 (4) – CC. 1470–1479.
20. Frimer A.A. *Organic reactions involving the superoxide anion* // The Chemistry of Functional Groups, Peroxides // Wiley & Sons. – 1983 – CC. 429–461.
21. Nakanishi S. et al. *Enhancing Effect of Carbon Surface in the Non-Aqueous Li-O<sub>2</sub> Battery Cathode* // Electrochemistry. – 2012 Т. 80 (10) – CC. 783–786.

#### **Основное содержание работы изложено в работах:**

1. Itkis D.M., **Semenenko D.A.**, Kataev E.Yu., Belova A.I., Neudachina V.S., Sirotina A.P., Hävecker 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 – CC. 4581 – 4998.
2. Aleshin G.Yu., **Semenenko D.A.**, Belova A.I., Zakharchenko T.K., Itkis D.M., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D., *Protected Anodes for Lithium-Air Batteries* // Solid State Ionics. - 2011 – Т. **184** – CC. 62 – 64.
3. **Семененко Д.А.**, Иткис Д.М., Алешин Г.Ю., *Новые материалы для положительных электродов литий-воздушных элементов питания* в сб. трудов международной конференции Rusnanotech. 6 – 8 октября 2009. Москва, Россия CC. 661 – 662.
4. **Semenenko D.A.**, Kulova T.L., Skundin A.M., Itkis D.M., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D., *New Materials for Efficient High-Tech Rechargeable Power Sources* в сб. трудов международной конференции SAMPE EUROPE STUDENTS CONFERENCE. 20 – 25 марта 2009. Paris, France.
5. **Семененко Д.А.**, Иткис Д.М., Козьменкова А.Я., Белова А.И., Захарченко Т.К., Гудилин Е.А., *Разработка электрокаталитических положительных электродов для литий-воздушных источников тока* в сб. трудов конференции **Фундаментальные проблемы преобразования энергии** в



литиевых электрохимических системах. 1 – 6 октября 2012, Краснодар, Россия. С. 63.

6. Семененко Д.А., Иткис Д.М., Козьменкова А.Я., Белова А.И., Захарченко Т.К., Гудилин Е.А., *Новые материалы для электродов литий-воздушных источников тока* в сб. трудов X Международного совещания “Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела” (FPSSI). 14 – 16 июня 2010, Черногловка, Россия.
7. Семененко Д.А., Иткис Д.М., Козьменкова А.Я., Белова А.И., Захарченко Т.К., Гудилин Е.А., *Электрокаталитические материалы для литий-воздушных источников тока* в сб. трудов конференции “Теория и практика современных электрохимических производств”. 10 – 12 ноября 2010, Санкт-Петербург, Россия.
8. Семененко Д.А., Иткис Д.М., Козьменкова А.Я., Белова А.И., Захарченко Т.К., Гудилин Е.А., *Электродные материалы для литий-воздушных аккумуляторов* в сб. трудов международной конференции “Наноструктурные материалы 2010”. 19 – 22 октября 2010, Киев, Украина. С. 838.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен коллективам лаборатории неорганического материаловедения химического факультета МГУ и лаборатории процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН, академику Ю.Д. Третьякову, д.х.н. Т.Л. Куловой, проф. А.М. Скундину, а также своим руководителям д.х.н. Л.В. Яшиной и к.х.н. Д.М. Иткису за мотивацию, воспитание идеологии и культуры научной работы. Искреннюю благодарность автор выражает заведующему лабораторией неорганического материаловедения чл.-корр. РАН Е.А. Гудилину за активную поддержку научного направления, участие в тематических семинарах, обсуждение результатов синхротронных экспериментов и многочисленные советы. Автор отдельно благодарит студентов и аспирантов своей научной группы А. Белову, Т. Захарченко, Э. Катаева и А. Козьменкову за поддержку и помощь в проведении и обсуждении экспериментов.