МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Козьменкова Анна Ярославовна

Положительные электроды литий-кислородных аккумуляторов на основе бинарных соединений титана

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., с.н.с. Иткис Д.М.

Списон	к сок	ращений и условных обозначений	5
Введе	ние		6
Глава	1. Ли	тературный обзор	11
1.1.	Хар	актеристики и особенности функционирования литий-воздушных аккумуляторое	11
1.	1.1.	Сравнительная характеристика литий-воздушных аккумуляторов с апротонным	
элект	роли	том и других вторичных химических источников тока	11
1.	1.2.	Оценка практической удельной энергии литий-воздушных аккумуляторов с	
апрот	гоннь	ым электролитом	15
1.	1.3.	Механизмы восстановления кислорода на положительном электроде литий-	
возду	ино	го аккумулятора с апротонным электролитом	17
1.2.	Про	облемы разработки литий-воздушных аккумуляторов с апротонным электролитом	1 19
1.	2.1.	Химическая неустойчивость электролита	22
1.	2.2.	Химическая неустойчивость материала положительного электрода	26
1.	2.3.	Пассивация поверхности электрода непроводящим твердофазным продуктом	
Li ₂ O ₂			28
1.	2.4.	Кинетические ограничения реакций восстановления и выделения кислорода	32
1.3.	Ma	гериалы положительного электрода	35
1.4.	Сво	йства бинарных соединений переходных металлов IV – VI групп	40
1.4	4.1.	Электропроводность бинарных соединений переходных металлов IV – VI групп	40
1.4	4.2.	Природа химических связей и зонная структура бинарных соединений переходн	ых
метал	ллов]	IV – VI групп	43
1.4	4.3.	Реакционная способность бинарных соединений переходных металлов IV – VI	
групп	I		49
	Полу	чение атомарно-чистых поверхностей	50
	Mexa	низмы окисления	51
	Полу	чение углеродных покрытий	54
1.5.	Зак	лючение	56
Глава	2. Me	тодики, использованные в работе	58
2.1	Изт	отовление положительных электродов	58
2.	1.1	Изготовление дисковых электродов	58
2.	1.2.	Изготовление электродов из порошка ТіС	58
2.	1.3.	Изготовление электродов из пористого золота	59
2.2.	Под	цготовка поверхностей монокристаллов TiC для модельных экспериментов	59

2.5 Me	годы исследования, используемые в работе ϵ	51
2.3.1.	Сборка ячеек и электрохимические измерения	51
Ячей	ки с дисковыми электродами	51
Ячей	ки для in situ РФЭС анализа	52
Ячей	ки для исследования морфологии продукта	54
2.3.2	Методы определения морфологии поверхности и состава положительных	
электродо	в6	4
2.3.3	Рентгеновские фотоэмиссионные исследования ϵ	55
2.3.4	Спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (57
2.3.5	Дифракция медленных электронов ϵ	57
2.3.6	Расчет величины поверхностного сдвига остовного уровня (ПСОУ)	58
Глава З. Ис	следование электрохимического поведения бинарных соединений титана в	
качестве поло	жительных электродов модельных литий-кислородных ячеек б	i 9
3.1. Эле	жтрохимическая стабильность бинарных соединений титана б	59
3.2. Эле	ктрохимическое восстановление кислорода на поверхности бинарных соединений	
титана		73
Глава 4. Ре	акционная способность карбида титана по отношению к продуктам и	
интермедиата	м разряда ЛРА	
F H	м разряда лва	7
4.1. Pea	м разряда лья	77 77
4.1. Pea 4.1.1.	м разряда лың кционная способность атомарно-чистой поверхности кристаллов TiC	77
4.1. Реа 4.1.1. и TiC (755)	м разряда лың	77 77 77
4.1. Реа 4.1.1. и ТіС (755) 4.1.2.	м разряда лың	77 77 77 77
4.1. Pea 4.1.1. и TiC (755) 4.1.2. 4.1.3.	м разряда лың	77 77 1 77 1 77 1
4.1. Pea 4.1.1. и TiC (755) 4.1.2. 4.1.3. 4.2. Низ	м разряда лың	77 77 1 77 91
4.1. Реа 4.1.1. и ТіС (755) 4.1.2. 4.1.3. 4.2. Низ окисленной	м разряда лых	77 77 1 77 91 91 97
4.1. Реа 4.1.1. и ТіС (755) 4.1.2. 4.1.3. 4.2. Ни: окисленной 4.3. Реа	м разряда лок	77 77 77 91 91 97
4.1. Реа 4.1.1. и ТіС (755) 4.1.2. 4.1.3. 4.2. Ни: окисленной 4.3. Реа 4.4. Сос	м разряда лия кционная способность атомарно-чистой поверхности кристаллов TiC	 77 77 77 77 91 91 93 91 91 95
4.1. Реа 4.1.1. и ТіС (755) 4.1.2. 4.1.3. 4.2. Ни: окисленной 4.3. Реа 4.4. Сос 4.4.1.	м разряда люк	 77 77 77 91 97 99 91 15 15
 4.1. Реа 4.1.1. и ТіС (755) 4.1.2. 4.1.3. 4.2. Низ окисленной з 4.3. Реа 4.4. Сос 4.4.1. 4.4.2. 	м разряда лвя	 77 77 77 77 91 97 91 <
 4.1. Реа 4.1.1. и ТіС (755) 4.1.2. 4.1.3. 4.2. Низ окисленной з 4.3. Реа 4.4. Сос 4.4.1. 4.4.2. 4.5. Вы 	м разряда люх	77 77 97 97 97 97 97 99 91 99 91 95 95
 4.1. Реа 4.1.1. и ТіС (755) 4.1.2. 4.1.3. 4.2. Низ окисленной 4.3. Реа 4.4. Сос 4.4.1. 4.4.2. 4.5. Вы поверхности 	 м разряда лих кционная способность атомарно-чистой поверхности кристаллов TiC	77 77 77 91 97 91 97 91 95 95 95
 4.1. Реа 4.1.1. и ТіС (755) 4.1.2. 4.1.3. 4.2. Низ окисленной 4.3. Реа 4.4. Сос 4.4.1. 4.4.2. 4.5. Вы поверхности 4.6. Мо 	 м разряда лия	77 77 97 91 97 99 91 95 95 95
4.1. Pea 4.1.1. и TiC (755) 4.1.2. 4.1.3. 4.2. Ни: окисленной 4.3. 4.4. Сос 4.4.1. 4.4.2. 4.5. Вы поверхности 4.6. 4.6. Мо	 м разряда лых кционная способность атомарно-чистой поверхности кристаллов TiC	77 77 77 77 77 77 77 77 97 97 97 97 97 9

Глава 🗄	5. Влияние состава электролита на электрохимические параметры м	юдельных литий-
кислород	ных ячеек	
5.1.	Особенности пассивации поверхности положительного электрода	
5.2.	Особенности морфологии продукта восстановления кислорода	
Вывод	Ы	
Благод	царности	
Списон	с цитируемой литературы	

Список сокращений и условных обозначений

- БТСРСП ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения
- ГЦК гранецентрированная кубическая (решетка)
- ДМА N, N-диметилацетамид
- ДМСО диметилсульфоксид
- ДМЭ 1,2-диметоксиэтан; дифракция медленных электронов
- ИЖ ионная жидкость
- КР комбинационное рассеяние
- м.д. миллионные доли
- ПЗС прибор с зарядовой связью
- ПСОУ поверхностный сдвиг остовного уровня
- РВК реакция восстановления кислорода
- РФА рентгенофазовый анализ
- РФЭС рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- РЭМ растровая электронная микроскопия; растровый электронный микроскоп
- СВВ сверхвысокий вакуум
- СВЭ стандартный водородный электрод
- СУ стеклоуглерод
- СХПЭОЭ спектроскопия характеристических потерь энергии отраженных электронов
- ТФП теория функционала плотности
- ТЭГДМЭ тетраэтиленгликоль диметиловый эфир
- УЗ ультразвук / ультразвуковой
- УФ ультрафиолетовый
- ХИТ химический источник тока
- ЦВА циклическая вольтамперометрия
- EMI TFSI бис-трифторметилсульфонилимид 1-этил-3-метилимидазолия
- Fc ферроцен
- LiTFSI бис-трифторметилсульфонилимид лития
- Рс фталоцианин
- ТВАСІО₄ перхлорат тетрабутиламмония

Введение

В настоящее время в области производства электрической энергии все большее внимание уделяется использованию возобновляемых источников энергии, так называемой «зеленой» энергии, что связано с ограниченными ресурсами ископаемого топлива (уголь, нефть, природный газ) и растущим уровнем загрязнения окружающей среды [1]. По этой же причине актуальным вопросом является развитие направления электрификации транспортных средств.

Однако, для эффективного использования энергии солнечных, ветровых или волновых электростанций, которое осложняется из-за провалов ее генерации, появляется необходимость в высокоемких и энергоэффективных устройствах накопления и хранения электроэнергии. Их роль состоит в том, чтобы сгладить подачу энергии через элекрические сети, запасая ее в периоды низкого потребления и высвобождая при пиковой нагрузке. Для данного применения большой интерес представляют перезаряжаемые химические источники тока (ХИТ), среди которых наилучшими удельными характеристиками на настоящий момент обладают литий-ионные аккумуляторы. При использовании таких аккумуляторов удалось достичь значения удельной энергии 240 – 250 Вт•ч/кг [2]. Однако этот показатель необходимо повысить, в частности, для увеличения пробега полностью электрифицированного автомобиля, который пока уступает значению, обеспечиваемому двигателем внутреннего сгорания, продолжаются исследования новых электрохимических систем. В связи с этим разработка литий-воздушных аккумуляторов (ЛВА) с апротонным электролитом является задачей, представляющей большой практический интерес благодаря потенциальной возможности достижения высоких значений удельной энергии, составляющих 0.7 – 1 кВт•ч/кг [3,4]. Данные значения в 3 – 5 раз превышают показатели, получаемые при использовании передовых литий-ионных аккумуляторов, а также оказываются выше достигаемых или рассчитанных значений для таких систем, как металл-воздушные (металл = Zn, Al, Mg, Li в водной среде) и литий-серные ХИТ. Столь высокие значения удельной энергии являются результатом того, что активные компоненты литий-воздушной системы – литий и кислород – обладают малой атомной и молекулярной массой соответственно, благодаря чему становится возможным достижение высокой удельной емкости. Кроме того, сравнительно высокий окислительно-восстановительный потенциал кислорода и самый отрицательный стандартный электродный потенциал лития вместе обеспечивают большое рабочее напряжение аккумулятора.

Однако, наряду со столь привлекательными возможностями ЛВА существует и ряд серьезных проблем, связанных с функционированием как отрицательного, так и положительного электродов. Протекание реакции электрохимического восстановления кислорода не только характеризуется

низкой скоростью стадии переноса электрона и диффузионными ограничениями по кислороду, но и приводит к образованию непроводящего твердофазного продукта, пассивирующего поверхность положительного электрода, что также сопровождается окислением компонентов электролита и материала электрода надпероксид-анионами, образующимися на первой стадии реакции. При этом в качестве положительного электрода чаще всего используют различные углеродные материалы, которые, как оказалось, являются химически нестабильными в условиях функционирования электрода ЛВА.

Данная работа посвящена исследованию альтернативных электродных материалов на предмет выявления их реакционной способности по отношению к продуктам и интермедиатам восстановления кислорода. К сожалению, на сегодня из исследованных в качестве положительного электрода ЛВА материалов лишь благородные металлы и их соединения (Au, Pt, RuO₂) [5,6] проявляют достаточную химическую и электрохимическую стабильность в условиях работы воздушного электрода. Однако, такое решение не применимо для практической разработки аккумуляторов, т.к. приводит к существенному ухудшению удельных характеристик из-за высокой плотности данных металлов и к заметному повышению стоимости конечного продукта. В качестве электродных материалов могут использоваться также и реакционноспособные вещества, но защищенные тонким сплошным слоем инертного материала, предотвращающего протекание побочных реакций, но не блокирующего при этом перенос электронов через границу электрод/электролит. В этой связи особое внимание привлекают соединения, на поверхности которых возможно контролируемое образование (в результате окисления) и самовозобновление оксидного слоя с вышеупомянутыми свойствами. В качестве электродных материалов могут выступать бинарные соединения переходных металлов (карбиды, нитриды, оксиды, бориды), характеризующиеся высокой электропроводностью и широкой доступностью.

С учетом вышесказанного, подбор и исследование реакционной способности проводящих бинарных соединений переходных металлов для создания электрохимически и химически стабильных материалов положительного электрода ЛВА, обеспечивающего достаточно высокую скорость восстановления кислорода, представляет собой <u>актуальную проблему</u> химии твёрдого тела и электрохимии.

Принимая во внимание, что среди данных материалов соединения титана обладают наиболее низкой плотностью, <u>целью</u> настоящей работы является установление закономерностей в изменении реакционной способности бинарных соединений титана в зависимости от состава поверхности по отношению к продуктам и интермедиатам электрохимического восстановления кислорода в апротонных электролитах в присутствии ионов лития.

Для достижения поставленной цели в работе решаются следующие задачи:

- 1. Исследование электрохимической устойчивости карбида, нитрида, монооксида и диборида титана и процесса электрохимического восстановления кислорода на поверхности электродов, изготовленных из этих материалов.
- 2. Получение защитных оксидных покрытий на поверхности карбида титана. Определение оптимального состава и толщины оксидного слоя, при котором карбид титана оказывается стабильным к продукту и интермедиату электрохимического восстановления кислорода.
- 3. Анализ влияния сольватирующей способности растворителя электролита по отношению к ионам лития на скорость и степень пассивации поверхностей электродов, изготовленных из карбида и нитрида титана, продуктами побочных реакций. Исследование влияния материала положительного электрода на морфологические особенности осадков продуктов разряда.

В качестве <u>объектов исследования</u> в работе выступают монокристаллы TiC с поверхностями (755) и (111), атомарно-чистыми и окисленными при различных условиях для проведения модельных химических экспериментов; полированные дисковые электроды, полученные из компактной керамики состава TiC, TiN, TiO и TiB₂, исследуемые в модельных литий-кислородных ячейках с жидким электролитом; электроды из пористого золота, углеродной бумаги и нанопорошка TiC, использованные для проведения экспериментов по анализу морфологии осадков продукта разряда литий-кислородных ячеек. Последние также изготавливали для *in situ* исследования изменения состава поверхности карбида титана при гальваностатическом разряде.

Характеристику электродных материалов, а также исследование протекающих процессов в модельных электрохимических и химических системах проводили с использованием комплекса современных <u>методов</u>: циклической вольтамперометрии (ЦВА), хронопотенциометрии, растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, в том числе РФЭС высокого давления до 0.1 мбар), метода ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (БТСРСП), дифракции медленных электронов (ДМЭ).

<u>Научная новизна</u> данной работы сформулирована в следующих положениях, которые выносятся на защиту

- 1. Установлен характер электрохимических процессов, протекающих на поверхности ряда проводящих бинарных соединений титана в апротонных литий-содержащих электролитах, насыщенных кислородом.
- 2. Выявлены особенности формирования пассивирующего слоя на поверхности карбида титана в условиях функционирования литий-кислородной ячейки.
- Продемонстрировано влияние состава и толщины пассивирующего слоя на стабильность поверхности TiC к продукту и интермедиату электрохимического восстановления кислорода.

4. Найдено, что использование электролитов с высокой сольватирующей способностью по отношению к Li⁺ способствует замедлению пассивации поверхности электрода.

<u>Достоверность и обоснованность</u> результатов определяется использованием комплекса современных экспериментальных методов мирового уровня, 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:

- 1. Разработан ряд модельных систем для оценки реакционной способности электродных материалов различной степени приближения к реальным условиям.
- 2. Оценена эффективная толщина защитного слоя, предотвращающего протекание побочных реакций и обеспечивающего достаточную плотность тока. Она составляет около 4 нм.
- Показана возможность изготовления стабильного положительного электрода для литийвоздушного аккумулятора путем создания защитного пассивирующего слоя на поверхности материала электрода.
- 4. Показано, что использование электролита на основе растворителя с высокой сольватирующей способностью по отношению к ионам лития позволяет повысить стабильность электрода.

<u>Личный вклад автора</u>

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 и публикации

Материалы диссертации опубликованы в 8 работах, в том числе в 3 статьях в зарубежных научных журналах и в 5 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Результаты работы представлены на международных конференциях XII International Conference on Nanostructured Materials NANO 2014 (Москва, Россия, 2014), NAPXPS2014 "Surface chemistry and Near-Ambient Pressure Photoemission: new tools and new paradigms" (Париж, Франция, 2014), BESSY II Foresight Workshop on Energy Materials Research (Берлин, Германия, 2016), XIV Международной конференции "Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах" (Суздаль, Россия, 2016), Международной научной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы современной электрохимии и электрохимического материаловедения» (Суздаль, Россия, 2016).

По результатам исследований опубликованы 3 статьи в рецензируемых научных журналах:

- Zakharchenko T.K., <u>Kozmenkova A.Y.</u>, 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. P. 758-762. IF₂₀₁₇ 2.97
- <u>Kozmenkova A.Y.</u>, Kataev E.Y., Belova A.I., Amati M., Gregoratti L., Velasco-Velez J., Knop-Gericke A., Senkovskiy B., Vyalikh D.V., Itkis D.M., Shao-Horn Y., Yashina L.V. Tuning surface chemistry of TiC electrodes for lithium-air batteries // Chemistry of Materials. 2016. V. 28. N 22. P. 8248-8255. IF₂₀₁₇ 9.89
- Kataev E.Y., Usachov D.Y., Frolov A.S., Rulev A.A., Volykhov A.A., <u>Kozmenkova A.Y.</u>, Krivenkov M., Marchenko D., Varykhalov A., Kuznetsov M.V., Vyalikh D., Yashina L.V. Native and graphene-coated flat and stepped surfaces of TiC // Carbon. – 2018. – V. 132. – P. 656-666. IF₂₀₁₇ 7.082

IF₂₀₁₇ – импакт фактор журнала за 2017 год по версии WoS.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Характеристики и особенности функционирования литий-воздушных аккумуляторов

1.1.1. Сравнительная характеристика литий-воздушных аккумуляторов с апротонным электролитом и других вторичных химических источников тока

Среди вторичных химических источников тока (ХИТ) в настоящее время доминирующие позиции занимают литий-ионные аккумуляторы, впервые получившие свое коммерческое применение в 1991 году (Sony). Они сыграли важную роль в развитии направления портативного накопления и хранения энергии для питания различного рода переносных электронных устройств. Постепенное исследование новых электродных материалов, переход к их использованию в наноструктурированной форме, а также оптимизация дизайна и технологии сборки литий-ионных аккумуляторов позволили повысить их удельные энергетические характеристики примерно в 3 раза [7]. Это, в свою очередь, привело к расширению областей их использования, включающих в себя разработку электромобилей (GM Volt и Nissan Leaf с пробегом до 50-100 миль), оптимизацию функционирования электрических сетей (сглаживание подачи электроэнергии), накопление и хранение электроэнергии, вырабатываемой возобновляемыми источниками (солнечные панели, ветрогенераторы) [1,7-9]. Однако, получаемые на настоящий момент значения удельной энергии литий-ионных аккумуляторов (100 – 250 Вт•ч/кг) [1,7,8] не достаточны для питания полностью электрифицированного автомобиля с пробегом 400 миль (который обычно обеспечивается двигателем внутреннего сгорания) между зарядами аккумулятора [1,10]. Наблюдаемый предел емкости определяется особенностями интеркаляционной реакции, лежащей В основе функционирования литий-ионных аккумуляторов. В ходе этой реакции кристаллическая структура материала положительного электрода должна оставаться практически неизменной при внедрении и извлечении ионов лития (разряде и заряде аккумулятора) для обеспечения обратимости процесса. Это, безусловно, накладывает ограничения на максимально возможную величину запасаемой энергии. И хотя продолжаются исследования, направленные на изучение материалов, в которых возможен обратимый двухэлектронный переход ($V^{5+} - V^{3+}$, Ni⁴⁺ - Ni²⁺), а, следовательно, потенциально обладающих большей емкостью [11], для достижения 3-5-кратного увеличения уже полученных значений удельной энергии, необходимого для реализации идеи полной электрификации транспорта [1], требуется замена интеркаляционного процесса на конверсионный. В последнем кристаллическая структура не сохраняется, а осуществляется разрушение одних связей и образование других. Два типа систем, работающих по такому принципу и привлекающих

повышенный интерес на протяжении около 40 лет, включают в себя металл-воздушные [12] и металл-серные химические источники тока [13].

Среди наиболее изученных металл-воздушных электрохимических систем можно выделить Zn-O₂, Al-O₂, Mg-O₂ и Li-O₂, на положительном электроде каждой из которых при разряде протекает реакция восстановления кислорода (PBK), а на отрицательном – окисление соответствующего металла. Металл-воздушные аккумуляторы на протяжении многих лет [12] привлекали большой интерес исследователей благодаря их высоким теоретическим значениям удельной емкости и удельной энергии (таблица 1). Причина таких высоких значений состоит в том, что активный компонент положительного электрода – кислород воздуха – не хранится в пределах ячейки, а поступает из окружающей среды, таким образом, значительно уменьшая массу аккумулятора.

Обычно металл-воздушные аккумуляторы подразделяют на две группы в зависимости от природы используемого в них электролита: водные (преимущественно щелочные) и неводные с применением апротонных органических растворителей. Общие реакции для этих типов систем могут быть записаны следующим образом:

 $4 M + n O_2 + 2n H_2O \rightarrow 4 M(OH)_n$ для водных систем (M = Zn, Al, Mg, Li),

 $2 M + O_2 \rightarrow M_2O_2$ для систем с апротонным растворителем (M = Li).

Практические удельные энергии водных систем, включающих в себя Zn-O₂, Al-O₂ и Mg-O₂, обычно оказываются существенно меньше по сравнению с теоретическими из-за низких значений рабочего напряжения (таблица 1), не превышающих 1.5 В [12,14] в результате высокой поляризации как положительного, так и отрицательного электрода.

Таблица 1. Сравнение теоретических удельных характеристик металл-воздушных ХИТ [12,14,15].

Металл-воздушная система	Теоретическая удельная емкость ^а , мАч/г	Теоретическое напряжение, В	Теоретическая удельная энергия, Втч/кг	Практическое напряжение, В	Удельная энергия с учетом практического напряжения, Втч/кг
$2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO$	820	1.65	1353	1.10	902
$4 \text{ Al} + 3 \text{ O}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$ $\rightarrow 4 \text{ Al}(\text{OH})_3$	1489	2.71	4035	1.30	1936
$2 \operatorname{Mg} + \operatorname{O}_2 + 2 \operatorname{H}_2\operatorname{O}$ $\rightarrow 2 \operatorname{Mg}(\operatorname{OH})_2$	1267	3.09	3915	1.30	1647
$4 Li + O_2 + 2 H_2O$	1681	3.45	5799	3.00	5043

→ 4 LiOH					
$2 \operatorname{Li} + \operatorname{O}_2 \twoheadrightarrow \operatorname{Li}_2\operatorname{O}_2$	3861	2.96	11429	2.80	10811

^а Теоретическая удельная емкость рассчитана с учетом всех реагентов, кроме О₂.

Замена цинкового, алюминиевого или магниевого электрода на литиевый, характеризующийся более отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом при малой молярной массе Li (в 3.5 – 9 раз меньше молярной массы рассмотренных металлов), позволяет значительно повысить удельную энергию аккумулятора (таблица 1). Однако, именно крайне отрицательный потенциал пары Li⁺/Li является причиной бурной реакции металлического лития с водой, небезопасным сопровождающейся выделением газообразного водорода, что лелает функционирование литиевого электрода непосредственно в водной среде. В результате для дальнейшего развития водной литий-воздушной системы были предприняты попытки создания защищенного литиевого электрода [16,17] путем использования литий-проводящей керамической мембраны, отделяющей пространство отрицательного электрода с неводным электролитом от пространства положительного электрода с водным электролитом (гибридные системы). Такие мембраны должны обладать достаточно высокой проводимостью по ионам лития и пренебрежимо малой электронной проводимостью, быть стабильными в водных средах (кислых или щелочных), с одной стороны, и по отношению к органическим растворителям, с другой, а также обладать высокой плотностью (незначительной пористостью), чтобы избежать проникновение электролита из одной части ячейки в другую, и механической прочностью. В качестве литий-проводящих мембран, в наибольшей степени удовлетворяющих данным требованиям, обычно используют твердые стекло-керамические пластины с кристаллической структурой типа NaSICON (Li_{1+x+v}(M, Al, $Ga_{x}(Ge_{1-q}Ti_{q})_{2-x}Si_{y}P_{3-y}O_{12}$, где M = Ln, $0 < x \le 1$, $0 < y \le 1$, $0 < q \le 1$), гранат ($Li_{x}B_{3}C_{2}O_{12}$, где B = La, C = Zr, Nb, Ta), перовскит (Li_{3x}La_{2/3-x 1/3-2x}TiO₃, где 0<x<0.16) [18].

К сожалению, данный подход приводит к дополнительному увеличению массы и общего сопротивления литий-воздушных аккумуляторов, а также усложнению дизайна и технологии сборки. Напротив, концепция использования неводного электролита, которая впервые была предложена в 1996 году в работе Abraham et al. [19], позволила в значительной степени повысить коррозионную устойчивость литиевого электрода. Более того, литий-воздушный ХИТ с апротонным электролитом характеризуется большей по сравнению с водной литий-воздушной системой (а значит и другими металл-воздушными элементами) теоретической удельной емкостью, так как для последней в расчет включена вода как один из реагентов, и, как следствие, более высокой теоретической удельной энергией (таблица 1). Замена водного электролита

органическим также приводит к изменению пути протекания реакции электрохимического окисления лития кислородом и образованию Li₂O₂ вместо LiOH. В то время как в водных системах при восстановлении кислорода связь O-O разрывается, в неводном электролите процесс идет без разрыва этой связи, что способствует повышению возможности повторного заряда аккумулятора. Данные преимущества апротонных литий-воздушных XИТ выделяют их среди остальных металлвоздушных систем, привлекая особое внимание исследователей к данной области.

Другим типом систем, функционирование которых основано на протекании конверсионной реакции, являются металл-серные ХИТ, в частности литий-серные аккумуляторы, на отрицательном электроде которых осуществляется окисление металлического лития, а на положительном – восстановление серы до сульфида лития:

 $2 \operatorname{Li} + S \rightarrow \operatorname{Li}_2 S.$

В отличие от металл-воздушных источников тока в литий-серном аккумуляторе активный материал положительного электрода (сера) хранится в пределах ячейки, что должно приводить к априори меньшим значениям удельной емкости и энергии по сравнению с литий-воздушным элементом. Однако, так как в процессе разряда масса литий-воздушного аккумулятора увеличивается ввиду образования твердого продукта Li₂O₂, то более корректно проводить сравнение удельных характеристик этих двух систем, учитывая массу кислорода в случае Li-O₂. Как показано в таблице 2, при практически одинаковых значениях теоретической удельной емкости, литий-серная система характеризуется меньшей (примерно в 1.3 раза) удельной энергией из-за более низкого рабочего напряжения ячейки [20].

Таблица 2. Сравнение теоретических удельных характеристик неводной Li-O₂ и Li-S систем [20].

Система	Теоретическая удельная емкость, мАч/г	Практическое напряжение, В	Теоретическая удельная энергия, Втч/кг
$2 \operatorname{Li} + \operatorname{O}_2 \twoheadrightarrow \operatorname{Li}_2\operatorname{O}_2$	1169	2.80	3273
$2 \operatorname{Li} + S \rightarrow \operatorname{Li}_2 S$	1167	2.20	2567

Таким образом, благодаря наиболее высокому значению теоретической удельной энергии апротонная литий-воздушная система занимает особое место среди вышерассмотренных ХИТ и исследуется особенно активно.

1.1.2. Оценка практической удельной энергии литий-воздушных аккумуляторов с апротонным электролитом

На пути к практической реализации литий-воздушных аккумуляторов необходима оценка их удельной энергии из расчета на массу не только активных компонентов положительного и отрицательного электрода, но и других составляющих ячейки. При этом также необходимо учитывать использование избытка активных материалов для компенсации их потерь при неэффективном циклировании. Включение в расчет дополнительных компонентов неизбежно приводит к уменьшению практической удельной энергии по сравнению с теоретической.

Оценка практической удельной энергии для литий-воздушной ячейки [3] была проведена на основе модели, включающей в себя литиевый отрицательный электрод, пористый углеродный материал положительного электрода с объемной долей пор 70%, через которые осуществляется транспорт кислорода из окружающей среды и в которых накапливается продукт Li_2O_2 по мере разряда ячейки, электролит и сепаратор, отделяющий электродные пространства, а также металлические токоотводы для электродов (Al и Cu) (рисунок 1). В отрицательном электроде учитывали 20% избыток лития по сравнению со стехиометрическим количеством, необходимый для компенсации протекающих побочных реакций с электролитом. Было принято, что образующийся в порах положительного электрода продукт занимает 65% от общего объема электрода в рязряженном состоянии ячейки. Вклад корпуса учитывали путем умножения массы ячейки без корпуса на коэффициент 1.8. Определенное, исходя из данной модели, значение удельной энергии составляет более 1000 Втч/кг аккумулятора в разряженном состоянии, когда его масса максимальна, что в 4-5 раз превышает получаемые величины для передовых литий-ионных аккумуляторов.

Дополнительными факторами, ограничивающими удельную энергию литий-воздушных аккумуляторов, являются малая растворимость и медленная диффузия кислорода в электролите (таблица 3). Данные параметры определяются свойствами электролита, такими как коэффициент Бунзена (объем газа, растворенного в единице объема жидкости при данной температуре и давлении газа, равном 1 атм) и вязкость, а также парциальным давлением кислорода над электролитом. Наибольшее влияние на получаемую емкость эти параметры оказывают при высоких токах разряда (≥ 0.5 мА/см²), когда скорость восстановления кислорода велика и новые молекулы не успевают продиффундировать к месту протекания реакции [4,21]. Медленная диффузия кислорода определяет толщину слоя положительного электрода, в котором поры эффективно заполняются продуктом разряда. Таким образом, процентное содержание полностью заполненных пор уменьшается с ростом толщины положительного электрода.



Рисунок 1. Схема литий-воздушного аккумулятора.

Таблица 3. Значения растворимости и коэффициента диффузии кислорода в электролитах, используемых в литий-кислородных ячейках [22,23].

Растворитель	Растворимость кислорода, мМ	Коэффициент диффузии кислорода, см ² /с
ДМЭ	9.57	1.22•10 ⁻⁵
ТЭГДМЭ	4.43	2.17•10 ⁻⁶
ДМСО	2.1	1.67•10 ⁻⁵
ацетонитрил	8.1	$4.64 \bullet 10^{-6}$

Результаты расчетов [4], проведенных в рамках модели, учитывающей диффузионные ограничения по кислороду, оказались менее оптимистичными по сравнению с оценкой [3], основанной на предположении о практически полном равномерном заполнении всех пор материала. Для ДМЭ, обладающего максимальной растворимостью и подвижностью кислорода среди рассматриваемых растворителей, удельная энергия ячейки при токе разряда 1 мА/см² оказывается ниже 700 Втч/кг при давлении кислорода 1 атм. При этом снижение парциального давления кислорода до 0.21 атм. приводит к снижению удельной энергии до 300 Втч/кг.

Уменьшение плотности разрядного тока может существенно улучшить энергетические характеристики литий-кислородной ячейки. В рамках модели, учитывающей диффузионные ограничения по кислороду, для случая ДМЭ было показано, что значение удельной энергии 1000 Втч/кг может быть достигнуто при плотностях тока < 0.5 мА/см², что делает использование литий-

кислородных аккумуляторов в качестве высокоемких и при этом низкомощных систем хранения энергии предпочтительным. В то же время гибридные системы, объединяющие литийкислородные ячейки с литий-ионными и суперконденсаторами, могут обеспечить работу более высокомощных устройств.

1.1.3. Механизмы восстановления кислорода на положительном электроде литийвоздушного аккумулятора с апротонным электролитом

Теоретические оценки удельной энергии прототипов литий-воздушных аккумуляторов позволяют определить верхнюю границу практически достижимых параметров источника тока, исходя из основных термодинамических характеристик потенциалобразующей реакции. Однако, при работе реальной системы важную роль играют условия протекания данной реакции, которые могут оказывать влияние на ее механизм, кинетические параметры, химические и физические свойства продуктов и интермедиатов и, как следствие, выходные характеристики аккумулятора.

Ключевой процесс, который определяет работу литий-воздушных аккумуляторов – это электрохимическое востановление кислорода в апротонной среде. Согласно множеству эксперимнтальных полученных преимущественно данных, на углеродных материалах положительного электрода [23-36], а также ряду теоретических исследований [37-40], в данной системе восстановление кислорода протекает по сложному механизму, включающему несколько электрохимических и химических стадий, в которых задействованы как растворенные, так и адсорбированные частицы (рисунок 2).



Рисунок 2. Схема возможных механизмов реакции восстановления кислорода на положительном электроде литийвоздушного аккумулятора с апротонным электролитом [40].

Первая стадия является электрохимической и заключается в переносе электрона на молекулу кислорода с образованием надпероксид-аниона [41,42]:

$$O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-$$
.

Причем было показано [36], что по крайней мере для некоторых растворителей (например, ДМСО) на скорость данной реакции не влияет концентрация ионов лития в электролите и пассивация поверхности электрода. Это подтверждает, что Li⁺ не участвуют в данной реакции, а перенос электрона является внешнесферным, не предполагающим предварительную адсорбцию молекулы кислорода на поверхности электрода.

Протекание второй стадии реакции может осуществляться по двум различным механизмам:

1a) $O_2^- + e^- \rightleftharpoons O_2^{2-}, O_2^{2-} + 2 Li^+ \rightleftarrows Li_2O_2;$

16)
$$O_2^- + Li^+ \rightleftharpoons Li^+ O_2^-, Li^+ O_2^- + Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li_2O_2;$$

2) $O_2^- + Li^+ \rightleftharpoons Li^+ \cdot O_2^-$, 2 $Li^+ \cdot O_2^- \rightleftarrows Li_2O_2 + O_2$.

Согласно первому механизму, происходит дополнительный перенос электрона на надпероксидную частицу с формированием Li_2O_2 на поверхности положительного электрода. При этом существует возможность присоединения ионов лития либо к пероксид-аниону после переноса второго электрона (механизм 1а), либо к надпероксид-аниону до протекания электрохимической реакции (механизм 1б). Однако, в соответствии с проведенными молекулярно-динамическими расчетами [40], значение отрицательного заряда поверхности при рабочем потенциале электрода оказывается достаточно высоким, чтобы эффективно выталкивать О2- из приэлектродного слоя. В результате оказывается маловероятным не только процесс адсорбции O_2^- на поверхности элекрода с непосредственным переносом на него электрона, но и приближение О2- к поверхности на расстояние, достаточное для туннелирования электрона, что делает механизм 1a неправдоподобным.

Напротив, ассоциация надпероксид-аниона с катионом лития (механизм 1б), подтверждаемая рядом авторов [23,24,33,36,43], снижает отталкивающее воздействие на $Li^+ O_2^-$ со стороны электрода, что позволяет частице приблизиться к поверхности настолько, чтобы оказалось возможным туннелирование второго электрона [40]. Тем не менее, по теоретическим оценкам, высокополярный $Li^+ O_2^-$ также отталкивается от поверхности электрода, поэтому процесс адсорбции частицы с непосредственным переносом на нее электрона остается маловероятным. Однако, наличие экспериментальных данных [36], подтверждающих зависимость скорости переноса второго электрона от степени пассивации поверхности электрода, указывает на возможность адсорбции $Li^+ O_2^-$ на поверхности электрода. Кроме того, наличие адсорбированных на поверхности надпероксидных частиц было подтверждено при помощи ряда аналитических методов: спектроскопия КР [32,43,44], БТСРСП [45], РФЭС [30]. Расхождение теоретических и экспериментальных результатов, вероятно, связано с тем, что в теоретических расчетах не

учитывались химические свойства поверхности материала электрода, которые наряду с кулоновским отталкиванием влияют на адсорбцию надпероксидных частиц [46,47].

Во втором механизме образование ассоциатов $Li^+ \cdot O_2^-$ сопровождается реакцией их химического диспропорционирования до Li_2O_2 с выделением кислорода. При этом диспропорционирование может осуществляться как у поверхности электрода [29,32,34], так и в объеме электролита [28,33].

Таким образом, восстановление кислорода в апротонной среде может протекать различными способами, однако преимущественное осуществление того или иного механизма определяется рядом факторов, таких как сольватирующая способность электролита по отношению к Li⁺ и O₂⁻ [24,33,35], адсорбционные свойства материала положительного электрода [36,46,47], ток и потенциал разряда [33,48,49]. Так, высокая сольватирубщая способность электрода [36,46,47], ток и потенциал разряда [33,48,49]. Так, высокая сольватирубщая способность электрода [36,46,47], ток и потенциал разряда [33,48,49]. Так, высокая сольватирубщая способность электрода [аб,46,47], ток и потенциал разряда [33,48,49]. Так, высокая сольватирубщая способность электролита, преобладающая над адсорбционными свойствами материала положительного элекрода, способствует стабилизации Li⁺·O₂⁻. В результате он успевает диффундировать от поверхности электрода вглубь электролита, благодяря чему поверхность электрода дольше остается активной и повышается вероятность образования крупных агрегатов Li₂O₂ в растворе в результате диспропорционирования. Также протеканию данного процесса способствует низкая плотноть тока разряда и малые перенапряжения. В противном случае Li₂O₂ преимущественно формируется в виде пленки на поверхности по механизму 16 или 2, быстро пассивируя электрод. Различия в морфологии продукта разряда и скорости пассивации поверхности электрода продуктом, в свою очередь, отражаются на выходных характеристиках аккумулятора.

Также стоит отметить, что ввиду высокой реакционной способности продукта восстановления кислорода (Li_2O_2) и в особенности интермедиата ($Li^+ \cdot O_2^-$), помимо основной реакции, в данной системе протекают побочные реакции с материалом электрода [26,30,36,50], компонентами электролита [51-56] и возможными примесями в нем. Это также оказывает влияние на эффективность работы аккумулятора.

1.2. Проблемы разработки литий-воздушных аккумуляторов с апротонным электролитом

Как было отмечено выше, рабочие характеристики литий-воздушных аккумуляторов существенно зависят от механизма потенциалобразующей реакции (2 Li + $O_2 \rightleftharpoons Li_2O_2$) и протекания побочных реакций. Так как основные процессы локализуются на поверхности положительного электрода или в приэлектродном пространстве, то более детально будут рассмотрены проблемы функционирования именно этой части аккумулятора. Однако, прежде

стоит уделить внимание наиболее значимым вопросам, связанным с работой отрицательного электрода.

Несмотря на то, что протекающая на отрицательном электроде реакция растворения/осаждения лития (Li \rightleftharpoons Li⁺ + e⁻) сама по себе довольно проста, из-за высокой химической активности металла она осложняется взаимодействием литиевого электрода с апротонным электролитом. Хотя, с одной стороны, формирующаяся пленка (органические и неорганические соли лития [57]) предотвращает дальнейшую деградацию металла, с другой стороны, из-за ее латеральной и вертикальной неоднородности и, следовательно, неоднородного распределения возникающего тока растворение и осаждение лития протекает неравномерно, что сопровождается увеличением шероховатости поверхности электрода от цикла к циклу [58]. Кроме того, при больших токах целостность пассивирующей пленки, не обладающей достаточной гибкостью, чтобы следовать изменениям рельефа, нарушается, а на открывшихся участках поверхности лития возникает новый слой побочных что повышает неоднородность распределения продуктов, напряженности электрического поля. Как следствие, осаждение металлического лития протекает неравномерно, приводя к росту дендритов [59,60]. Образующиеся дендриты могут проникать через сепаратор и достигать положительного электрода, вызывая короткое замыкание, сопровождающееся сильным разогревом и возможным возгоранием органического электролита.

Наряду с этим, ввиду специфики литий-воздушных аккумуляторов, также возникает проблема взаимодействия металлического лития с компонентами воздуха (O_2 , CO_2 , N_2 , H_2O), поступающими из окружающей среды [10]. В результате поверхность электрода пассивируется нерастворимыми в апротонных электролитах побочными продуктами: Li₂CO₃, LiOH и Li₃N, который в присутствии растворенных в электролите паров воды превращается в LiOH.

Наиболее оптимальным решением упомянутых проблем литиевого электрода является использование мембраны твердого электролита, к которой предъявляется ряд требований: химическая стабильность к литию и органическому электролиту, гибкость и механическая прочность для сохранения контакта с электродом и предотвращения роста дендритов. Также она должна быть тонкой, с высокой проводимостью по ионам Li⁺ для уменьшения общего сопротивления ячейки, без пор для предотвращения проникновения компонентов воздуха и простой в изготовлении. К сожалению, пока не удается создать мембраны, удовлетворяющие всем перечисленным требованиям, хотя предложено большое число вариантов систем, которые могли бы «защищать» металлический литиевый электрод [61,62] (LiSICON [63,64], тио-LiSICON [65,66], LiPON [67], литиевый аналог NaSICON [68-70], керамика со структурным типом граната [71] и перовскита [72,73]).

Дополнительным решением проблемы взаимодействия лития с компонентами воздуха является использование кислород-селективной мембраны, обеспечивающей достаточный поток кислорода к положительному электроду и задерживающей нежелательные компоненты воздуха. Среди предложенных вариантов можно выделить два основных типа кислород-селективных мембран: инертный пористый материал (фторированные углеводороды, полиперфторалкилоксиды, полиперфторалкиламины), заполненный гидрофобной жидкостью с высокой растворимостью кислорода (силоксаны, полисилоксаны, фторированные полисилоксаны, перфтортрибутиламин, перфтордекалин), [74-77] и плотные полимерные мембраны (высокоплотный полиэтилен, полиэтилентерефталат, сополимер этилентерефталат/этиленизофталат, политетрафторэтилен, сополимер метакрилат/силоксан) [78-82]. Благодаря оптимизации состава, толщины и плотности полимерных пленок удалось достичь достаточно высокой селективности по кислороду по сравнению с водой (отношение проницаемостей кислорода и воды 2.5-5). Однако, полностью проблема пропускания паров воды не была решена, и, что более существенно, мембраны характеризуются низким транспортом кислорода, ограничивая тем самым максимальную разрядную плотность тока (0.05 мА/см²), при которой достигаются разумные величины удельной емкости.

Несмотря на наличие ряда ограничений, связанных с отрицательным электродом, основные проблемы разработки литий-воздушных аккумулятров с апротонным электролитом определяются процессами, протекающими на положительном электроде. Ниже более подробно рассмотрим проблемы положительного электрода, которые, наряду с остальными, кратко обозначены на рисунке 3. Выбор материала положительного электрода, апротонного электролита, сепаратора в первых лабораторных литий-кислородных ячейках основывался на знаниях, полученных при изучении литиевых аккумуляторов и топливных элементов, так как литий-воздушные ячейки представляют собой своего рода комбинацию этих двух типов химических источников тока с отрицательным электродом от литиевого аккумулятора и газодиффузионным положительным электродом от топливного элемента. В связи с этим довольно продолжительное время в качестве электролита использовали раствор литиевой соли (LiPF₆, LiClO₄, LiSO₃CF₃) в алкилкарбонатах (пропиленкарбонат, этиленкарбонат, диэтилкарбонат и др.) или их смеси с другими растворителями (например, диметоксиэтан), а материалом положительного электрода служили различные по площади поверхности и пористости углеродные материалы [83-88]. Поэтому основные проблемы положительного электрода были выявлены именно в этих системах, которые эволюционировали по мере поиска возможных решений.



вне пероксид лития, а Li₂CO₃ [51]. Накопление побочного продукта, согласно исследованиям, Епроведенным методами рентгено-фазового анализа, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии зядерного магнитного резонанса, является результатом нуклеофильной атаки молекул растворителя со стороны частиц надпероксид-аниона, сопровождающейся также образованием органических солей лития, включая формиаты, ацетаты, алкилкарбонаты [89] (рисунок 4). Таким образом, поверхность электрода пассивируется, что препятствует дальнейшему разряду аккумулятора, ограничивая тем самым его емкость и циклическую стабильность. Более того, было установлено (метод меченых атомов, дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия), что основным газообразным продуктом, выделяющимся в процессе заряда такого аккумулятора, является не О₂, а СО₂, образующийся при окислении карбонатов и самого растворителя [90], что в конечном итоге приводит к расходу электролита от цикла к циклу.

Downloaded by Cape Breton University on 19 February 2013



 $2 O_2^{\bullet} + 2 CO_2$ $C_2O_6^{2-} + O_2^{--} + 4 \text{ Li}^+ \longrightarrow$ $2 Li_2 CO_3 + 2 O_2$

Рисунок 4. Механизм разложения пропиленкарбоната при разряде литий-кислородной ячейки [51].

С целью повышения химической и электрохимической устойчивости электролита было This journal is © the Owner Societies 2014 Phys. Chem. Chem. Phys. проанализировано множество органических растворителей [56], включая простые эфиры (глимы), амиды, нитрилы, диметилсульфоксид (ДМСО), сульфоны, ионные жидкости (ИЖ). Показывая значительно более высокую стабильность по отношению к надпероксид-аниону с преимущественным на первых циклах продуктом разряда Li₂O₂ (95%) и лучшую устойчивость к электрохимическому окислению, электролиты на основе данных соединений, тем не менее, склонны к постепенной деградации при продолжительном циклировании. Так, диметиловый эфир тетраэтиленгликоля подвергается автоокислению в присутствии кислородных радикалов с образованием неустойчивых пероксосоединений (рисунок 5) [52].



 $2 \dot{O_2} + 2 CO_2 \longrightarrow C_2 O_6^{2-} + O_2$ $C_2 O_6^{2-} + \dot{O_2} + 4 Li^+ \longrightarrow 2 Li_2 CO_3 + 2 O_2$

Рисунок 5. Мехая́изм разложения эфирного электролита при продолжительном циклировании литий-кислородной ячейки [52].

State University on 17/01/2014 14:55:51

aded by Lomonosov Mos

23

polymerization

Более устойчивыми по сравнению с эфирными растворителями оказались амиды (диметилформамид, диметилацетамид) и ДМСО. Но, несмотря на незначительную степень разложения электролита за один цикл, при многократном циклировании поверхность электрода пассивируется накапливающимися продуктами побочных реакций – Li₂CO₃ для амидов (рисунок 6) [53] и диметилсульфон, Li₂SO₃, Li₂SO₄, LiOH для ДМСО (рисунок 7) [54,55].



Рисунок 6. Механизм разложения диметилформамида при многократном циклировании литий-кислородной ячейки [53].



Рисунок 7. Механизм разложения ДМСО при многократном циклировании литий-кислородной ячейки [54].

Согласно теоретическим и экспериментальным исследованиям [91], ряд нитрилов, в частности ацетонитрил, часто используемый при изучении механизма восстановления кислорода [92-94],

проявляют устойчивость к нуклеофильной атаке интермедиатных частиц. Однако из-за высокой летучести (давление насыщенного пара 9.7•10⁻² бар при 20°С) ацетонитрил не может быть использован в качестве растворителя электролита в открытых литий-воздушных аккумуляторах, в связи с чем возникает необходимость в поиске стабильных нитрилов с большей молекулярной массой. Среди рассмотренных алифатических нитрилов, динитрилов и нитрилов с функциональными эфирными группами триметилацетонитрил оказался наиболее стабильным [91]. Но долговременная стабильность этих соединений в присутствии надпероксид аниона еще не была доказана.

Другим классом перспективных электролитов для литий-воздушных аккумуляторов являются сульфоны, устойчивость которых была показана на примере сульфолана [95,96]. Но, так как его температура плавления выше комнатной ($T_{nn.} \approx 27 \, ^{\circ}$ C) и, следовательно, в условиях работы аккумулятора сульфолан находится в твердом агрегатном состоянии, его применение ограничено. Поэтому дальнейшие усилия должны быть направлены на изучение сульфонов, плавящихся при более низких температурах, например, этилметоксиэтилсульфон ($T_{nn.} = 2 \, ^{\circ}$ C), этилметоксиэтилсульфон ($T_{nn.} < 0 \, ^{\circ}$ C) [97].

В качестве возможной альтернативы традиционным апротонным электролитам внимание исследователей привлекли ионные жидкости, характеризующиеся широким электрохимическим окном стабильности и устойчивостью к O_2^- (ИЖ на основе пирролидиния и пиперидиния [98-101]) наряду с незначительным давлением насыщенного пара и гидрофобностью. Однако ряд присущих им недостатков, включая низкую растворимость солей лития и поэтому низкую ионную проводимость [56], малое число переноса Li⁺ (< 0.12 [102]), препятствует широкому применению ионных жидкостей в литий-воздушных аккумуляторах.

Таким образом, используемые на настоящий момент органические электролиты не удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым перезаряжаемой литий-воздушной системой. В то время как электролиты на основе алкилкарбонатов и простых эфиров характеризуются высокими значениями растворимости литиевой соли и ионной проводимости, они не достаточно электрохимически и химически устойчивы в условиях функционирования положительного электрода. Напротив, показывая довольно высокую стабильность, электролиты на основе ионных жидкостей и сульфонов характеризуются низкой ионной проводимостью и часто затвердевают при комнатной температуре. На основе данных наблюдений появилась идея создания гибридных электролитов путем смешения ионных жидкостей с органическими растворителями, которые, как ожидается, будут сочетать в себе преимущества обоих компонентов [103,104].

1.2.2. Химическая неустойчивость материала положительного электрода

Формирование и накопление продуктов побочных реакций, пассивирующих поверхность положительного электрода, связано не только с разложением электролита, но и с деградацией материала положительного электрода [26,30,36,50,105,106]. Было показано, что удовлетворяющие практически всем требованиям к положительному электроду – высокая электронная проводимость, электрохимическая стабильность, протекание реакции восстановления кислорода, низкая плотность и возможность получения пористых структур с высокой площадью поверхности – углеродные материалы могут быть неустойчивы к продукту Li_2O_2 [26,105,106] и интермедиату $Li^+ O_2^-$ [30,36,50,105] реакции восстановления кислорода.

Подверженность углеродных материалов нуклеофильной атаке со стороны надпероксид-аниона была подтверждена методом РФЭС в ходе *оperando* исследования электрохимической ячейки с восстановленным оксидом графита в качестве положительного электрода [30], а также при *in situ* исследовании взаимодействия химически полученного KO₂ с эпитаксиальным графеном [50]. В случае углерода, имеющего кислородные группы на поверхности, был предложен механизм окисления, согласно которому интермедиатные частицы атакуют активированные кислородными группами двойные связи или ароматическую систему с формированием эпокси-групп и дальнейшим образованием карбоната лития (рисунок 8) [30]. При этом природа подвергающихся атаке активных центров на бескислородном углероде не совсем ясна [50]. Тем не менее, было установлено [36], что с увеличением концентрации дефектов на поверхности углеродного материала растет количество образующегося Li₂CO₃. По утверждению авторов, это связано со стабилизацией надпероксида лития дефектами на углеродной поверхности, в результате чего замедляется как реакция диспропорционирования, так и электрохимическое восстановление Li⁺·O₂⁻ до Li₂O₂ (рисунок 9), а захваченные частицы могут участвовать в образовании карбоната лития.

По результатам ряда работ [26,105,106], углеродные материалы нестабильны также по отношению к пероксиду лития. И хотя данное утверждение находится в согласии с тем, что соответствующие реакции являются термодинамически разрешенными (Li₂O₂ + C + $\frac{1}{2}$ O₂ \rightarrow Li₂CO₃ $\Delta G = -542.4$ кДж/моль, 2 Li₂O₂ + C \rightarrow Li₂O + Li₂CO₃ $\Delta G = -533.6$ кДж/моль), относительно недавние исследования подтвердили химическую стабильность углеродных материалов по отношению к Li₂O₂ даже при повышенной температуре [50].



Рисунок 8. Механизм деградации кислородсодержащего углеродного материала в присутствии надпероксиданионов [30].



Рисунок 9. Особенности восстановления кислорода на поверхностях углеродных материалов различной дефектности [36].

В настоящее время поиск решений проблемы деградации материала положительного электрода проводится по двум направлениям: модификация углеродных материалов или замена углерода другими веществами.

Модификация углеродных материалов направлена на эффективную пространственную блокировку дефектных центров либо путем покрытия всей поверхности тонкой защитной оксидной (RuO₂, FeO_x) [107,108] или полимерной (полидопамин) [109] пленкой, либо локальной дезактивацией дефектов с помощью формирования стабильных функциональных групп [110], играющих роль физического барьера. Примером могут служить фосфор-содержащие группы C-O-PO₃ и C-PO₃.

Среди материалов, предложенных в качестве альтернативы углеродным, можно выделить пористые благородные металлы и проводящие бинарные соединения переходных металлов (карбиды, нитриды, оксиды, сульфиды). Более подробное рассмотрение альтернативных материалов представлено в пункте 1.3.

1.2.3. Пассивация поверхности электрода непроводящим твердофазным продуктом Li₂O₂

Еще одна проблема определяется физическими свойствами продукта электрохимического восстановления кислорода в апротонной среде. Будучи непроводящим и нерастворимым в органических электролитах, Li_2O_2 постепенно покрывает поверхность положительного электрода во время разряда ячейки, тем самым уменьшая вероятность переноса электрона на молекулу кислорода через границу электрод/электролит, что в конечном итоге приводит к быстрому росту омического перенапряжения и прекращению работы аккумулятора, прежде чем доступный объем пор хотя бы в некоторой степени заполнится продуктом. Значение удельной емкости при этом существенно зависит от плотности тока разряда при гальваностатическом измерении и от величины потенциала электрода при потенциостатическом разряде. Чем больше задаваемый ток или перенапряжение, тем меньше удельная емкость ячейки (рисунок 10).

Не так давно было обнаружено [48,49,112,113], что наблюдаемые тенденции связаны с особенностями протекания второй стадии реакции восстановления кислорода (рисунок 2) при данных условиях разряда (ток/перенапряжение) литий-кислородного аккумулятора. Как было отмечено в пункте 1.1.3, процесс образования пероксида лития может осуществляться двумя электрохимическим восстановлением поверхности электрода разными путями: на иона Li⁺ сгенерированного на первой стадии надпероксида лития с присоединением гетерогенный), либо (поверхностный механизм, химическим путем результате В диспропорционирования в электролите двух частиц Li⁺·O₂⁻ с выделением молекулы кислорода (растворный механизм, гомогенный).



Рисунок 10. Зависимость удельной емкости пористого электрода из углеродной сажи Super P от пуют Атега разряда (экспериментальные и модельные кривые) [111].



Рисунок 11. Схематическое изображение образования пероксида лития различной морфологии в зависимости от (слева) тока разряда [49] и (справа) перенапряжения на электроде [48].

При высоких значениях задаваемого тока разряда или перенапряжения преобладает поверхностный механизм, который приводит к формированию тонкой сплошной пленки, быстро

Published on 25 April 2013. Downloaded by Fritz Haber Institut der Max Planck Gesellschaft on 05/03/2014 10:49:31.

пассивирующей поверхность электрода [48,49]. В данном случае низкая разрядная емкость сочетается с меньшим перенапряжением при заряде (следовательно, большей энергоэффективностью аккумулятора), так как пленка Li₂O₂ характеризуется наличием большого количества дефектов [49] и имеет тесный контакт с проводящей поверхностью электрода. При понижении тока (перенапряжения) скорость переноса электрона становится меньше скорости сольватации ионов Li⁺, и начинает превалировать растворный механизм, согласно которому Li₂O₂ кристаллизуется в объеме электролита в виде пластин, собирающихся в крупные (до 1 мкм) агрегаты тороидальной (и другой) формы [114,115], впоследствии оседающие на поверхность электрода. Благодаря гомогенному образованию продукта активные центры на поверхности электрода дольше остаются доступными для растворенных в электролите молекул кислорода, что способствует повышению удельной емкости. Однако плохой контакт тороидов с проводящей матрицей повышает перенапряжение при последующем заряде. Вышеописанные процессы схематически показаны на рисунке 11.

Безусловно, на морфологию твердофазного продукта большое влияние оказывает также природа материалов электрода и электролита. Взаимное соотношение энергии адсорбции активных частиц на поверхности электрода и энергии сольватации ионов Li⁺ и O₂⁻ молекулами растворителя определяет основной механизм формирования Li₂O₂ (при прочих равных условиях). Так, в электролитах, характеризующихся большими значениями донорного и акцепторного чисел и, следовательно, обладающих высокой сольватирующей способностью по отношению к Li⁺ и O₂⁻ соответственно, стабильность ионных пар Li⁺·O₂⁻ выше, то есть свободная энергия Гиббса реакции [LiO_{2адс.} \rightleftharpoons Li⁺_{сольв.} + O₂⁻_{сольв.} + ионные пары + кластеры] отрицательна (рисунок 12) [24,33,35]. В этом случае увеличивается время жизни частиц надпероксида лития, в результате чего они успевают диффундировать вглубь электролита прежде, чем благодаря концентрационным флуктуациям осуществится их диспропорционирование с образованием зародышей Li₂O₂. Дальнейшая кристаллизация приводит к росту зародышей и формированию тороидов и агрегатов другой формы, обладающих пластинчатой структурой [114].

При низкой сольватирующей способности электролита надпероксид лития преимущественно остается на поверхности положительного электрода или в непосредственной близости от нее, и в результате электрохимического переноса электрона или диспропорционирования двух частиц Li⁺·O₂⁻ образуется пленка из Li₂O₂.



Рисунок 12. Схема поверхностного и растворного механизма образования твердофазного продукта (Li₂O₂) в зависимости от природы электролита. [33].

Помимо непосредственно пассивации электрохимически активной поверхности, к ограничению емкости литий-воздушного аккумулятора может приводить блокировка микро- и некоторых мезопор частицами пероксида лития, образовавшимися в начале разряда. После закрытия прохода в пору часть поверхности электрода оказывается недоступной для дальнейшего протекания электрохимической реакции (рисунок 13). В связи с этим, немалую роль в достижении высоких удельных характеристик аккумулятора играет разработка оптимальной структуры положительного электрода, обеспечивающей максимальное задействование ее поверхности для протекания потенциалобразующей реакции и объема пор для хранения продукта разряда.



Рисунок 13. Схематическое изображение процесса заполнения пор при разряде. Растущий слой Li₂O₂ приводит к электрической пассивации электрода (сверху) и блокировке пор (снизу) [3].

Среди предложенных решений проблемы пассивации поверхности положительного электрода можно выделить два основных направления: 1) увеличение стабильности $\text{Li}^+ \cdot \text{O}_2^-$ с помощью различных добавок в электролит (соли (LiNO₃, LiBr) [117-119], протонные добавки (H₂O, HClO₄) [120-122]), и 2) использование редокс медиаторов – органических молекул (этилвиологен [123], тетратиафульвален [124]), способных обратимо принимать/отдавать электрон в том же диапазоне

потенциалов, что и кислород – для удаления зоны реакции от поверхности положительного границу электролит/газовая фаза или более эффективного электрода на окисления образовавшегося на поверхности электрода Li₂O₂. В первом случае удалось достичь гораздо более высоких значений удельной разрядной емкости. Однако присутствие в электролите добавок зачастую приводило к протеканию дополнительных паразитных электрохимических реакций в системе. Второй подход позволил повысить стабильность и скорость циклирования, а также снизить перенапряжение при заряде ячейки благодаря тому, что молекулы медиатора либо, восстанавливаясь при разряде, передают электроны молекулам кислорода, и продукт образуется в объеме электролита, не пассивируя при этом поверхность электрода, либо, отдавая электрон при заряде, окисляют Li_2O_2 , окружая его со всех сторон. Вместе с тем, существует необходимость в подтверждении химической стабильности данных органических молекул по отношению к надпероксид анионам.

Таким образом, задача определения оптимальной морфологии твердофазного продукта, при которой возможно сочетание достаточно высокой разрядной емкости и относительно малого зарядного перенапряжения, путем варьирования состава электролита, конструкции положительного электрода и условий эксплуатации аккумулятора требует проведения дополнительных исследований. Не менее важно изучение органических редокс пар как альтернативное решение проблемы пассивации.

1.2.4. Кинетические ограничения реакций восстановления и выделения кислорода

Помимо существующих в системе омических потерь и диффузионных ограничений ситуация осложняется тем, что потенциалобразующий процесс характеризуется медленной кинетикой переноса электрона через границу электрод/электролит при восстановлении и выделении кислорода. Это выражается в большой разнице между зарядным и разрядным потенциалом, превышающей 1 В (рисунок 14), и низких рабочих плотностях тока, варьирующихся в диапазоне 0.1-0.5 мА/см² (по сравнению с >10 мА/см² для литий-ионных аккумуляторов), что приводит к низкой энергоэффективности <70% (по сравнению с >90% для литий-ионных аккумуляторов) и малой мощности литий-воздушных ячеек.



Рисунок 14. Типичная хронопотенциометрическая кривая для литий-воздушного аккумулятора, характеризующаяся большой разницей между зарядным и разрядным потенциалом в результате высоких значений ос. Rev., 2014, 43, 7/40–7/86

С целью преодоления этой проблемы в качестве катализаторов было протестировано множество материалов, включающих оксиды переходных металлов (MnO_x, Fe_xO_y, NiO, CuO, Co₃O₄, RuO₂ [85,86,107,126-131]; NiCo₂O₄, La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{2.91}, La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃, La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.75}Cu_{0.25}O₄ [132-135]); N-, S-допированные углеродные материалы [136-139]; металл-азотные комплексы (CoPc, CuFePc, Fe/N/C) [19,140,141]; нитриды переходных металлов (TiN, MoN, Co₃Mo₃N) [142-145]; проводящие полимеры (полипиррол, модифицированный фосфатным эфиром полианилин) [146,147]; благородные металлы и их сплавы (Au, Pt, Pd, Ru, PtAu,) [25,87,148-150]. Анализ электрокаталитической активности рассмотренных материалов в реакции восстановления и/или выделения кислорода показал, что ее величина и стабильность в существенной мере зависят от ряда свойств катализатора, включая его состав (соотношение элементов), кристаллическую структуру, наличие в ней дефектов и степень кристалличности, морфологию и размер частиц, особенности электронного строения (например, заполненность d-орбиталей переходных металлов в оксидах или перераспределение электронной плотности при допировании углеродных материалов), способность адсорбировать кислород (энергия адсорбции), химическую и электрохимическую устойчивость. Так, для одного и того же состава соединения эффективность может быть повышена при использовании наноструктурированных форм [86] или введении точечных дефектов в кристаллическую структуру [128]. Однако, четкого объяснения наблюдаемого каталитического эффекта на молекулярном уровне на настоящий момент найти не удалось. Это связано с неполным пониманием механизмов реакций восстановления кислорода и окисления пероксида лития. Более того, проведение объективной оценки эффективности

электрокатализатора требует аккуратного учета ряда особенностей литий-кислородной системы в апротонной среде [151]:

- образующийся в результате реакции восстановления кислорода твердый продукт дезактивирует каталитические центры путем их пространственной блокировки;
- омическое падение напряжения увеличивается по мере разряда ячейки;
- перенапряжения для реакций восстановления и выделения кислорода зависят от структуры поверхности электрода, в частности от реальной площади поверхности (рисунок 15). Зачастую нормирование тока на геометрическую площадь поверхности приводит к неверной интерпретации активности катализатора;



Рисунок 15. Сравнение электрокаталитической активности материалов положительного электрода из расчета на геометрическую и реальную площадь поверхности [150].

 некоторые материалы скорее способствуют разложению электролита, а не катализу интересующей реакции (рисунок 16);



Рисунок 16. Разрядно-зарядные кривые (а) и соответствующие количества O₂ (б) и CO₂ (в), выделяемых при заряде литий-кислородных ячеек с использованием различных катализаторов в электролите на основе ДМЭ [152].

 наличие следов воды в электролите приводит к увеличению удельной емкости и разрядного потенциала, что можно принять за каталитический эффект (рисунок 17), поэтому необходим точный контроль количества воды в электролите.



Рисунок 17. Зависимость разрядного потенциала и удельной емкости положительного электрода литийкислородной ячейки при различном содержании воды в электролите [120].

1.3. Материалы положительного электрода

Проанализировав рассмотренные выше проблемы положительного электрода, можно заключить, что особенности протекания потенциалобразующей реакции, включающие медленную кинетику переноса электрона и образование твердофазного непроводящего продукта, являются основной причиной низкой удельной мощности, ограниченной удельной энергии и малой энергоэффективности литий-воздушного аккумулятора. Поэтому детальное изучение стадий как прямой (восстановление кислорода), так и обратной (окисление пероксида лития) реакций необходимо для выявления параметров, влияющих на ход процессов, а, следовательно, и свойств, которыми должны обладать компоненты системы (катализатор, электролит), чтобы преодолеть существующие ограничения. Однако, на настоящий момент исследование основного процесса редокса кислорода – осложняется протеканием побочных реакций. И если для решения проблемы химической неустойчивости электролита было проведено множество исследований, позволивших выявить ряд относительно стабильных растворителей (нитрилы, сульфоны, ионные жидкости), то вопрос выбора химически и электрохимически устойчивого материала положительного электрода стоит более остро.

Материал положительного электрода должен обладать рядом необходимых свойств: высокая удельная электропроводность (> 1 См/см), малая масса (плотность), химическая и электрохимическая стабильность в условиях функционирования литий-воздушного аккумулятора, оптимальные площадь поверхности и пористость, приемлемая цена. Большинству перечисленных требований удовлетворяют углеродные материалы, поэтому превалирующая часть работ, посвященных исследованию литий-воздушных аккумуляторов, была проведена с использованием

разнообразных модификаций углерода в качестве материала положительного электрода (таблица 4).

Таблица 4. Углеродные материалы, используемые в качестве положительного электрода в литий-кислородных ячейках.

Углеродный материал	Ссылки	
Графит	[36,153]	
Графен	[50,154]	
Восстановленный оксид графита	[30,155,156]	
Углеродные нанотрубки	[45-47,55,105,112,114,115,157]	
Углеродные нановолокна	[158]	
Углеродная бумага	[113,122,157]	
Стеклоуглерод	[31,35,36]	
Активированный уголь	[29,32,34,44]	
Сажа	[33,43,52,117,121,148,155,159,160]	
Допированный углерод	[136-139]	
Углероды с модифицированной поверхностью	[107-109]	

Однако, как было отмечено в пункте 1.2.2, химическая неустойчивость углерода к надпероксиду лития ограничивает его использование и определяет необходимость поиска альтернативных материалов. Среди уже предложенных в литературе вариантов можно выделить благородные металлы и проводящие бинарные соединения переходных металлов (карбиды, нитриды, оксиды, сульфиды).

Использование нанопористого золота в качестве материала положительного электрода [5] позволило существенно повысить циклируемость литий-кислородной ячейки с сохранением 95% начальной емкости после 100 циклов разряда. При этом продукт разряда на 99% состоял из Li₂O₂, который полностью окислялся при заряде, а значение зарядного потенциала не превышало 4 В отн. Li⁺/Li. В то время как в процессе циклирования ячейки с углеродной матрицей в том же электролите на основе ДМСО при достижении верхнего предела электрохимического окна
стабильности электролита (≈ 4.5 В отн. Li⁺/Li) зарядная емкость составляла лишь 50% от полученной при разряде [161] (рисунок 18), что сопровождалось ее дальнейшим уменьшением от цикла к циклу. Более высокое зарядное перенапряжение в случае углерода, вероятно, возникает в результате дополнительной пассивации поверхности электрода карбонатом лития. Однако, увеличение массы положительного электрода в 10 раз при замене углерода на золото приводит к значительному падению удельной емкости и удельной энергии системы. Более того, пористые электроды из золота сложны в изготовлении, а высокая стоимость благородного металла снижает возможность коммерциализации таких аккумуляторов.



Рисунок 18. Сравнение циклической стабильности литий-кислородных ячеек с положительным электродом из пористого золотой (слева) [5] и углеродной сажи (справа) [161] в электролите на основе ДМСО.

В процессе поиска практически реализуемого, недорогого и легкого материала положительного электрода был рассмотрен ряд бинарных соединений – TiC, TiN, SiC [162] – с плотностью в 3.5 – 6 раз меньшей, чем у золота. Среди них SiC и TiN оказались непригодными из-за малой разрядной емкости уже на первом цикле и высокой поляризации при заряде, которую связывают с более низкой электропроводностью этих соединений по сравнению с TiC. Кроме того, в случае SiC помимо Li₂O₂ при разряде ячейки наблюдалось образование Li₂O, не окисляющегося до верхнего предельного значения потенциала циклирования 4.25 В. Напротив, ячейки с TiC показали обратимую циклируемость с сохранением > 99% начальной емкости после 100 циклов при зарядном потенциале < 4 В отн. Li⁺/Li (рисунок 19). Стабильность такого электрода объясняют образованием на первом цикле защитного слоя TiO₂ на поверхности карбида титана, не меняющегося при последующем циклировании. Согласно авторам статьи, будучи устойчивым к нуклеофильной атаке со стороны Li⁺·O₂⁻, слой TiO₂ не препятствует переносу электронов в электрохимическом процессе ввиду своей малой толщины. Позднее, используя электроды, представляющие собой смесь порошка TiC или TiN с предварительно химически полученным Li_2O_2 , было показано [163], что зарядные характеристики ячейки в существенной степени зависят от состава поверхности материала электрода, определяемого его предысторией. В соответствии с проведенными измерениями, критическое значение толщины защитного оксидного слоя, который одновременно должен предотвращать окисление электрода и обеспечивать разумную величину плотности тока при переносе электронов через границу электрод/электролит, составляет около 2 нм для обоих материалов. Однако, для более детального понимания возможности использования таких материалов в качестве положительных электродов литий-воздушных аккумуляторов необходимо проведение дополнительных исследований, направленных на изучение особенностей образования оксидного слоя на их поверхностях, эволюции его состава и толщины и влияния его свойств на протекание потенциалобразующей реакции.



Рисунок 19. Циклическая стабильность литий-кислородной ячейки в электролите на основе ДМСО с положительным электродом, изготовленным из порошка TiC [162].

Результаты, полученные при использовании TiC в качестве положительного электрода, вызвали интерес к рассмотрению других представителей карбидов переходных металлов. Литийкислородная ячейка с рабочим электродом на основе нановолокон Mo₂C [164], предварительно контролируемо окисленных с формированием на поверхности 3-5 нм слоя MoO_{2+δ}, показала достаточно стабильную разрядную емкость и исключительно низкие значения зарядного потенциала 3.3 - 3.5 B отн. Li⁺/Li в зависимости от используемого электролита. Как выяснилось, при разряде аккумулятора поверхностный оксидный слой MoO_{2+δ} взаимодействует с Li₂O₂, образуя молибденовые бронзы Li_xMoO₃, которые при заряде окисляются одновременно с пероксидом лития до Li_yMoO₃ (y < x) с меньшим содержанием ионов лития в структуре. Причем было отмечено, что молибденовые бронзы с малым значением х склонны к диспергированию в полярных растворителях, освобождая таким образом каталитически активные центры на поверхности Mo₂C и способствуя окислению Li₂O₂ при малых перенапряжениях. На последующих циклах поверхность карбида молибдена вновь пассивируется в результате реакции с O_2 , Li_2O_2 или надпероксид-анионами, и все повторяется. Однако, накапливаясь в электролите, коллоидные частицы бронз увеличивают вязкость раствора, в конечном счете приводя к прекращению работы аккумулятора. На основе проведенных экспериментов также было сделано предположение о непригодности W_2C и VC для применения в качестве материалов положительного электрода из-за образования на их поверхности подобных оксидных слоев (WO_x , V_2O_{5-x}), которые, как ожидается, редокс активны в том же диапазоне потенциалов, что и Li_2O_2 .

Помимо карбидов и нитридов, внимание исследователей также привлекли проводящие оксиды переходных металлов. Успешным примером их использования может служить RuO₂. Было продемонстрировано, что ячейки с электродом на основе активного материала, представляющего собой полые сферы с иерархической пористой структурой, стенки которых составлены из наночастиц RuO₂ [6], показывают стабильную на протяжении 100 циклов емкость 1000 мАч/г при токе рязряда 500 мА/г в диапазоне потенциалов 2.3 – 4.0 В (рисунок 20). Также в такой системе наблюдалось уменьшение как разрядного, так и зарядного перенапряжений по сравнению с углеродными материалами, что авторы работы связывают с каталитической активностью RuO₂ по ушению к реакциям восстановления и выделения кислорода. К сожалению, использо жительного электрода на основе RuO₂ ограничено его высокой стоимостью, которая примерно в 2.5 раза превышает стоимость золота в пересчете на единицу массы.



Рисунок 20. Циклическая стабильность литий-кислородной ячейки в электролите на основе ДМСО с положительным электродом, изготовленным из полых сфер RuO₂ с иерархической пористой структурой [6].

Еще одной группой неуглеродных материалов, предложенных в литературе, являются проводящие сульфиды переходных металлов. Так, использование положительного электрода на основе наночешуек MoS₂ в паре с электролитом на основе ионной жидкости [165] позволило получить литий-кислородную систему, характеризующуюся малыми разрядным и зарядным перенапряжениями, хорошей стабильностью и циклируемостью (рисунок 21). Особенностью данной пары является то, что катионы ионной жидкости, притягиваясь к отрицательно

заряженному рабочему электроду, практически полностью покрывают его поверхность, оставляя лишь одиночные атомы молибдена, способные адсорбировать молекулы кислорода. Это предотвращает диссоциацию O_2 , осуществление которой энергетически выгодно на ограниченной атомами молибдена поверхности MoS_2 и приводит к ее окислению и деактивации, однако возможно лишь с участием двух атомов молибдена. На стабилизируемой таким образом поверхности MoS_2 оказывается возможным протекание реакции восстановления кислорода, что весьма затруднено в других растворителях, таких как ДМСО и ТЭГДМЭ.



Рисунок 21. Циклическая стабильность литий-кислородной ячейки в электролите на основе ионной жидкости с положительным электродом, изготовленным из наночешуек MoS₂ [165].

Несмотря на множество предложенных вариантов альтернативных углероду материалов, каждый из них имеет свои ограничения практического использовании в литий-кислородной системе. Для поиска возможных решений и компромиссов необходимо более детальное исследование свойств данных материалов.

1.4. Свойства бинарных соединений переходных металлов IV – VI групп

1.4.1. Электропроводность бинарных соединений переходных металлов IV – VI групп

В противовес благородным металлам (пористое золото) и их соединениям (RuO₂) проводящие неорганические бинарные соединения, включающие в себя карбиды, нитриды, бориды и некоторые оксиды переходных металлов, коммерчески доступны в форме нанопорошков, при этом их стоимость оказывается гораздо меньше (например, порошок карбида титана примерно в 5 раз дешевле золота). Электропроводность этих материалов сопоставима, а в некоторых системах даже больше по сравнению с соответствующими металлами (таблица 5). При этом температурная зависимость удельного сопротивления имеет положительный тангенс угла наклона (рисунок 22).

Таблица 5. Величины электропроводности (кСм/см) бинарных соединений переходных металлов IV-VI групп периодической таблицы элементов [166-175].

	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Та	Cr	Мо	W
С	4.0-18.0 (TiC)	14.3-23.3 (ZrC)	9.2-27.0 (HfC)	6.7-16.7 (VC)	13.5-50.0 (NbC)	33.3-40.0 (TaC)	13.3 (Cr ₃ C ₂)	10.3-17.0 (Mo ₂ C)	45.5-100.0 (WC)
N	4.0-55.5 (TiN)	47.6-74.0 (ZrN)	30.3 (HfN)	5.0-11.8 (VN)	5.0-22.7 (NbN)	7.4 (TaN)	12.7 (Cr ₂ N)	50.5 (Mo ₂ N)	111.1 (WN)
В	35.2- 111.1 (TiB ₂)	100.0- 142.9 (ZrB ₂)	83.3- 100.0 (HfB ₂)	26.3- 62.5 (VB ₂)	15.4- 83.3 (NbB ₂)	14.7- 71.4 (TaB ₂)	11.9- 47.6 (CrB ₂)	22.2-44.4 (MoB ₂)	17.9-47.6 (W ₂ B ₅)
0	3.4-5.6 (TiO)			0.3-1.4 (VO)	47.6-71.4 (NbO)				



Рисунок 22. Зависимость удельного сопротивления бинарных соединений переходных металлов от температуры на примере карбидов ниобия и тантала [166].

Большой разброс значений удельной электропроводности в случае карбидов и нитридов возникает вследствие того, что состав образцов может существенно отличаться в зависимости от условий синтеза и эксплуатации, поскольку для данных соединений типичны широкие области гомогенности благодаря возможности извлечения атомов углерода или азота из подрешетки неметалла с сохранением кристаллической структуры (структурный тип NaCl). Например, для TiC_y содержание атомов углерода может меняться в интервале $0.48 \le y \le 1$ [176], однако, согласно некоторым источникам [167,177], минимальная концентрация углеродных вакансий составляет 2 –

3%. Хотя кубическая фаза карбида титана с неупорядоченными вакансиями в анионной подрешетке (все позиции в подрешетке неметалла с равной вероятностью заняты атомами углерода) в данном диапазоне составов термодинамически стабильна только при температурах > 1000 К (рисунок 23), она может быть закалена и существовать в метастабильной форме и при более низких температурах. Получение же термодинамически стабильных при температурах < 1000 К упорядоченных фаз карбида титана (кубическая или тригональная фаза Ti₂C в области составов TiC_{0.5} – TiC_{0.58}, орторомбическая фаза Ti₃C₂ в области TiC_{0.63} – TiC_{0.68} и гексагональная фаза Ti₆C₅ в области TiC_{0.8} – TiC_{0.9} (рис. 23)) требует длительного низкотемпературного отжига с постепенным понижением температуры.



Рисунок 23. Равновесная фазовая диаграмма системы Ti – C [176].

Зависимость удельного сопротивления для TiC_y с статистическим и упорядоченным распределением вакансий в анионной подрешетке от концентрации вакансий при 300 К показана на рисунке 24. В первом случае по мере уменьшения содержания углерода *y* от 0.98 до 0.52 удельное сопротивление сначала увеличивается, проходит через максимум при *y* = 0.68 и затем уменьшается (сплошная кривая). Упорядочение вакансий в целом приводит к уменьшению удельного сопротивления. В работе [180] было показано, что такое поведение определяется двумя факторами: рассеянием электронов на вакансиях, преобладающим при небольших отклонениях от стехиометрического состава и приводящим к росту удельного сопротивления [178,179], и зависимостью концентрации носителей заряда от содержания вакансий, которая пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми, растущей с увеличением концентрации вакансий.

Последнее способствует снижению удельного сопротивления при понижении содержания углерода.



Рисунок 24. Зависимость удельного сопротивления от состава карбида титана TiC_y при 300 К со случайным (1) и упорядоченным (2) расположением вакансий; 3 и 4 – удельное сопротивление разупорядоченного карбида TiC_y при 300 К, согласно работам [178] и [179], соответственно. Штрих-пунктирная вертикальная прямая показывает положение границы между упорядоченными фазами Ti_2C и Ti_3C_2 . [180]

1.4.2. Природа химических связей и зонная структура бинарных соединений переходных металлов IV – VI групп

ТіС относят к классу соединений внедрения, в которых атомы неметалла занимают октаэдрические пустоты в решетке металла [167]. Химическая связь в карбиде титана как и других карбидах, нитридах и монооксидах переходных металлов IV-V групп имеет ковалентный, ионный и металлическый вклады [168,177,181-183]. Связь между атомами титана и углерода носит преимущественно ковалентный характер. В результате расщепления 3*d* орбиталей атомов титана, находящихся в октаэдрическом окружении соседних атомов углерода, на $e_g (x^2-y^2 u z^2)$ и $t_{2g} (xy, yz u zx)$, образуется три разные ковалентные связи. e_g орбиталями ($pd\sigma$), в то время как t_{2g} орбитали, направленные к позициям ближайших атомов углерода, образуют σ -связь с С 2*p* орбиталями ($pd\sigma$), в то время как t_{2g} орбитали, направленные к тетраэдрическим пустотам в кубической гранецентрированной (ГЦК) подрешетке титана, участвуют в образовании $dd\sigma$ и $pd\pi$ связей с $3d(t_{2g})$ орбиталями ближайших атомов титана и 2*p* орбиталями соседних атомов углерода соответственно [168,181,182,185]. Ионность этих связей, обусловленная переносом заряда от титана к углероду, невысока [168,177,181,182,184]. Из-за того, что радиус атома углерода значительно меньше, чем атома титана, перекрывание 3*d*-орбиталей соседних атомов титана сохраняется при внедрении углерода. Это дает металлический вклад.

Зонная структура карбида титана известна из результатов кватово-механического моделирования, проведенного несколькими группами исследователей [168,181,182,186-188].

Первая зона Бриллюэна, соответствующая ГЦК решетке, показана на рисунке 25 с обозначением симметрчных направлений, а результаты расчетов дисперсии плотности состяний вдоль этих направлений – на рисунке 26. Парциальная плотность состояний показана на рисунке 27. Максимум при энергии связи около -10 эВ имеет преимущественный вклад C-2s орбиталей и обозначается как «C-s зона». Две следующие особенности являются результатом гибридизации Ti 3d и C 2p орбиталей и носят связывающий (нижняя, включающая три зоны) и разрыхляющий (верхняя, содержащая пять зон) характер. При этом основной вклад в формирование особенности при более низкой энергии вносят C 2p состояния с небольшой примесью Ti $3d(e_g)$ («C-p зона», валентная зона), а верхней – Ti $3d(t_{2g})$ состояния с малой долей C 2p («d-зона», зона проводимости). Наблюдается перекрывание этих зон. Самая верхняя по энергии зона образована Ti 4s орбиталями («Ti-s зона») и является незаполненной.

Уровень Ферми проходит через минимум плотности состояний между С-*p* и *d* зонами (рисунок 27), что соответствует полной занятости связывающих состояний и незаселенности разрыхляющих, а, следовательно, способствует стабилизации структуры. Наличие ненулевой электронной плотности состояний на уровне Ферми обусловливает металлическую проводимость соединения.



Рисунок 25. Первая зона Бриллюэна для ГЦК решетки.



Рисунок 26. Зонная структура ТіС [188].



Рисунок 27. Общая и парциальная электронная плотность состояний для TiC. Уровень Ферми показан пунктирной линией при 0 эВ [189].

Введение вакансий в подрешетку углерода приводит к разрыву связей Ті – С и, следовательно, уменьшению плотности состояний, соответствующей С-*s* и С-*p* зонам. При этом образуются новые связи Ті – Ті через вакансию и в Ті октаэдре вокруг вакансии [185,190], что сопровождается

появлением дополнительных пиков между С-*р* и *d* зонами вблизи уровня Ферми на диаграмме плотности состояний (рисунок 28) и ростом концентрации носителей заряда.



Рисунок 28. Сравнение электронной плотности состояний для стехиометрического TiC (сверху) и TiC_{0.75} с вакансиями в анионной подрешетке (снизу) [191].

Нитриды и монооксиды переходных металлов IV-V групп имеют схожую с карбидами зонную структуру с теми же основными энергетическими особенностями (рисунок 29). Однако увеличение общего числа валентных электронов благодаря их большему количеству в атомах азота и кислорода по сравнению с углеродом, приводит к сдвигу уровня Ферми в d зону, имеющую разрыхляющий характер, что снижает стабильность этих соединений. Данная тенденция четко прослеживается в ряду TiC – TiN – TiO: с увеличением числа валентных электронов на формульную единицу от 8 (TiC) до 10 (TiO) наблюдается частичное заполнение разрыхляющих состояний для TiN и TiO (рисунок 30). Уменьшение дестабилизирующего фактора в последнем случае достигается путем образования вакансий как в подрешетке неметалла, так и в подрешетке металла. Это сопровождается появлением дефектного уровня ниже уровня Ферми между N-p (O-p) и d зонами, куда переходят электроны с разрыхляющих состояний, тем самым понижая общую энергию системы [192]. Таким образом, равновесная концентрация точечных дефектов повышается от карбидов к оксидам: TiC – 2% [167], TiN – 5% [193], TiO – 15% [168,181,193,194].



Рисунок 29. Зонные структуры TiN (слева) и TiO (справа) [188].



Рисунок 30. Схематическое изображений электронной плотности состояний для TiC, TiN и TiO, выраженной числом электронов в элементарной ячейке / Ry [187].

Также стоит отметить, что, в отличие от карбида титана, появление вакансий в структуре нитрида и монооксида приводит к снижению плотности состояний на уровне Ферми, что вместе с фактором рассеяния электронов проводимости на дефектах обусловливает значительное

уменьшение удельной проводимости при отклонении от стехиометрического состава (рисунок 31) [195,196].



Рисунок 31. Теоретически рассчитанные и экспериментальные значения удельного сопротивления для TiN_x в зависимости от концентрации вакансий [196].

Для диборидов переходных металлов IV–VI групп характерна гексагональная слоистая структура типа AlB₂ (пространственная группа P6/mmm), в которой между графеноподобными слоями атомов бора интеркалированы атомы металла, расположенные между центрами гексагонов из соседних слоев бора.

Энергетические зависимости плотности электронных состояний для диборидов переходных металлов IV–VI групп схожи между собой и состоят из трех частей: (1) пик, присутствующий в низкоэнергетической области, связан с локализованными или сильно связанными *s*-электронами бора; особенности (2) и (3) отвечают связывающим и разрыхляющим состояниям около уровня Ферми, образованным в результате гибридизации *d*-орбиталей металла и В-2*p* орбиталей и разделенные псевдозапрещенной зоной (минимум плотности состояний). Также для всех рассматриваемых соединений характерно наличие ненулевой электронной плотности состояний на уровне Ферми, и, как следствие, они обладают металлической проводимостью. Было показано [197], что основной причиной металлической проводимости диборидов переходных металлов является существование связей между атомами металла, образующихся наряду с сильными ковалентными связями В-В и более слабыми ионно-ковалентными взаимодействиями между металлом и бором со смещением электронной плотности от металла к бору. Таким образом, в диборидах также, как и в карбидах, нитридах и монооксидах переходных металлов, наблюдается наличие одновременно металлического, ковалентного и ионного типов взаимодействия. Устойчивость данных соединений снижается при переходе от боридов переходных металлов IV группы к боридам переходных металлов VI группы [197,198]. Это объясняется смещением уровня

Ферми из минимума плотности состояний между связывающей и разрыхляющей зонами (в случае TiB₂, ZrB₂ и HfB₂), когда все связывающие состояния заполнены, а все разрыхляющие – свободны, в сторону повышения энергии, что соответствует частичному заполнению разрыхляющих состояний и, следовательно, уменьшению стабильности структуры. Данную тенденцию можно проследить на примере диборидов титана, ванадия и хрома, энергетические зависимости плотности состояний которых представлены на рисунке 32. Смещение уровня Ферми в разрыхляющую зону приводит к понижению энергии химических связей, что отражается в уменьшении температуры плавления и твердости соединений.



Рисунок 32. Общие и парциальные электронные плотности состояний для TiB₂, VB₂ и CrB₂ (слева направо) [197].

1.4.3. Реакционная способность бинарных соединений переходных металлов IV – VI групп

Наряду с высокой электропроводностью вышерассмотренные бинарные соединения относительно устойчивы к окислению кислородом воздуха. Температуры начала активного протекания реакции для компактных беспористых образцов варьируются в диапазоне 600 – 1400 °С и представлены в таблице 6. Данные значения существенно зависят от дефектности структуры и пористости материалов и уменьшаются с их ростом. При переходе к наноразмерным объектам реакционная способность повышается.

Таблица 6. Температура (°С) начала активного окисления карбидов, нитридов, диборидов и монооксидов переходных металлов IV – VI групп [199].

	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Та	Cr	Мо	W
С	1200 (TiC)	1100 (ZrC)	900 (HfC)	800 (VC)	600 (NbC)	650 (TaC)	1300 – 1400 (Cr ₃ C ₂)	900 (Mo ₂ C)	800 (WC)
Ν	1200 (TiN)	600 (ZrN)	600 (HfN)	700 (VN)	600 (NbN)	600 (TaN)			

В	1100 (TiB ₂)	1100 (ZrB ₂)	1100 (HfB ₂)		700 (TaB ₂)	1000 (CrB ₂)	1100 (W ₂ B ₅)
0	800 (TiO)						

Причиной относительной устойчивости данных соединений является наличие на их поверхности естественного оксидного слоя, выполняющего защитную функцию. Очевидно, что состав и структура поверхности электродного материала оказывает большое влияние на особенности протекания электрохимических процессов, а, следовательно, энергетические и мощностные характеристики ХИТ. Поэтому важно понимать, насколько критичным является наличие или отсутствие оксидного слоя на поверхности, который для разных материалов может характеризоваться различными толщиной и структурой, составом и стабильностью в условиях работы литий-воздушного аккумулятора. В связи с этим, необходимо более детальное рассмотрение методов получения неокисленных поверхностей бинарных соединений переходных металлов и механизмов их окисления в условиях окружающей среды, а также проведение сравнительного анализа соответствующих материалов с «чистой» и окисленной поверхностями с точки зрения эффективности функционирования в качестве положительного электрода, включая их устойчивость к продуктам восстановления кислорода (надпероксид и пероксид лития), образующимся при разряде литий-воздушного аккумулятора.

Получение атомарно-чистых поверхностей

Атомарно-чистые кристаллические поверхности монокристаллов карбидов и нитридов переходных металлов можно получить распылением ионным пучком (Ar⁺) и термической обработкой в условиях сверхвысокого вакуума, а также путем их комбинации [200-203]. Распыление ионным пучком проводят при ускоряющем напряжении 500 В и одновременном нагреве образца до 600°C, при этом атомы верхнего слоя выбиваются ионами аргона. Термическая обработка представляет собой быстрый разогрев образца до высоких температур 1400 – 1700°C в условиях сверхвысокого вакуума (< 10^{-8} Па), осуществляемый путем электронной бомбардировки поверхности в течение 5 – 10 с. Для достижения максимальной степени очистки данные процедуры повторяют несколько раз.

Необходимо отметить, что при термической обработке, как правило, не возникают нежелательные изменения состава и структуры поверхности, которые могут наблюдаться после распыления ионным пучком. Часто термической обработке в условиях сверхвысокого вакуума предшествует выдержка кристалла в атмосфере кислорода при давлении 10⁻⁷ – 10⁻⁸ мбар при

1200°С в течение 30 минут [204]. При этом кислород взаимодействует с углеродными загрязнениями с образованием летучих соединений. После очистки поверхности от углерода кислород удаляют быстрым нагревом до высоких температур. Получающиеся в результате термической обработки поверхности характеризуются содержанием кислорода, не превышающим 5 ат.% в поверхностном слое толщиной 1 нм, а дифракционные картины медленных электронов содержат только рефлексы, соответствующие ориентации рассматриваемого монокристалла (рисунок 33).



Рисунок 33. Дифракционная картина поверхности (111) монокристалла ТіС после ее термической обработки при 1600°С в условиях сверхвысокого вакуума. Изображение получено методом ДМЭ при энергии электронов 54 эВ.[205]

Механизмы окисления

Существует множество работ [199,206-213,214], направленных на изучение механизмов окисления карбидов, нитридов, монооксидов и диборидов переходных металлов, включающих процессы адсорбции кислорода на поверхности с последующим разрывом и образованием соответствующих связей и, как результат, формированием оксидов переходных металлов и неметаллов (в ряде случаев). Далее более подробно рассмотрен каждый класс соединений.

Карбиды

Суммарно процесс окисления карбидов переходных металлов IV – V групп и Mo₂C при комнатной температуре можно описать с помощью следующей схемы [199]:

 $MC + O_2 \rightarrow MC_xO_v + C \rightarrow MO_2 + C.$

Согласно данной схеме, на первой стадии взаимодействие карбида с молекулярным кислородом приводит к образованию оксикарбидных твердых растворов в широком диапазоне составов, характеризующихся большей дефектностью, чем исходный карбид. Также при этом наблюдается выделение элементарного углерода, сегрегирующего на поверхности. На примере монокристалла TiC (001) экспериментально (РФЭС) и теоретически (ТФП) было показано [206], что формированию оксикарбидов предшествует адсорбция и диссоциация молекул кислорода на поверхности карбида с наиболее стабильным расположением атомов кислорода в позициях CTiTi –

пустотах, координированных тремя поверхностными атомами (рисунок 34). Для последующей замены связи Ti-C на Ti-O необходимо преодоление активационного барьера, что становится возможным только благодаря параллельному протеканию энергетически выгодных процессов образования связей C-C (выделение элементарного углерода) при комнатной температуре или C-O (выделение CO или CO₂) при повышенной температуре (рисунок 35). В последнем случае схема механизма окисления карбидов выглядит следующим образом:

 $MC + O_2 \rightarrow MC_xO_y + CO / CO_2 \rightarrow MO_2 + CO / CO_2.$



Рисунок 34. Схема наиболее стабильного расположения атомов кислорода в ямочных позициях СТіТі на поверхности ТіС (001) после адсобции и диссоциации молекул кислорода. Атомы Ті показаны светло-серыми сферами, атомы С – серыми, атомы О – темно-серыми. [206]

На второй стадии окисления из оксикарбидов с высоким содержанием кислорода формируются и растут зародыши МО₂, что также сопровождается сегрегацией элементарного углерода на поверхности или выделением СО/СО₂. [207] Все этапы окисления карбидов переходных металлов IV – V групп, на примере TiC, можно описать следующими уравнениями реакций:

 $TiC + m/2 O_2 = TiC_{1-m}O_m + m C;$

 $TiC + n O_2 = TiC_{1-n}O_n + n CO;$

 $TiC + 3/2n O_2 = TiC_{1-n}O_n + n CO_2;$

 $TiC_{1-n}O_n + (3-2n)/2 O_2 = TiO_2 + 1-n CO.$

В отличие от карбидов переходных металлов IV – V групп и Mo_2C , Cr_3C_2 и WC в процессе окисления не образуют промежуточные оксикарбидные твердые растворы, а сразу превращаются в соответствующие оксиды Cr_2O_3 и WO₃ [199]. Схема реакции в этом случае имеет вид:

 $MC + O_2 \rightarrow M_xO_y + C / CO / CO_2$.



Рисунок 35. Схематическое изображение двух возможных путей замещения атома углерода в подрешетке неметалла атомом кислорода, адсорбированным на поверхности TiC (001), с образованием С-С связи (b) или С-О связи (c) с возможной последующей десорбцией молекулы СО (d). Атомы Ti показаны светло-серыми сферами, атомы С – серыми, атомы О – темно-серыми. [206]

Нитриды

Окисление нитридов переходных металлов протекает по схожему механизму: образование оксидов металлов через промежуточные оксинитридные твердые растворы, сопровождающееся выделением газообразного N₂ или NO [199]. Как и в случае карбидов, согласно ТФП расчетам [208], замена связи Ti-N на Ti-O является эндотермическим процессом. Однако, окисление в целом оказывается термодинамически разрешенным благодаря энергии, высвобождаемой при диссоциативной адсорбции O_2 и образовании связей N-N / N-O. Таким образом, механизм окисления нитридов переходных металлов можно представить следующей схемой:

 $MN + O_2 \rightarrow MN_xO_y + N_2 / NO \rightarrow MO_2 + N_2 / NO.$

Монооксиды

Взаимодействие монооксидов переходных металлов с кислородом протекает без выделения побочных продуктов, таких как С / СО / СО₂ и N / NO, характерных для карбидов и нитридов соответственно. В результате образуются оксиды соответствующих металлов в высшей степени

окисления с возможной примесью субоксидов с промежуточными степенями окисления металла [209]:

 $MO + O_2 \rightarrow M_xO_y \rightarrow MO_2.$

Дибориды

В отличие от карбидов, нитридов и монооксидов, дибориды переходных металлов подвергаются стехиометрическому окислению с образованием смеси оксидов металла и бора [210,211]:

 $MB_2 + O_2 \rightarrow MO_2 + B_2O_3.$

В зависимости от температуры окисления слой образующихся продуктов может проявлять «защитные» функции по отношению к дальнейшему окислению (при низких температурах), либо не проявлять таковых (при окислении при высоких температурах). Верхняя граница низкотемпературного режима зависит от ряда факторов, таких как внешнее давление, парциальное давление кислорода и поток газа, но обычно наблюдается между 1100 и 1200 °C на воздухе. Ниже граничной температуры оксидная пленка имеет двуслойное строение [212]: внешний слой представляет собой аморфный B_2O_3 , а внутренний – пористый MO_2 с порами, заполненными аморфным B_2O_3 . Согласно предложенной модели [213], скорость окисления определяется диффузией кислорода через B_2O_3 , который плавится выше 450 °C; транспорт кислорода через MO_2 незначителен.

В высокотемпературном режиме [214] «защитная» функция оксидного слоя нарушается в результате испарения B₂O₃ и освобождения пор в оксиде металла. Поэтому скорость дальнейшего окисления диборида зависит от пористости слоя оксида металла, которую можно регулировать, меняя условия высокотемпературного окисления.

Отметим, что устойчивость к окислению всех вышерассмотренных бинарных соединений переходных металлов в значительной степени зависит от дефектности структуры. Наличие вакансий в кристалле может обеспечить дополнительные диффузионные пути для кислорода, тем самым понижая энергию активации, необходимую для осуществления реакции окисления, по сравнению с соответствующим значением для идеальной структуры.

Получение углеродных покрытий

Как видно из описанных выше механизмов окисления карбидов, нитридов и монооксидов переходных металлов IV – VI групп, во всех случаях окисленная поверхность представляет собой слой оксикарбидов, оксинитридов или субокисдов, покрытый оксидом металла в высшей степени окисления. Исключение составляют карбиды, при окислении которых также выделяется

элементарный углерод, сегрегирующий на поверхности. С целью разделения влияния оксидных форм и углеродной прослойки на устойчивость карбидного материала положительного электрода к продуктам и интермедиатам восстановления кислорода, образующимся при разряде литийвоздушного аккумулятора, возникает необходимость в получении углеродных покрытий на поверхности карбида, не содержащих оксиды. Существует множество работ [215-220], посвященных получению графена, эпитаксиально выращенного на предварительно очищенной поверхности монокристаллов МС (111), а также гафеновых нанолент, формирующихся на ступенчатых вицинальных поверхностях, например МС (755). Синтез таких структур осуществляют методом химического осаждения из газовой фазы, содержащей углеводороды (бензол [215], толуол [216], этилен [217-219], метан [220]), термически разлагающиеся на поверхности монокристалла, поддерживаемого при температуре 800 – 1300°C. Анализ дифракционных картин медленных электронов графена на атомарно-гладкой поверхности кристалла, выявил суперпозицию рефлексов, относящихся к поверхности МС (111) или МС (755) и графиту (0001), которые развернуты на 30° по отношению друг к другу (рисунок 36).



Рисунок 36. (а) Картина ДМЭ монослоя графена, выращенного на TiC (111) и (б) схематическое изображение (а) [217].

Было показано [219], что по сравнению с формированием первого слоя графена, для которого достаточна экспозиция углеводорода несколько сотен ленгмюр (1 $\Pi = 10^{-6}$ Topp•c), рост второго слоя возможен только при значительно большей экспозиции – ~8•10⁵ Π , а рост третьего слоя протекает намного медленнее второго. На рисунке 37 показана зависимость отношения интенсивностей пиков C 1*s*, соответствующих графеновому слою и карбидной подложке, от

экспозиции этилена, на которой можно выделить области образования первого, второго и третьего слоя. Таким образом, энергия активации разложения углеводорода на поверхности карбида резко возрастает на каждой стадии образования графенового покрытия. Благодаря большой разнице между скоростями роста, слойность покрытия можно прецизионно контролировать, регулируя экспозицию газа.



Рисунок 37. Отношение интенсивностей С 1s пиков для графенового слоя и подложки TaC как функция экспозиции этилена [219].

1.5. Заключение

Разработка литий-воздушного аккумулятора упирается в ряд проблем, множество из которых связано с процессами, протекающими на положительном электроде. Среди них не последнее место занимает проблема химической устойчивости материала положительного электрода к интермедиатам ($\text{Li}^+ \cdot \text{O}_2^-$) и продуктам (Li_2O_2) электрохимического восстановления кислорода. В отличие от углерода, который окисляется в присутствии надпероксид-анионов, и благородных металлов, использование которых, несмотря на высокую электрохимическую и химическую устойчивость, не является перспективным из-за их большой удельной массы и высокой стоимости, бинарные соединения переходных металлов IV – VI групп привлекают внимание благодаря их высокой (сопоставимой с металлами) электропроводности при коммерческой доступности в форме нанопорошков по приемлемой цене. Кроме того, присутствие на поверхности естественного оксидного слоя способствует существенному повышению их стабильности к дальнейшему окислению вплоть до 600 – 1500°С. Однако, наличие данного слоя требует проведения дополнительных исследований, направленных на изучение влияния его толщины, состава и

устойчивости в условиях работы литий-воздушного аккумулятора на протекание потенциалобразующей реакции.

В рамках данной работы проводили исследование бинарных соединений (карбид, нитрид, монооксид, диборид) титана как материалов положительных электродов литий-кислородных ячеек, так как они обладают наименьшей плотностью (таблица 7) и, следовательно, как ожидается, лучшими удельными характеристиками.

Таблица 7. Плотность (г/см³) карбидов, нитридов, диборидов и монооксидов переходных металлов IV – VI групп.

	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Та	Cr	Мо	W
С	4.93	6.73	12.20	5.77	7.82	14.30	6.68	9.18	15.62
	(TiC)	(ZrC)	(HfC)	(VC)	(NbC)	(TaC)	(Cr ₃ C ₂)	(Mo ₂ C)	(WC)
Ν	5.22	7.09	13.90	6.13	8.47	13.70	6.51	9.46	17.80
	(TiN)	(ZrN)	(HfN)	(VN)	(NbN)	(TaN)	(Cr ₂ N)	(Mo ₂ N)	(WN)
В	4.52	6.10	10.50	5.10	6.97	11.15	5.22	7.12	11.00
	(TiB ₂)	(ZrB ₂)	(HfB ₂)	(VB ₂)	(NbB ₂)	(TaB ₂)	(CrB ₂)	(MoB ₂)	(W ₂ B ₅)
0	4.95 (TiO)			5.76 (VO)	7.30 (NbO)				

Глава 2. Методики, использованные в работе

2.1 Изготовление положительных электродов 2.1.1 Изготовление дисковых электродов

Для изготовления дисковых электродов электроэрозионным методом вырезали заготовки диаметром 3 мм из плотных поликристаллических пластин TiC (99.5 %), TiN (99.5 %), TiO (99.9 %) или TiB₂ (99,5 %) (Cathay Anvanced Materials, Ltd.), которые затем герметично закрепляли в полиэфирэфиркетонных трубках, выполняющих роль корпуса электрода. Электрическим выводом служил стержень из нержавеющей стали, который вставляли в трубку с другого конца, а контакт с активным материалом обеспечивали с помощью проводящей серебряной эпоксидной смолы (Epoxy Technology, Inc.). Далее выходящую наружу поверхность заготовок, представляющую собой круг диаметром 3 мм, шлифовали, последовательно используя грубую и мелкозернистую абразивную бумагу. На следующем шаге осуществляли полировку поверхности до достижения зеркального блеска с помощью 6, 3 и 1 мкм алмазных суспензий (Bio Diamant Liquids, Heraeus Kulzer GmbH), после чего готовые электроды промывали этиловым спиртом и сушили в сушильном шкафу.

Для экспериментов по исследованию изменения состава поверхности при потенциодинамическом циклировании методом РФЭС электроды изготавливали в виде дисков диаметром 15 мм без их последующего закрепления в корпусе. Остальные операции выполняли, как описано выше.

2.1.2. Изготовление электродов из порошка ТіС

На первом этапе изготовления порошковых электродов получали суспензию путем добавления (40 - 60 HM, 99%. Alfa Aesar) в раствор порошка TiC функционализированного поливинилиденфторида (Kynar ADX 161, Arkema) в N-метилпирролидоне (99+%, Alfa Aesar) при массовом соотношении активного вещества и полимерной связки 95:5. Гомогенности суспензии достигали благодаря ультразвуковой обработке с помощью УЗ гомогенизатора (SONOPULS HD 3400, Bandelin) в течение нескольких минут. Готовую суспензию напыляли на алюминиевую сетку (EQ-bcanf-55u, MTI Corporation) при помощи аэрографа (Ultra, Harder & Steenbeck Airbrush) с последующей сушкой электрода при 80°С; данную процедуру повторяли несколько раз для достижения необходимой массы электрода. Затем электроды сушили в колбах Шленка под вакуумом (10^{-2} мбар) в течение 12 часов при температуре 120° С для удаления следов растворителя и воды. Затем электроды без контакта с воздухом переносили в перчаточный бокс с атмосферой аргона (СПЕКС ГБ, Спектроскопические системы, содержание влаги $< 10^{-7}$ объемных долей, кислорода $< 10^{-6}$) для дальнейшей сборки ячеек.

2.1.3. Изготовление электродов из пористого золота

Для изготовления электродов из пористого золота сначала получали сплав металлического золота и серебра (ФГУП «Московский завод по обработке специальных сплавов», 99.99%). Для этого их измельчали и смешивали в массовом соотношении 1:1. Смесь помещали в углеродный тигель и выдерживали при температуре 1100 °C в атмосфере азота в течение 2 часов. Полученные слитки прокатывали на вальцах для формирования фольги толщиной 40 мкм, которую затем отжигали при 800 °C в течение 2 часов для релаксации механических напряжений. Далее фольгу травили концентрированной азотной кислотой при комнатной температуре в течение 24 часов. После травления ее выдерживали в деионизированной воде в течение 24 часов для удаления кислоты и нитрата серебра. Оцененный средний размер пор в электродах, приготовленных таким способом, соответствовал приблизительно 20 нм (рисунок 38а). Последующий отжиг фольги из пористого золота при 300°C в течение 1 часа привел к увеличению среднего размера пор до 180-200 нм (рисунок 386).



Рисунок 38. Распеределение пор по размерам для электродов из пористого золота после (а) травления азотной кислотой и (б) после травления азотной кислотой с последующим отжигом при 300°C в течение 1 часа. Распределение пор по размерам получали путем статистического анализа нескольких РЭМ изображений; число измеренных пор составило 200-250 штук в каждом случае.

2.2. Подготовка поверхностей монокристаллов TiC для модельных экспериментов

Для изучения взаимодействия TiC с Li₂O₂, LiO₂ и KO₂ использовали полированные монокристаллы, срезанные вдоль плоскостей (755) и (111) (МаТесК, шероховатость 1 нм). Все

эксперименты по подготовке и обработке поверхности монокристаллов проводили в камере подготовки РФЭ-спектрометра на канале синхротронного излучения RGBL (BESSY II, HZB).

Атомарно-чистые поверхности кристаллов получали в два этапа. На первом этапе проводили отжиг при 1150°C в течение 20 мин при давлении кислорода 10⁻⁷ мбар, после чего кристаллы до комнатной температуры. Далее кристаллы подвергали термическому охлаждались циклированию в условиях сверхвысокого вакуума путем быстрого (несколько секунд) нагрева 1300°C И электронным пучком до дальнейшего естественного охлаждения. Цикл нагрев/охлаждение проводили несколько раз. Нагрев монокристалла осуществляли путем бомбардировки ускоренными электронами, вылетающими под действием напряжения 1 кВ, приложенного между нитями накала и образцом; температуру образца регулировали изменением тока, пропускаемого через филаменты. Контроль температуры кристалла осуществляли при помощи пирометра Keller MSR.

Термическое окисление поверхности кристалла TiC (755) проводили при комнатной температуре и $pO_2 = 200$ мбар, 500° C и $pO_2 = 10^{-7}$ мбар, а также 1100° C и $pO_2 = 10^{-7}$ мбар в течение 30 мин.

Для обработки поверхности кристалла TiC (755) атомарным кислородом проводили ее обработку УФ-излучением в озон-кислородной атмосфере в течение 20 минут. В качестве источника излучения служила ртутная УФ-лампа низкого давления, одновременно излучающая свет с длинами волн 184.9 и 253.7 нм. Озон получали с помощью озонатора TC-1KC при подаче в него кислорода со коростью 1 л/мин. Выходящий из озонатора газ представлял собой смесь приблизительно 1% озона и 99% кислорода. Смесь подавали через тефлоновую трубку в камеру подготовки РФЭ-спектрометра, используя натекатель. Общее давление а камере составляло 200 мбар.

Кроме того поверхность TiC (755) подвергали рективному распылению ионами кислорода, генерируемых при помощи ионного источника IQE 11/35 (SPECS GmbH) с покрытым оксидом иттрия иридиевым катодом, стабильным при работе с реакционноспособными газами. Рабочее давление кислорода в основной камере источника поддерживали на уровне 10^{-5} мбар. Толщину оксидного слоя, получаемого на поверхности монокристалла TiC, варьировали путем изменения энергии ионов в диапазоне 500-1000 эВ и времени распыления в интервале 10-20 минут. Все эксперименты проводили при нормальном угле падения пучка к поверхности кристалла. Обработка поверхности ионным пучком сопровождалась ее термической обработкой при 300°C в течение 1 часа при давлении кислорода 10^{-7} мбар для структурирования оксидного слоя.

Графеновый слой на поверхности TiC (755) выращивали методом химического осаждения из газовой фазы с использованием пропилена (C_3H_6) в качестве прекурсора. Монокристалл нагревали до 850°C и выдерживали при давлении пропилена около 10⁻⁶ мбар в течение 5 минут в препаративной камере РФЭ-спектрометра. Далее следовало медленное охлаждение кристалла до комнатной температуры со скоростью 1 – 2°C/мин.

 Li_2O_2 осаждали на чистую, окисленную и покрытую графеновым слоем поверхность TiC (755). Для получения Li_2O_2 на поверхность кристалла напыляли металлический литий из Li источника (SAES) при комнатной температуре и давлении кислорода в препаративной камере РФЭспектрометра 10^{-7} мбар. Аналогичным образом получали KO₂ при давлении кислорода в препаративной камере 8•10⁻⁵ мбар. Для получения LiO₂ (стабильного при температуре ниже 25 K) проводили напыление металлического лития на чистую поверхность TiC (755), охлажденную до 5 К с использованием жидкого гелия при давлении кислорода в камере спектрометра 5•10⁻⁷ мбар.

2.3 Методы исследования, используемые в работе 2.3.1. Сборка ячеек и электрохимические измерения

Ячейки с дисковыми электродами

Тестирование дисковых электродов методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) проводили в герметичных трехэлектродных ячейках собственной разработки. В качестве электролитов использовали 0.1 М растворы перхлората лития (battery grade, 99.99%, Sigma-Aldrich) в диметилсульфоксиде (ДМСО, безводный, \geq 99.9%, Sigma-Aldrich), N,N-диметилацетамиде (ДМА, безводный, 99.5%, Acros Organics), 1,2-диметоксиэтане (ДМЭ, безводный, 99.5%, Sigma-Aldrich) и ацетонитриле (градиентная чистота для жидкостной хроматографии, \geq 99.9%, Merck Millipore). Содержание воды в электролите не превышало 30 м.д., согласно титрованию по методу Карла Фишера с помощью кулонометрического титратора 831 КF Coulometer (Metrohm). Электролит насыщали особо чистым кислородом (Логика, 99.9999%) путем продувки ячейки в течение 20 минут через капилляр, погруженный в раствор. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку. Электродом сравнения служил Ag⁺/Ag-электрод, в котором серебряная проволока погружена в электролит, представляющий собой раствор 0.01 М AgNO₃ (Sigma-Aldrich) и 0.1 М перхлората тетрабутиламмония (TBAClO₄, для электрохимического анализа, ≥ 99.0%, Sigma-Aldrich) в ацетонитриле, отделенный от основного объема электролита пористым стеклом Vycor. Потенциал электрода сравнения определяли путем калибровки относительно пары ферроцений/ферроцен (Fc⁺/Fc, 0.64 В отн. СВЭ) (рисунок 39), используя раствор 0.02 M Fc (98%, Sigma-Aldrich) и 0.1 M TBAClO₄ в соответствующем растворителе (ДМСО

или ацетонитрил) в качестве электролита и платиновый дисковый электрод и платиновую проволоку в качестве рабочего и вспомогательного электродов соответственно. Сборку ячеек осуществляли в сухом перчаточном боксе с атмосферой аргона (Labconco Protector CA или СПЕКС ГБ).



Рисунок 39. Циклическая вольтамперограмма, полученная на дисковом платиновом электроде в электролите 0.02 М Fc и 0.1 М ТВАСЮ₄ в ДМСО относительно электрода сравнения Ag+/Ag в 0.01 М AgNO₃ и 0.1 М ТВАСЮ₄ в ацетонитриле.

Для проведения анализа эволюции состава поверхности дискового электрода TiC методом *ex situ* РФЭС при циклировании в электролите на основе ДМСО сборку и вольтамперные измерения трехэлектродных ячеек с прижимной конструкцией осуществляли в наполненном аргоном перчаточном пакете, напрямую подсоединенном к шлюзу РФЭ-спектрометра. Перчаточный пакет откачивали и наполняли особо чистым аргоном (Linde group, 99.9999%) пять раз перед каждой сборкой/разборкой ячейки. Для насыщения электролита особо чистым кислородом перчаточный пакет был оборудован газовым вводом/выводом с гидрозатвором, предотвращающим обратную диффузию воздуха из окружающей среды в ячейку или пакет.

Измерение циклических вольтамперограмм проводили при скорости развертки потенциала 100 мВ/с в диапазоне потенциалов 1.5 – 4.5 В отн. Li⁺/Li (для TiC, TiN, TiO и TiB₂) или 1.5 – 4.2 В отн. Li⁺/Li (для стеклоуглерода). Для проведения измерений использовали потенциостаты BioLogic SAS SP-200 и SP-300.

Ячейки для in situ РФЭС анализа

Ячейки для проведения исследований методом *in situ* РФЭС представляли собой сэндвичевую конструкцию, схематически показанную на рисунке 40.



Рисунок 40. Схема электрохимической ячейки для проведения *in situ* РФЭС измерений.

Положительный электрод был приготовлен из небольшого количества нанопорошка TiC (40 – 60 нм, 99%, Alfa Aesar), втертого в поверхность мембраны литий-проводящего твердого стеклокерамического электролита Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃ со структурой NASICON. Предварительно на поверхность мембраны методом магнетронного распыления были нанесены никелевые полоски, выполняющие роль электрических контактов. В качестве отрицательного электрода использовали литиевую фольгу толщиной 0.2 ± 0.01 мм (99.99%, China Energy Lithium Co., Ltd.). Двухэлектродную ячейку собирали в перчаточном боксе с атмосферой аргона путем послойной укладки литиевой фольги, пористого полипропиленового сепаратора (ПОРП-А1, ООО НПП «УФИМ»), смоченного электролитом состава 1 М бис-трифторметилсульфонилимид лития (LiTFSI, Sigma-Aldrich) в бис-трифторметилсульфонилимиде 1-этил-3-метилимидазолия (EMI TFSI, ≥ 98%, Sigma-Aldrich), и твердого электролита с нанесенной на него пленкой активного материала. Использование сепаратора, смоченного электролитом на основе ионной жидкости, необходимо предотвращения возможного взаимодействия металлического лития с для поверхностью мембраны твердого электролита, а также для обеспечения плотного контакта отрицательного электрода с электролитом. Полученную сборку помещали между двумя пластинами из нержавеющей стали, причем пластина со стороны положительного электрода имела отверстие. Готовую ячейку переносили в спектрометр без контакта с воздухом и подсоединяли к потенциостату SP-200 (BioLogic SAS Instruments) через вакуумные электрические вводы в камере спектрометра. Гальваностатический разряд ячейки проводили при постоянном токе 1 мкА, разбив весь процесс на ряд последовательных стадий, каждая из которых сопровождалась протеканием заряда 250 нАч. В процессе работы ячейки в камере спектрометра поддерживали давление кислорода 0.1 мбар. После каждой стадии гальваностатического разряда снимали фотоэлектронные спектры.

Ячейки для исследования морфологии продукта

Лля анализа морфологии продукта восстановления кислорода, образующегося на положительных электродах, изготовленных из различных материалов: пористое золото, углеродная бумага (толщина 380 мкм, SIGRACET GDM cfnf # 4412, SGL GROUP) и порошок TiC (40 – 60 нм, 99%, Alfa Aesar), осуществляли сборку герметичных двухэлектродных ячеек, разработанных и изготовленных самостоятельно. В качестве вспомогательного электрода использовали литиевую фольгу толщиной 0.2 ± 0.01 мм (99.99%, China Energy Lithium Co., Ltd.), отделяемую от выбранного рабочего (положительного) электрода пористым полипропиленовым сепаратором (ПОРП-А1, ООО НПП «УФИМ»), смоченным электролитом состава 1 M LiTFSI (Sigma-Aldrich) в ДМСО (безводный, \geq 99.9%, Sigma-Aldrich) или ДМЭ (безводный, 99.5%, Sigma-Aldrich). Содержание воды в электролите не превышало 50 м.д., согласно титрованию по методу Карла Фишера с помощью кулонометрического титратора 831 KF Coulometer (Metrohm). Сборку ячеек проводили в сухом перчаточном боксе с атмосферой аргона (СПЕКС ГБ). Готовые ячейки внутри перчаточного бокса помещали в герметичные контейнеры, оснащенные электрическими вводами и запорной арматурой для продувки кислородом. После извлечения из перчаточного бокса контейнеры с ячейками продували особо чистым кислородом в течение 15 минут и затем герметизировали, сохраняя таким образом атмосферу кислорода внутри контейнера, внутренний объем которого многократно превышал объем ячейки. Снижение давления кислорода при разряде ячеек при этом можно считать пренебрежимо малым по сравнению с его начальным давлением.

Гальваностатический разряд ячеек проводили при постоянной плотности тока 50 или 100 мкА/см² (на геометрическую площадь) с нижним пределом по напряжению 2 В. Для проведения измерений использовали многоканальный потенциостат MPG-2 (BioLogic SAS).

По окончании электрохимических измерений ячейки разбирали в перчаточном боксе с атмосферой аргона, а извлеченные рабочие электроды промывали от литиевой соли ацетонитрилом (градиентная чистота для жидкостной хроматографии, ≥ 99.9%, Merck Millipore), сушили под вакуумом в течение 15-20 минут при комнатной температуре и хранили под аргоном до проведения анализа на растровом электронном микроскопе.

2.3.2 Методы определения морфологии поверхности и состава положительных электродов

Морфологию исходной поверхности материалов, используемых в качестве положительного электрода, а также продукта восстановления кислорода (Li₂O₂) исследовали методом растровой электронной микроскопии при ускоряющих напряжениях 5-10 кВ. Изображения получали во

вторичных электронах при увеличениях до 80 000х. Были использованы следующие приборы: SUPRA 50VP (Carl Zeiss), NVision 40 (Carl Zeiss), SUPRA 40 (Carl Zeiss).

Рентгенофазовый анализ материалов положительных электродов проводили с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 с вращающимся анодом (излучение CuK α , шаг 2 Θ 0.02°, диапазон съемки 5 – 80°).

Спектры КР регистрировали при помощи ПЗС детекторов рамановского микроскопа Renishaw inVia. Оптимального качества спектров достигали при возбуждении лазером, работающим на длине волны 514 нм. Лазерный пучок фокусировали на образце объективом 50х в пятно диаметром ~ 5 – 10 мкм. Спектры регистрировали в диапазоне 100 – 2000 см⁻¹. Мощность лазера ограничивали путем использования светопоглощающих фильтров на оптическом пути.

2.3.3 Рентгеновские фотоэмиссионные исследования

Рентгеновские фотоэмиссионные исследования проводили, используя различное оборудование в Гельмгольц-центре в Берлине (HZB, Германия) и на синхротроне Elettra (Триест, Италия).

Исследование реакционной способности поверхности TiC (755) методом РФЭС выполняли на канале синхротронного излучения RGBL (HZB). Спектры высокого разрешения Ti 2p, C 1s, O 1s и Li 1s снимали с помощью анализатора энергии электронов SPECS Phoibos при кинетической энергии фотоэлектронов 50 эВ для обеспечения максимальной поверхностной чувствительности и 200 или 400 эВ для проведения количественного анализа состава. Калибровку энергии фотонов проводили, используя отражение второго порядка от дифракционной решетки.

Исследование электрохимической ячейки с твердым электролитом методом in situ РФЭС осуществляли на каналах синхротронного излучения ISISS (HZB) и ESCAmicroscopy (Elettra). Поверхность положительного электрода TiC была охарактеризована набором спектров Ti 2p, C 1s, O 1s и Li 1s, полученных после последовательных стадий разряда при кинетической энергии фотоэлектронов 200 эВ с помощью анализатора энергии электронов SPECS Phoibos 150 NAP (ISISS) (при давлении кислорода в камере спектрометра 0.1 мбар) или при энергии фотонов 647.9 с помощью 48-канального полусферического анализатора (ESCAmicroscopy) эB (при динамическом давлении кислорода у поверхности положительного электрода ~ 10⁻² мбар, обеспечиваемом подведенным капилляром). В последнем случае также проводили картирование состава поверхности. Для этого рентгеновский пучок фокусировали в пятно диаметром 120 нм с помощью зонной пластинки Френеля. В ряде экспериментов поверхность электрода обрабатывали атомарным кислородом, а также проводили травление поверхности аргоновым ионным пучком энергией 500 эВ в течение 10 мин для устранения примесного углерода.

Анализ полированных дисковых электродов методом *ex situ* РФЭС до и после электрохимического циклирования в насыщенном кислородом электролите на основе ДМСО проводили, используя спектрометр Kratos Axis ULTRA DLD, оснащенный монохроматическим источником Al K α (1486.7 эВ).

Все спектры описывали сверткой функций Гаусса и Лоренца в программном пакете Unifit 2014. Фон оптимизировали одновременно с аппроксимацией спектров, используя трехпараметрическую универсальную функцию Тугарда.

При проведении количественного анализа атомные доли компонент в спектрах (ат.%) рассчитывали из интегральных интенсивностей соответсвующих пиков, взятых при фиксированной кинетической энергии (200 или 400 эВ), нормированных на сечение фотоионизации и интенсивность потока фотонов, согласно формуле:

ат.
$$\mathcal{M}_i = \frac{c_i}{\sum_i c_i}$$
, где $C_i = \frac{I_i}{\sigma_i \times f}$,

где C_i – поверхностная концентрация компонента, I_i – интегральная интенсивность пика в спектре, соответствующего данной компоненте, σ_i – сечение фотоионизации для данного остовного уровня соответствующего элемента при данной энергии фотонов, f – интенсивность потока фотонов при данной энергии. Сечения фотоионизации брали из литературы [221], а интенсивность потока фотонов измеряли экспериментально. Для этого снимали спектры рентгеновского поглощения для золотой фольги в режиме полного электронного выхода во всем диапазоне энергий фотонов. Фольгу предварительно очищали от поверхностных загрязнений бомбардировкой Ar⁺ при ускоряющем напряжении 1 кВ. Полученные спектры поглощения делили на полный квантовый выход золота, рассчитанный теоретически [222]. Измерения РФЭ-спектров осуществляли в режиме работы синхротрона при постоянном токе кольца, поддерживаемом путем частой инжекции электронов, поэтому нормирование на ток кольца не проводили.

Для оценки толщины слоя TiO₂ (*h*) на поверхности TiC использовали уравнение Хилла [223] :

$$h = \lambda_{TiO_2} \cos \theta \left(\frac{N_{TiC} \lambda_{TiC}}{N_{TiO_2} \lambda_{TiO_2}} \frac{I_{TiO_2}}{I_{TiC}} + 1 \right),$$

где λ_{TiC} и λ_{TiO2} – средние длины свободного пробега фотоэлектронов при неупругом рассеянии в TiC и TiO₂ при заданной кинетической энергии фотоэлектронов; θ - угол эмиссии фотоэлектронов, измеренный относительно нормали к поверхности образца; N_{TiC} и N_{TiO2} – атомные плотности атомов Ti в TiC и TiO₂, I_{TiC} и I_{TiO2} – интегральные интенсивности дублетов, соответствующих TiC и TiO₂ в спектрах Ti 2*p*, нормированные на произведение сечения фотоионизации и интенсивности потока фотонов. Длину свободного пробега фотоэлектронов при неупругом рассеянии оценивали по TPP-2M уравнению (Tanuma, Powell, Penn) [224]:

$$\begin{split} \lambda &= \frac{E}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - CE^{-1} + DE^{-2}]} \left(\hat{A} \right), \\ \text{где } E_p &= 28.8 \left(\frac{N_{\nu}\rho}{M} \right)^{1/2} (eV), \\ \beta &= -0.10 + 0.944 \left(E_p^2 + E_g^2 \right)^{-0.5} + 0.069 \rho^{0.1}, \\ \gamma &= 0.191 \rho^{-0.50}, \\ C &= 1.97 - 0.91U, \\ D &= 53.4 - 20.8U, \\ U &= \frac{N_{\nu}\rho}{M} = \frac{E_p^2}{829.4'}, \end{split}$$

E – кинетическая энергия фотоэлектронов, E_p – энергия плазмонов свободных электронов, N_v – число валентных электронов на молекулу, ρ – плотность (г/см³), M – молярная масса, E_g – ширина запрещенной зоны (эВ).

2.3.4 Спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения

Спектроскопию ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (БТСРСП) использовали для определения направлений химических связей в графеновом слое, выращенном на чистой поверхности TiC (755), что позволило выявить ориентацию слоя по отношению к поверхности монокристалла. Спектры рентгеновского поглощения измеряли в режиме полного электронного выхода на линии RGBL синхротрона BESSY II. Образец при этом был электрически развязан с корпусом спектрометра, заземление образца осуществляли через пикоамперметр Keithley 2635. 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 в пункте 2.3.3 методике.

2.3.5 Дифракция медленных электронов

Для определения кристаллической структуры поверхности монокристалла TiC (755), а также для исследования сплошности выращенного на ней графенового слоя и преимущественной ориентации его доменов использовали метод дифракции медленных электронов (ДМЭ). Дифрактограммы медленных электронов были получены на приборе Omicron LEED, установленном в камере пробоподготовки установки RGBL (синхротрон BESSY II), при значении энергии первичных электронов 125 эВ.

2.3.6 Расчет величины поверхностного сдвига остовного уровня (ПСОУ)

Моделирование ПСОУ для TiC (111) поверхности выполняли в рамках теории функционала плотности (ТФП), используя метод присоединённых плоских волн, в программном пакете VASP.

При моделировании поверхностных слоев использовали модель блока, содержащего от 4 до 12 атомных слоев каждого вида (Ті и С), с периодическими граничными условиями. Для выполнения условия электронейтральности каждый блок имел две поверхности: одна ограничена атомами Ті, другая – атомами С. Параметр элементарной ячейки на поверхности был зафиксирован и соответствовал расчетному объемному значению (3.0604 Å). Сдвиги остовных уровней рассчитывали в приближении начального состояния как изменение электростатического потенциала на атомных центрах, отсчитанное от центра блока.

Глава 3. Исследование электрохимического поведения бинарных соединений титана в качестве положительных электродов модельных литий-кислородных ячеек

3.1. Электрохимическая стабильность бинарных соединений титана

В рамках данной работы в качестве положительных электродов литий-кислородных аккумуляторов, альтернативных углероду, были исследованы бинарные соединения титана TiC, TiN, TiO и TiB₂, так как они обладают высокой удельной электропроводностью (5 – 100 кСм/см) и характеризуются сравнительно низкой плотностью (4.5 – 5.2 г/см³). Также для них характерно наличие на поверхности естественного оксидного слоя, обеспечивающего устойчивость к дальнейшему окислению кислородом даже при повышенных температурах (смотри пункт 1.4.3 литературного обзора).

Электрохимическую стабильность данных соединений определяли, используя полированные дисковые электроды (рисунок 41), изготовленные из плотной керамики. Качество полировки поверхности электродов контролировали методом растровой электронной микроскопии. На рисунке 42 показаны типичные микрофотографии поверхности электрода до и после полировки на примере TiC.



Рисунок 41. Изображение полированных дисковых электродов TiC, TiN, и TiO (слева направо).



Рисунок 42. Микрофотографии поверхности TiC дискового электрода, изготовленного из плотноспрессованной поликристаллической пластины, до (а) и после (б) полировки.



Рисунок 43. Дифрактограммы, полученные с дисковых электродов TiC (a), TiN (б), TiO (в) и TiB₂ (г). На вставке к рисунку (а) показан спектр КР для TiC электрода. Соответствие рефлексов той или иной фазе отмечено следующими обозначениями: * - TiC, • - TiN, • - TiO, ▼ - TiB₂, × - C. В квадратных скобках указаны номера карточек из базы данных PDF-2, использованных для идентификации фаз.

Однородность фазового состава дисков подтверждали методом рентгенофазового анализа. Согласно полученным дифрактограммам (рисунок 43), материалы электродов однофазны и соответствуют TiC и TiN с ГЦК структурой, TiO с моноклинной сингонией, характерной для высокодефектного монооксида титана, склонного к переходу метастабильного ОТ неупорядоченного (ГЦК решетка) состояния к упорядоченному [225], и TiB₂ с гексагональной структурой. Кроме того, в случае ТіС электрода при помощи спектроскопии КР была обнаружена примесь аморфного углерода (вставка на рисунке 43а). Присутствующий углерод может образовываться в качестве побочного продукта или оставаться как непрореагировавшее исходное вещество в процессе синтеза карбида титана, либо являться результатом естественного окисления карбида кислородом воздуха.

Измерение электрохимической стабильности рассмотренных электродов проводили в трехэлектродной ячейке методом циклической вольтамперометрии в рабочем диапазоне потенциалов 1.5 – 4.5 В отн. Li⁺/Li. Перед выполнением измерений электролит (0.1 M LiClO₄ в ДМСО) продували особо чистым аргоном в течение 20 минут для удаления следов растворенного кислорода. Как видно на рисунке 44, на поверхностях рассматриваемых электродов протекает ряд побочных процессов, задействующих как компоненты электролита, так и материал электрода. Резкий рост тока выше 4.2 В отн. Li⁺/Li в случае TiC (рисунок 44а) соответствует электрохимическому окислению ДМСО в присутствии следов воды с образованием диметилсульфона и протонов ((CH₃)₂SO + H₂O \rightarrow (CH₃)₂SO₂ + 2 H⁺) [226], которое также наблюдается на поверхности стеклоуглерода, стабильного в данном диапазоне потенциалов (рисунок 446, в), вероятно, связано с наличием на их поверхностях более толстого оксидного слоя и, как следствие, необходимостью большего перенапряжения для активации данного процесса.

При потенциалах 1.9 - 2.2 В отн. Li⁺/Li для всех рассматриваемых соединений титана, а также для титанового электрода (рисунок 44д) наблюдается катодный процесс, отсутствующий на стеклоуглероде (рисунок 44е). В связи с этим и на основании литературных данных, в соответсвии с которыми восстановление электролита на основе ДМСО начинается только ниже 1.4 В отн. Li⁺/Li [23], можно предположить, что данный процесс связан с восстановлением компонентов на поверхности электрода, а не с реакциями электролита. Так как все вышеупомянутые соединения титана как и металлический титан покрыты естественным слоем TiO_2 , рост катодного тока может быть результатом восстановления Ti^{4+} в оксиде до более низких степеней окисления или интеркаляции ионов Li⁺ в оксидный слой [227-229].

После анодной развертки до потенциала 4.5 В отн. Li⁺/Li последующий катодный полуцикл выявляет пик при 2.25 В, наиболее четко прослеживаемый на TiC (рисунок 45). Его интенсивность падает от цикла к циклу, что также наблюдается для тока окисления растворителя. Кроме того, при уменьшении верхнего предела потенциала до 4.2 В, что позволяет избежать активного разложения растворителя, данный пик отсутствует на вольтамперной кривой. Это позволяет приписать данный пик процессам, связанным с восстановлением продуктов окисления ДМСО.

В отличие от относительно стабильных TiC, TiN и TiO, TiB₂ подвергается активному электрохимическому окислению при потенциалах выше 3.2 В отн. Li⁺/Li (рисунок 44г). Это сопровождается ростом ответного катодного тока. Протекание побочных процессов, связанных с нестабильностью диборида титана, существенно затрудняет его использование в качестве положительного электрода литий-кислородного аккумулятора.



Рисунок 44. Циклические вольтамперограммы, полученные на полированных дисковых электродах (а) TiC, (б) TiN, (в) TiO, (г) TiB₂, (д) Ti и (е) CV. Измерения проводили в растворе 0.1 M LiClO₄ в ДМСО при скорости развертки 100 мВ/с после продувки электролита аргоном.


Рисунок 45. Циклические вольтамперограммы, полученные на полированном дисковом электроде TiC в насыщенном аргоном электроите 0.1 M LiClO₄ в ДМСО при скорости развертки 100 мВ/с с верхними пределами потенциала 4.2 и 4.5 В.

3.2. Электрохимическое восстановление кислорода на поверхности бинарных соединений титана

Как было отмечено в пункте 1.4.3 литературного обзора, для бинарных соединений переходных металлов IV – VI групп, в том числе и титана, характерно наличие естественного оксидного слоя, образующегося на поверхности при нормальных условиях. Как известно, для ТіС присутствие такого слоя увеличивает работу выхода по крайней мере на 1.3 эВ [201]. Тем не менее, при потенциодинамическом циклировании в 0.1 М LiClO₄ в ДМСО, насыщенным кислородом, полированный дисковый электрод демонстрирует выраженный катодный процесс, связанный с восстановлением кислорода на поверхности ТіС (рисунок 46а). Плотность тока на первой катодной развертке сопоставима с соответствующей для стеклоуглерода (СУ, рисунок 46г), и по аналогии с описанными в литературе углеродными материалами [36] пик при 2.3 В отн. Li⁺/Li можно отнести к реакции восстановления молекулы кислорода до надпероксид-аниона ($O_2^- + e^- \rightleftharpoons O_2^{-2-}$), а плечо при ≈ 2.0 В отн. Li⁺/Li – к переносу электрона на адсорбированный надперокид лития с образованием пероксида лития ($Li^+ \cdot O_2^- + Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li_2O_2$). На анодной развертке также наблюдается протекание нескольких процессов, однако, их разделение и интерпретация оказываются весьма затруднительными из-за частичного перекрывания соответствующих им пиков, тем не менее, их расположение в диапазоне потенциалов 3.0 – 4.0 В отн. Li⁺/Li дает возможность что данные процессы соответствуют разложению продуктов полагать. восстановления кислорода.

Дальнейшее циклирование показало постепенное уменьшение как катодного, так и анодного тока (рисунок 46а). Кроме того, положения пиков сдвигаются в сторону более отрицательных

потенциалов в катодной области и более положительных потенциалов в анодной области, что свидетельствует об увеличении перенапряжений, необходимых для активации соответствующих процессов. Разумно предположить, что наблюдаемые изменения циклической вольтамперограммы вызваны пассивацией электрода непроводящим слоем, что замедляет транспорт электронов, в то время как условия массопереноса остаются неизменными от цикла к циклу.



Рисунок 46. Циклические вольтамперограммы, полученные на полированных дисковых электродах (а) TiC, (б) TiN, (в) TiO и (г) CV. Измерения проводили в растворе 0.1 M LiClO₄ в ДМСО при скорости развертки 100 мВ/с после насыщения электролита кислородом.

Еще более быстрый спад тока наблюдали в случае TiN и TiO. Даже на первом цикле реакция восстановления кислорода на поверхностях данных электродов протекала при очень высоких перенапряжениях (рисунки 466 и в).

Для сравнения кинетических характеристик первой стадии восстановления кислорода на поверхностях TiC, TiN и TiO сначала проводили построение тафелевских зависимостей (рисунок 47). Из тангенса угла наклона прямых, аппроксимирующих линейные участки зависимостей, согласно уравнению $E = \frac{RT}{anF} ln i_0 + E_{\text{равн.}} - \frac{RT}{anF} \ln|i|$, рассчитывали коэффициенты переноса α , которые оказались равны 0.27, 0.11 и 0.19 для TiC, TiN и TiO соответственно. В уравнении Тафеля E – потенциал электрода, $E_{\text{равн.}}$ – равновесный потенциал протекающей на электроде полуреакции,

R – универсальная газовая постоянная, T – температура в Кельвинах, α – коэффициент переноса, n – число электронов, участвующих в полуреакции, F – число Фарадея, i_0 – плотность тока обмена, i – плотность тока на электроде.



Рисунок 47. Тафелевские зависимости для полированных дисковых электродов TiC, TiN и TiO, полученные из циклических вольтамперограмм, измеренных при скорости развертки 100 мВ/с. Красными прямыми показана аппроксимация линейных участков кривых. В таблице представлены соответствующие значения коэффициентов переноса, рассчитанные из тангенса угла наклона аппроксимирующих прямых.

Для оценки стандартной константы скорости k_0 рассматриваемой реакции на поверхностях TiC, TiN и TiO проводили аппроксимацию первого катодного полуцикла в программном пакете DigiElch (рисунок 48). При этом величины коэффициентов переноса фиксировали равными значениям, определенным выше. Согласно результатам аппроксимации, наблюдается снижение значения k_0 от 2.4•10⁻³ см/с для TiC до 4.0•10⁻⁵ см/с для TiO. Наблюдаемая тенденция для ряда TiC – TiN – TiO коррелирует с растущей от карбида к монооксиду склонностью данных соединений к образованию вакансий в подрешетке неметалла для TiC и в обеих подрешетках для TiN и TiO (см. пункт 1.4.1). Как было отмечено выше (см. пункт 1.4.2.2), наличие вакансий способствует ускорению диффузии кислорода вглубь материала, а, следовательно, более активному окислению поверхности, что может привести к большей ее пассивации.



Рисунок 48. Первые катодный полуциклы для полированных дисковых электродов (a) TiC, (б) TiN и (в) TiO, полученные при скорости развертки 100 мВ/с. Красными линиями показаны аппроксимирующие кривые. В таблице представлены полученные в результате аппроксимации значения стандартной константы скорости для первой стадии реакции восстановления кислорода в электролите на основе ДМСО на поверхностях TiC, TiN и TiO.

Глава 4. Реакционная способность карбида титана по отношению к продуктам и интермедиатам разряда ЛВА

4.1. Реакционная способность атомарно-чистой поверхности кристаллов TiC

Исследование изменения химического состояния поверхности электродов в процессе работы электрохимического устройства представляет собой чрезвычайно сложную задачу. В настоящей работе мы использовали подход, который состоит в вычленении отдельных процессов и изучении их на модельных системах. В качестве одной из таких систем рассматривали поверхность монокристалла TiC с наносимыми последовательно слоями продуктов восстановления кислорода. В большинстве случаев в таких экспериментах использовалась атомарно-гладкая поверхность TiC (755).

Вицинальная плоскость (755) отклонена от плоскости (111) на угол $\approx 9^{\circ}$, таким образом, поверхность кристалла представляет собой ряд террас, плоскость каждой из которых перпендикулярна кристаллографическому направлению [111] и, как правило, ограничена атомами Ті [215,230] (рисунок 49). Длина террасы соответствует шести атомам Ті, что примерно составляет 13.2 Å, а высота – одному атому (≈ 2.4 Å).

Таким образом, поверхность TiC (755) по своим адсорбционным свойствам должна быть похожа на сингулярную грань {111}, отвечающую равновесной огранке, а наличие дефектов в виде ступеней приближает выбранную систему к реальному материалу.



Рисунок 49. Структура поверхности ТіС (755).

4.1.1. Структура, состав, характер химической связи и РФЭ-спектр поверхностей TiC (111) и TiC (755)

Атомарно-чистые поверхности TiC (111) и TiC (755) получали в несколько этапов. Исходые образцы представляют собой пластины размером 5 мм, вырезанные из монокристаллов карбида титана параллельно плоскостям (111) и (755), исследуемая поверхность которых отполирована так, что ее шероховатость не превышает 1 нм (MaTecK). Образцы помещались в камеру

пробоподготовки с базовым давлением остаточных газов 2•10⁻⁹ мбар. Сначала осуществляли окисление поверхности монокристаллов при 1150° C при давлении кислорода 10^{-7} мбар, что позволяло удалить углеродные загрязнения. За этим следовал быстрый нагрев кристаллов до 1300° C в условиях сверхвысокого вакуума, который повторяли несколько раз. Полученные таким образом поверхности характеризуются низким содержанием кислорода, 2-10 ат.%, согласно РФЭ спектрам, регистрируемым при кинетической энергии фотоэлектронов 200 эВ (таблица 8), что соответствует 10-50 ат.% от количества атомов Ті в первом слое. Следует отметить, что эти показатели превышают все данные, известные из литературы.

Номер	Поверхность	Ті, ат.%	С, ат.%	О, ат.%
1		48	47	5
2		46	50	4
3	-	49	49	2
4		47	50	3
5	(755)	45	51	4
6	(755)	48	43	9
7		44	46	10
8		47	47	6
9		50	41	9
10		45	47	8
11	(111)	54	41	5
12	(111)	56	40	4
13		57	40	3

Таблица 8. Элементный состав чистой поверхности ТіС (755) и ТіС (111).

Картины дифракции медленных электронов как для поверхности (111) монокристалла TiC, так и для поверхности (755) соответствуют гексагональной (1×1) атомной структуре (рисунки 50а, б). В случае поверхности TiC (755) наличие атомных ступеней приводит к расщеплению рефлексов и появлению вертикальных полос [215]. Модельная картина ДМЭ, рассчитанная в рамках простого кинематического приближения, показанна на рисунке 50в и находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными.



Рисунок 50. Картины дифракции медленных электронов для поверхностей (a) (111) и (б) (755) монокристалла TiC, полученные при энергии электронов 125 эВ; (в) расчетная картина дифракции медленных электронов для поверхности (755) монокристалла TiC.

На рисунках 516 и в показана ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (БТСРСП) для С-К и Ті-L краев соответственно. Поскольку поглощение фотонов сопровождается переносом электронов с остовных уровней на незанятые состояния валентной зоны, расположенные выше уровня Ферми, спектры поглощения могут быть интерпретированы на основе соответствующих рассчетов молекулярных орбиталей или зонной структуры выше уровня Ферми в возбужденном состоянии. Обычно строгое теоретическое описание процесса поглощения рентгеновского излучения в твердом теле вызывает затруднения из-за сложности адекватного представления системы в возбужденном состоянии с дыркой на остовном уровне в рамках стандартной теории функционала плотности (ТФП). Поэтому используются различные упрощения. Самым простым является рассмотрение энергетического спектра в основном состоянии, причем кристалл моделируется молекулярными фрагментами. Такое приближение можно применять для качественного описания спектров ковалентных кристаллов. Известно, что для карбида титана характерно наличие всех трех типов химической связи: ковалентной, ионной и металлической [183]. Преобладание ковалентного характера связи позволяет интерпретировать спектры поглощения в терминах молекулярных орбиталей, как показано на рисунке 51г [231]. Согласно данному упрощенному подходу, низкоэнергетический пик на спектре С-К на рисунке 51б соответствует резонансному переходу с С-K остовного уровня на незанятую $\pi^* 2t_{2g}$ молекулярную орбиталь, образованную Ti t_{2g} и C 2p атомными орбиталями; другие линии и их энергии представлены в таблице 9.

Эта сильно упрощенная схема молекулярных орбиталей полезна с точки зрения понимания формы гибридных орбиталей и, в целом, хорошо согласуется с результатами нашего расчета в рамках ТФП с периодическими граничными условиями для объемного TiC в начальном состоянии.

Действительно, последовательность орбиталей хорошо описывается парциальными плотностями электронных состояний (рисунок 51а). В свою очередь, рассчитанная плотность состояний выше уровня Ферми, хорошо описывает форму спектра С-*К* края поглощения, а ниже уровня Ферми в достаточной степени соответствует форме валентной зоны, представленной слева на рисунке 51б. Количественное сравнение соответсвующих рассчитанных в рамках ТФП моделирования и экспериментально полученных значений энергий даны в таблице 9. Небольшие расхождения в энергиях, вероятно, связаны с вкладом конечного состояния.

При рассмотрении спектра поглощения в области *L* края титана (рисунок 51в) необходимо принимать во внимание его дублетную структуру, возникающую в результате спин-орбитального взаимодействия, что приводит к появлению двух наборов максимумов, тем самым затрудняя расшифровку спектра. Поэтому имеет смысл рассматривать особенности, находящиеся при энергиях ниже 10 эВ от уровня Ферми. Они тоже хорошо соответствуют спектру плотности незаполненных состояний, рассчитанному в исходном состоянии. Отнесение спектральных особенностей на основании расчетных данных показано на рисунке 51 и в таблице 9.

	Энергия			Особенность по		
Особенность	фотонов/	Энергия	молекулярных орбиталей	расчетам плотности		
Ocoocimoerb	энергия	ot E_F , ∂B and known E_F , ∂B		состояний и ее		
	связи, эВ			обозначение, эВ		
			$1e_{g} = C 2s + Ti 3d;$			
	0612	9.6-12		-10.7 eV (Ti 4s)		
	9.0-12		$1t_{1u} = C 2s + Ti 4p;$	-9.7 (Ti 4 <i>p</i> 3 <i>d</i> + C 2 <i>s</i>)		
			$1a_{1g} = C 2s + Ti 4s;$			
Заполненные			$2e_{g} = C 2p \sigma + Ti 3d;$			
состояния	4.5-6.4	4.5-6.4	$2t_{1u} = C 2p \sigma + Ti 4p;$	-3.8 (Ti 4 <i>s</i> 3 <i>d</i> + C 2 <i>p</i>)		
			$2a_{1g} = C 2s + Ti 2s;$			
			$t_{1g} = C 2p \pi; t_{2u} = C 2p \pi;$			
	2.9	2.9	$3t_{1u} = C 2p \pi + Ti 4p;$	-2.4 (Ti 4 <i>p</i> 3 <i>d</i> + C 2 <i>p</i>)		
			$1t_{2g} = C \ 2p \ \pi + Ti \ 3d;$			
Царанолизии из	285.0	3.6	$\pi^* 2t_{2g} = \text{Ti } 3d + \text{C } 2p$	3.1, 3.7 (Ti 3 <i>d</i> + C 2 <i>p</i>)		
состояния	287.3	5.9	$\sigma^* 3e_g = \text{Ti} 3d + \pi C 2p$	5.6, 6.6 (Ti 3 <i>d</i> + C 2 <i>p</i>)		
С К	295.3	13.9	$\sigma^* 3a_{1g} = \text{Ti } 4s + \pi \text{ C } 2p$	14.2 (Ti 4 <i>p</i> 3 <i>d</i> + C 2 <i>p</i>)		
C-N	300.5	19.1	$\pi^* 4t_{1u} = \text{Ti } 4s + \pi \text{ C } 2p$	16.5 (Ti 4 <i>p</i> + C 2 <i>p</i>)		
II	457.5	3.3	$L_{\mathrm{III}} \pi^* 2t_{2g}$	3.1, 3.7 (Ti 3 <i>d</i> + C 2 <i>p</i>)		
Незаполненные состояния	459.5	5.3	$L_{III} \sigma^* 3e_g$	5.6, 6.6 (Ti 3 <i>d</i> + C 2 <i>p</i>)		
	463.2	9.0	$L_{II} \pi^* 2t_{2g}$	-		
11-12	465.2	11.0	$L_{II} \sigma^* 3e_g$	-		

Таблица 9. Особенности в БТСРСП спектрах и спектре валентной зоны, представленных на рисунке 51.



Рисунок 51. (а) Расчетная плотность электронных состояний для объемного TiC, (б) С-К спектр поглощения (справа) и спектр валентной зоны (слева) для поверхности TiC (111), (в) Ti-L спектр поглощения для поверхности TiC (111), (г) схема молекулярных орбиталей для кластера TiC₆²⁰⁻ [231].

Отдельное внимание стоит уделить рассмотрению особенностей РФЭ-спектров Ti 2p и C 1s для чистой поверхности монокристалла TiC. Это необходимо для корректной интерпретации формы пиков, а, значит, и достоверного, на качественном и количественном уровне, анализа химических процессов с участием карбида титана. Основные трудности при расшифровке спектров могут возникать из-за возможного наложения компонент, относящихся к продуктам окисления TiC, и особенностей, вызванных многоэлектронными процессами, сопровождающими испускание

фотоэлектрона. Результатом многоэлектронных процессов является вторичная структура РФЭспектра, которая включает в себя мультиплетное расщепление пиков остовных уровней (при наличии неспаренных валентных электронов), сателлиты встряски, асимметрию пиков остовных уровней, пики плазмонных потерь.

РФЭ-спектры для поверхностей TiC (111) и TiC (755) показаны на рисунках 52 и 53 соответственно. Для корректной интерпретации фона спектры регистрировали в широком диапазоне энергий связи. Для описания фона использовали трехпараметрическую универсальную функцию Тугарда, определяющую сечение неупругого рассеяния фотоэлектронов:

$$K(E,T) = \frac{BT}{(C-T^2)^2 + DT^2} \cdot \frac{1}{\lambda(E)},$$

где K(E,T) - сечение неупругого рассеяния фотоэлектронов, показывающее вероятность того, что электрон с кинетической энергией E теряет количество энергии T; $\lambda(E)$ – средняя длина свободного пробега неупруго рассеянных электронов с кинетической энергией E. Параметры B, Cи D различны для различных классов материалов. В нашем случае использовали параметры, определенные из данных спектроскопии характеристических потерь энергии отраженных электронов (СХПЭОЭ) [232] для переходных металлов: C = 1000 и D = 13300. Параметр Bварьировали, так как он может зависеть от возможной дифракции фотоэлектронов в монокристалле.

Универсальная функция, однако, не позволяет в данном случае должным образом описывать потери энергии фотоэлектронов на плазмонах. Появление плазмонов вызывается взаимодействием испускаемых фотоэлектронов со свободным электронным газом. В результате такого взаимодейсвия свободные электроны переходят в возбужденные состояния, которые могут быть описаны как коллективные колебания с определенными, характерными для данного вещества частотами. Кинетическая энергия фотоэлектронов при этом падает на величину, соответствующую данным частотам. Если потеря энергии фотоэлектроном осуществляется внутри твердого тела, то говорят об объемных плазмонах. Поскольку электроны, испытавшие плазмонные потери энергии, могут в дальнейшем еще терять энергию аналогичным способом, то в спектре будет виден ряд пиков потерь, равноудаленных на $\hbar \omega_b$ друг от друга, но с уменьшающейся интенсивностью, где ω_b – частота объемного плазмона. Также на поверхности твердого тела может возбуждаться довольно локализованный тип коллективных колебаний электронного газа – поверхностный плазмон – с частотой ω_s меньшей, чем ω_b , и равной $\omega_b/(1+\varepsilon)^{1/2}$, где ε – диэлектрическая проницаемость среды, граничащей с твердым телом (вакуум).

а C 1s 1^й поверхностный плазмон 1^й объемный плазмон ТіСобъем 2^й поверхностный плазмон 2^й объемный плазмон ТіС_{поверхность} Сокисл ТіС_{объем} поверхностное загрязнение 330 310 290 ТіСповерхность Энергия связи, эВ 1^й поверхностный плазмон Сокисл 1^й объемный плазмон 2^й поверхностный плазмон поверхностное 2^й объемный плазмон загрязнение 282 278 340 286 320 300 280 Энергия связи, эВ Энергия связи, эВ б Ti 2p 1^й поверхностный плазмон (2p 1/2; 2p 3/2) 1^й объемный плазмон TiC (2p 3/2) (2p 1/2; 2p 3/2) Ті_{окисл.} 2^й объемный плазмон (2p 1/2; 2p 3/2) сателлит встряски TiC (2p 3/2) TiC (2p 1/2) Ті_{окисл.} (2р 3/2) 510 490 470 1^й поверхностный сателлит встряски Энергия связи, эВ плазмон (2p 3/2) сателлит встряски 1^й объемный плазмон (2p 1/2) TiC (2p 1/2) 2^й объемный плазмон Ті_{окисл.} (2р 1/2)



Рисунок 52. РФЭ-спектры С 1*s* (а) и Ті 2*p* (б) для чистой поверхности ТіС (111), полученные при кинетической энергии фотоэлектронов 200 эВ в широком диапазоне энергий связи (справа) и форма основного пика (слева). На вставках показана плазмонная структура [254].



а



Рисунок 53. РФЭ-спектры С 1*s* (а) и Ті 2*p* (б) для чистой поверхности ТіС (755), полученные при кинетической энергии фотоэлектронов 200 эВ в широком диапазоне энергий связи (справа) и форма основного пика (слева). На вставках показана плазмонная структура [254].

Как видно на рисунках 52 и 53, плазмонная структура для поверхностей TiC (111) и (755) четко выражена в спектрах C 1s и Ti 2p. В частности, в спектре C 1s плазмонные пики хорошо разрешены (верхние вставки рисунков 52a и 53a). Для выявления объемных плазмонов использовали данные CXПЭЭ [233]. Как отмечено выше, пики, соответствующие поверхностным плазмонам, расположены при энергиях связи, меньших примерно в $\sqrt{2}$ раз (для вакуума $\varepsilon = 1$), чем соответствующие объемным плазмонам. Особенности спектров представлены в таблице 10. Те же пики плазмонных потерь можно наблюдать на спектрах титана. На спектрах Ti 2s они заметны, но качество данных не позволяет сделать детальный анализ (рисунок 54). В случае спектра Ti 2p (рисунки 52б и 536) ситуация усложняется из-за перекрывания пиков плазмонных потерь, соответствующих компонентам $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ спин-орбитального дублета. Тем не менее, положение соответствующих плазмонных пиков относительно Ti $2p_{3/2}$ и Ti $2p_{1/2}$ пиков сохраняется тем же, что и в спектре C 1s. Стоит обратить внимание на значительное сходство плазмонных стуреней на частоту поверхностных плазмонов. Важно отметить, что интенсивность плазмонных пиков не включается в количественный расчет состава поверхности.

Основной дублет Ti 2p имеет сложную форму. Во-первых, отношение интенсивностей $2p_{1/2}$ к $2p_{3/2}$ не равно 1:2; оно зависит от кинетической энергии электронов, а именно: при кинетических энергиях электронов 2p_{3/2} 200, 150, 100, 56 эВ отношение равно 0.66, 0.65, 0.48 и 0.87, соответственно. Мы полагаем, что на данное отношение оказывает влияние дифракция фотоэлектронов, возникающая при исследовании монокристалла. Во-вторых, детальное рассмотрение выявило, что форма дублета Ti 2p не описывается сверткой функций Гаусса и Лоренца даже после введения асимметрии пика и учета компонент спектра, связанных с окислением поверхности (их положение взято из спектров, полученных для окисленной 2p, Дониаха-Шуньича поверхности). Асимметрия пика Ti описывемая функцией

$$(I_{DS}(E) \sim \frac{\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha) \cdot \arctan\left(\frac{E-E_0}{\gamma}\right)\right)}{((E-E_0)^2 + \gamma^2)^{\frac{1-\alpha}{2}}},$$
где $\alpha = \rho_F^2 U^2$ – индекс сингулярности, ρ_F – плотность состояний

на уровне Ферми, U – потенциал остовной дырки, образовавшейся в результате фотоэмиссии, E – энергия электронов, E_0 – положение максимума спектральной линии, $\gamma \sim 1/\tau$ - естественная ширина линии, τ – время жизни остовной дырки), характеризуется относительно малым значением индекса сингулярности ($\alpha = 0.08$), что согласуется с низкой плотностью электронных состояний на уровне Ферми.



Рисунок 54. РФЭ-спектры Ті 2*s* для чистых поверхностей (а) ТіС (755) и (б) ТіС (111), полученные при кинетической энергии фотоэлектронов 200 эВ в широком диапазоне энергий связи.

Обозначение пика	Энергия связи, эВ		Относительная интенсивность, %			
	TiC (755)	TiC (111)	TiC (755)	TiC (111)		
	C 1s					
ТіСобъем	281.5	281.8	46.3	41.4		
ТіСповерность (ПСОУ)	281.75 (+0.25)	282.11 (+0.31)	18.7	26.5		
Окисленные атомы	282.6 (+1.1)	282.8 (+1.0)	2.2	1.3		
Поверхностное загрязнение	284.6 (+3.1)	284.4 (+2.6)	3.8	0.6		
1 ^й поверхностный плазмон	291.9 (+10.4)	292.4 (+10.6)	4.9	4.6		
1 ^й объемный плазмон	305.9 (+24.4)	305.2 (23.4)	17.8	14.7		
2 ^й поверхностный плазмон	320.2 (+38.7)	319.1 (+37.3)	1.2	3.3		
2 ^й объемный плазмон	329.5 (+48.0)	331.5 (+49.7)	5.3	7.7		
Ti 2s						
TiC	560.2	562.2	60.6	54.1		
Окисленные атомы	561.1 (+1.0)		8.7			
Сателлит встряски	562.4 (+2.2)	564.4 (+2.2)	2.9	4.1		
Поверхностный плазмон	582.5 (+12.3)	574.2 (+12.0)	15.1	14.6		
1 ^й объемный плазмон	582.5 (+22.3)	586.6 (+24.4)	3.7	15.1		

Таблица	10 Попожение пиков	в РФЭ-спектрах лля	UNCTLIN HODE	руностей ТiC (755) и TiC (111	`
гаолица	10. Положение пиков	в гФЭ-спектрах для	чистых пове	рхностей ПС (133) и пс (111,).

2 ^й объемный плазмон	608.3 (+48.1)	611.0 (+48.8)	9.1	11.32		
Ti 2 <i>p</i>						
TiC	454.8	455.0	53.7	49.7		
Окисленные атомы	455.8 (+1.0)	455.9 (+0.9)	10.5	15.7		
Сателлит встряски	457.0 (+2.2)	457.2 (+2.2)	6.7	7.0		
Поверхностный плазмон	467.1 (+12.3)	467.0 (+12.0)	12.7	19.1		
1 ^й объемный плазмон	477.1 (+22.3)	479.4 (+24.4)	14.6	8.2		
2 ^й объемный плазмон	502.9 (+48.1)	503.9 (+48.9)	1.9	0.3		

Как было упомянуто выше, еще одной возможной спектральной особенностью, относящейся ко вторичной структуре спектра, которая вносит вклад в форму основного пика, является сателлит встряски. Интенсивные сателлиты встряски наблюдали ранее на фотоэмиссионных спектрах 3d металлов и некоторых их соединений, таких как TiN [234,235]. Согласно Хюфнеру [236], сателлит встряски – это пик, расположенный при более низкой кинетической энергии по отношению к основной линии спектра, положение которого относительно основного пика соответствует энергии дискретного внутреннего электрон-электронного взаимодействия. Для описания этого эффекта можно применить модель Котани-Тойозавы [237]. Согласно этой модели, для 3d металлов кулоновское взаимодействие образовавшейся при фотоионизации остовной дырки с валентной d зоной приводит к ситуации, когда пустой d уровень смещается ниже максимума валентной зоны, таким образом формально образуя дополнительный положительный заряд. Данное состояние с двумя дырками – остовная дырка и дырка на пустом d уровне – требует релаксации электронной системы, приводящей к экранированию положительного заряда, осуществление которого возможно двумя различными способами: (1) быстрым смещением заряда из широкой *sp*-зоны проводимости или (2) переносом заряда из *sp*-зоны на более низкий *d* уровень. Отклик системы на остовную дырку мгновенный и приводит к двум конечным состояниям: возбужденное состояние (сателлит встряски) и основное состояние (основной пик). Так как локализованный d уровень более эффективен в экранировании, чем протяженная sp-зона, второе конечное состояние характеризуется меньшей энергией связи по сравнению с первым. Поэтому второй путь приводит к появлению в спектре основного фотоэлекронного пика, в то время как результатом первого процесса является сателлит встряски. В случае TiC эти два состояния соответствуют (1) экранированию $3d^2$ дырки Ti $4s^2$ и C $2s^22p^2$ электронами или (2) заполнению $3d^2$ дырки Ti $4s^2$ или C $2s^22p^2$ электронами.

Наличие сателлита встряски в спектре можно подтвердить несколькими способами при помощи независимых экспериментов [238]. Один из них – это резонансная фотоэмиссия, возбуждаемая фотоном с энергией, соответствующей определенному электронному переходу [239]. В нашем случае можно использовать резонансные условия Фано, когда электрон, испущенный из валентной зоны, интерферирует с Оже *CVV* электронами при энергии фотонов, соответствующей электронному переходу с 3*p* на 3*d* орбиталь. В этом случае после релаксации конечное состояние оказывается тем же, что и для сателлита встряски. Это можно описать следующими уравнениями: $hv + 3p^63d^2 \rightarrow 3p^53d^3 \rightarrow 3p^63d^1[4s] + e^- (E_{kin} = E_{3p} - E_{sat}),$ $hv + 3d^2 \rightarrow 3d^1[4s] + e^- (E_{kin} = hv - E_{sat}),$

где *hv* - энергия фотона, *E_{kin}* - кинетическая энергия фотоэлектрона, *E_{sat}* - энергия сателлита.

Согласно данным резонансной фотоэмиссионной спектроскопии, полученным для TiC в статье [240], резонанс Фано действительно наблюдается в виде пика, лежащего в валентной зоне при энергии 2-3 эВ. Однако определить его точное положение сложно, так как в случае TiC резонанс проявляется намного слабее, чем для чистого титана.

Таким образом, при добавлении дополнительной линии в спектр Ti 2p соответствующий пик обладает относительной интенсивностью 7% и отстоит от основной линии на 2.2 эВ. Мы относим его к сателлиту встряски, описанному выше. По сравнению со спектром для TiN интенсивность пика сателлита встряски существенно ниже в нашем случае из-за разницы в заселенности 3d зоны (формальная степень окисления титана 4+ в TiC, тогда как формальная степень окисления титана 3+ в TiN) [241].

Следует подчеркнуть, что все спектральные особенности для поверхностей (755) и (111) полностью идентичны. Их сравнение дано в таблице 10.

Для чистых поверхностей многих металлов и ионных кристаллов типично такое явление, как поверхностный сдвиг остовного уровня (ПСОУ). Он наблюдается из-за того, что электронная плотность атомов на поверхности, характеризующихся меньшим координационным числом, отличается от соответствующей для атомов в объеме. Детальный анализ спектров Ti 2p и C 1s, полученных при максимальном разрешении, показывает, что ПСОУ +0.28 эВ отчетливо проявляется только для атомов углерода. Спектры, полученные для поверхностей (755) и (111), показаны на рисунках 55а и б. Оба спектра C 1s содержат две компоненты, отстоящие друг от друга на 0.28 эВ, и отношение их интенсивностей зависит от угла эмиссии фотоэлектронов (рисунок 55в) и энергии фотонов (рисунок 55г). Эти данные подтверждают поверхностную природу компоненты при большей энергии связи: рост ее интенсивности при отклонении угла

эмиссии от нормали к поверхности кристалла и при уменьшении энергии фотонов, а, следовательно, кинетической энергии фотоэлектронов. Снова необходимо отметить отсутсвие заметной разницы между спектрами, полученными для поверхностей (111) и (755), что свидетельствует о незначительном вкладе краевых атомов ступеней. Точный количественный анализ оказался невозможен из-за быстрого загрязнения поверхности даже в условиях сверхвысокого вакуума (4•10⁻¹⁰ мбар), что влияет на отношение интенсивностей поверхностной и объемной компонент. На спектре Ti 2p компоненту, соответствующую ПСОУ, разрешить не удалось.



Рисунок 55. Фотоэлектронные спектры высокого разрешения С 1*s* для поверхностей TiC (755) (а) и TiC (111) (б), полученные при энергии фотонов 330 эВ, (в) угловая зависимость долей интенсивностей компонент спектров С 1*s* для TiC (755), полученных при энергии фотонов 485 эВ, (г) спектры С 1*s* для TiC (755), полученные при кинетических энергиях фотоэлектронов 45 и 200 эВ. На вставке рисунка (б) показана атомная геометрия поверхности TiC (111) по результатам моделирования [254].

Как было упомянуто ранее, поверхность TiC (755) полярна и ограничена атомами Ti, что типично для использованного в работе метода подготовки [230]. Согласно расчетам, проведенным в работах [183,242], такая поверхность заряжена положительно, и заряд составляет 0.8 электрона на каждый атом поверхности. Образование поверхности сопровождается сильным сокращением первого межатомного расстояния – на 17% по нашим расчетам в рамках ТФП (вставка на рисунке 55б, рисунок 56; детали расчетов описаны в пункте 2.10) – что, однако, не обеспечивает полную компенсацию заряда на поверхности. В связи с этим, бо́льшую энергию связи для атомов в верхнем углеродном слое можно объяснить более слабым переносом заряда от поверхностных атомов Ti к приповерхностным атомам C по сравнению с переносом заряда в объеме TiC, и, следовательно, понижением эффективного отрицательного заряда на атомах углерода второго слоя. Рассчитанные ПСОУ для C 1s и Ti 2p равны +0.33 эВ и +0.43 эВ соответственно для случая 12-слойного блока, моделирующего TiC (111) поверхность (рисунок 56). Это находится в хорошем соответствии с экспериментальными наблюдениями. Сдвиг в случае Ti 2p заметить было бы невозможно в связи со сложностью формы и значительной шириной пика.



Рисунок 56. (слева) Оптимизмрованная структура блока, содержащего 12 слоев атомов. Светло-серыми и темносерыми шариками обозначены атомы Ті и С соответственно. (справа) Зависимость химического сдвига остовного уровня от номера слоя в блоке.

Таким образом, обобщая все вышерассмотренные особенности РФЭ-спектров, можно заключить, что для атомарно-чистых поверхностей TiC (111) и (755), помимо основного пика, на фотоэмиссионных спектрах присутствуют пики объемных и поверхностных плазмонных потерь, сателлиты встряски (для Ti 2*p* и Ti 2*s* спектров) и поверхностный сдвиг остовного уровня на +0.28 эВ (для C 1*s* спектра). Это учитывалось в дальнейшем при исследовании реакционной способности карбида титана.

Следует отметить, что вся совокупность полученных данных подтверждает имеющееся в литературе представление о характере химической связи в карбиде титана. Металлический вклад заметен по относительно высокой плотности состояний на уровне Ферми как в экспериментальных фотоэмиссионных спектрах валентной зоны, так и в расчетных данных (рисунок 57). Высокая доля ковалентности вытекает из того, что по расчетам парциальной плотности состояний как заполненные, так и незаполненные состяния оказываются сильно перемешанными (рис. 57). Кроме того, для спектров поглощения характерна четкая угловая дисперсия. Ионный вклад заметен из сравнения энергий связи пиков для TiC (BE(C 1s) = 281.6 эB, BE(Ti 2p) = 454.9 эB), металлического Ti (BE(Ti 2p) = 454.0 эB) и графита (BE(C 1s) = 284.5 эB). Для углерода эта энергия в TiC оказывается заметно ниже, чем в графите, что свидетельствует об отрицательном заряде на атомах углерода, а для титана – выше, чем для металлического титана; то есть атомы титана приобретают заметный положительный заряд.



Рисунок 57. Плотность электронных состояний, рассчитанная для ТіС в рамках ТФП, (слева) и фотоэмиссионный спектр валентной зоны для карбида титана, полученный на монокристалле ТіС (755), (справа).

4.1.2. Реакционная способность по отношению к Li₂O₂

Расчеты свободной энергии Гиббса для возможных реакций взаимодействия карбида титана с пероксидом лития показали, что данные процессы окисления термодинамически выгодны. Эти данные приведены в таблице 11. На высокую реакционную способность указывают также недавно опубликованные расчетные данные, полученные в рамках ТФП [243,244].

Таблица 11. Рассчитанные значения стандартной энергии Гиббса для реакций окисления TiC пероксидом лития. Значения стандартной энергии Гиббса образования соединений были взяты из термодинамических таблиц [245].

Реакция	Δ _r G ⁰ , кДж/моль		
$TiC + 4 \text{ Li}_2\text{O}_2 \rightarrow Ti\text{O}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + 3 \text{ Li}_2\text{O}$	-1243.6		
$2 \operatorname{TiC} + 6 \operatorname{Li}_2 \operatorname{O}_2 \rightarrow 2 \operatorname{TiO}_2 + \operatorname{Li}_2 \operatorname{CO}_3 + \operatorname{C} + 5 \operatorname{Li}_2 \operatorname{O}$	-1934.8		

Для экспериментального исследования реакционной способности материала положительного электрода по отношению к продукту разряда литий-воздушного аккумулятора Li_2O_2 в качестве модельной системы была выбрана атомарно-чистая поверхность TiC (755) с последовательно наносимыми в вакуумной камере слоями Li_2O_2 . Получить чистый пероксид лития можно путем напыления металлического лития в кислороде. Нами было выбрано давление 10^{-7} мбар на основании данных [50]. До и после нанесения поверхность анализировали методом РФЭС. Согласно спектрам Li 1s и O 1s, представленным на рисунках 58a и б, на поверхности монокристалла образуется Li_2O_2 , что подтверждается появлением пика Li 1s при энергии связи 55.2 эB, соответствующей состоянию лития Li^+ , и наличием пика O 1s при энергии связи 531.5 эB, характерной для пероксида лития. Напыленный пероксид лития сразу же реагирует с карбидом титана. В спектре Ti 2p, зарегистрированном после осаждения Li_2O_2 (рисунок 58в), наблюдается увеличение интенсивности компоненты, соответствующей окисленным атомам Ti (см. рисунок 536 и табл. 10), и появление новой компоненты при энергии связи 456.4 эB, которая близка к таковой для сателлита встряски. Ее интенсивность определяли с учетом сателлитного пика.

В спектре С 1*s* (рисунок 58г) наблюдается заметный рост компоненты ПСОУ по отношению к основному пику, что также свидетельствует об окислении поверхностных атомов титана, приводящем к более слабому переносу заряда к связанным с ними атомам углерода. Также примерно в три раза по отношению к основному пику TiC возросла интегральная интенсивность пика, соответствующего окисленным атомам углерода. Таким образом, пики, указывающие на наличие атомов титана с бо́льшим положительным зарядом по сравнению с TiC, в спектре Ti 2p, и пики, описывающие атомы углерода, связанные с данными атомами титана, и окисленные атомы углерода, в спектре C 1*s*, были отнесены к промежуточному продукту окисления TiO_xC_y, в котором кислород, вероятно, связан как с атомами титана, так и углерода [206].



Рисунок 58. Фотоэмиссионные спектры Li 1s (a), O 1s (б), Ti 2p (в) и C 1s (г) для поверхности TiC (755) до (серым) и после (черным) осаждения Li₂O₂, измеренные при максимальной поверхностной чувствительности при кинетической энергии фотоэлектронов 50 эВ. Здесь и далее экспериментальные данные показаны точечным пунктиром, аппроксимирующие кривые – сплошными линиями. Компоненты даны для спектров, полученных после осаждения Li₂O₂. Вставки показывают доли интенсивностей компонент в спектрах до (левые столбцы) и после (правые столбцы) осаждения Li₂O₂.

Кроме того, согласно спектру С 1*s*, на поверхности монокристалла образуется элементарный углерод, слабоокисленный углерод и карбонат лития. Хотя в спектре О 1*s* компоненты, соответствующие образующемуся Li_2CO_3 и непрореагировавшему Li_2O_2 , перекрываются, совместное присутствие данных соединений подтверждается количественным анализом спектров С 1*s*, О 1*s* и Li 1*s*. При сопоставлении интенсивностей пиков в спектрах С 1*s* (4100 у.е. при энергии связи 290.7 эВ) и О 1*s* (55800 у.е. при энергии связи 531.5 эВ) выявляется избыток кислородных

атомов, указывающий на наличие непрореагировавшего Li_2O_2 , что также соотносится с атомным процентным содержанием атомов лития (53600), определяемым из спектра Li 1*s*.

По спектру O 1*s* однозначно можно сказать, что на поверхности TiC формируется Li₂O, который может быть продуктом взаимодействия металлического лития с кислородом и/или карбида титана с пероксидом лития. Для проверки был проведен аналогичный эксперимент с графеном, выращенным на медной подложке, который не взаимодействует с Li₂O₂: на спектре C 1*s* не наблюдается пик, соответствующий Li₂CO₃ (рисунок 59а). Было обнаружено, что в данном случае наряду с Li₂O₂ также образуется Li₂O (рисунок 59б), однако отношение концентраций Li₂O₂/Li₂O при напылении лития в атмосфере кислорода на поверхность TiC оказывается ниже, что свидетельствует в пользу образования Li₂O в результате реакции между TiC и Li₂O₂.

На основании всех вышеприведенных данных была предложена следующая схема окисления карбида титана пероксидом лития:

$$2/a \operatorname{TiC} + 4 \operatorname{Li}_2 O_2 = 2/a \operatorname{TiO}_a C_{1-a} + \operatorname{Li}_2 CO_3 + C + 3 \operatorname{Li}_2 O.$$
(1)



Рисунок 59. Фотоэмиссионные спектры С 1*s* (а) и О 1*s* (б) для поверхности графена после осаждения Li₂O₂, полученные при максимальной поверхностной чувствительности при кинетической энергии фотоэлектронов 50 эВ.

Для обоснования корректности предложенной реакции (1) была проведена серия последовательных напылений металлического лития в атмосфере кислорода на поверхность TiC (755) в течение 0.5, 1.5 (всего 2), 6 (всего 8) и 16 (всего 24) минут. Спектры Ti 2p, C 1s и O 1s, полученные после каждого этапа напыления, показаны на рисунке 60. Согласно количественному анализу спектров, на поверхности кристалла при последовательном напылении взаимодействие карбида титана с пероксидом лития прогрессирует: повышается содержание атомов титана, находящихся в окисленном состоянии (рисунок 61а). Кроме того, наблюдается существенный рост компонент спектров, соответсвующих Li₂CO₃ и Li₂O (рисунки 61б и в). При этом количество

элементарного углерода с кислородсодержащими группами в анализируемом слое увеличивается не столь быстро, что может быть связано с его частичной десорбцией с поверхности в виде CO/CO_2 . Для компоненты, соответствующей Li_2O_2 , наблюдается немонотонная зависимость от количества напыленного лития с первоначальным ростом и последущим снижением, тогда как отношение Li_2O_2/Li_2O падает (вставка на рисунке 61в), что говорит об образовании Li_2O в ходе реакции. Таким образом, все обозначенные тенденции указывают на правомерность предложенной схемы реакции взаимодействия TiC с Li_2O_2 .



Рисунок 60. Фотоэмиссионные спектры Ti 2p (a), C 1s (б) и O 1s (в) для поверхности TiC (755) после последовательного осаждения Li₂O₂ в течение 0.5, 2, 8 и 24 минут. Спектры регистрировали при кинетической энергии фотоэлектронов 200 эВ. Компоненты даны для спектров, полученных после осаждения Li₂O₂ в течение 24 минут.



Рисунок 61. Зависимости долей интенсивностей компонент в спектрах (а) Ti 2p, (б) C 1*s* и (в) O 1*s* от количества напыленного лития на поверхность TiC (755) в атмосфере кислорода. На вставке рисунка (в) показана зависимость отношения долей интенсивностей компонент в спектре O 1*s*, соответствующих Li₂O₂ и Li₂O, от количества напыленного лития.

Исследование структуры слоя, образовавшегося на поверхности монокристалла TiC (755) после осаждения Li_2O_2 , проводили путем регистрации спектров Ti 2p, C 1s, O 1s и Li 1s при различных углах эмиссии фотоэлектронов: 0, 45 и 60° относительно нормали к поверхности кристалла. Полученные спектры представлены на рисунке 62.



Рисунок 62. Фотоэмиссионные спектры Ti 2p (a), C 1s (б) и O 1s (в) для поверхности TiC (755) после осаждения Li₂O₂ в течение 4 минут, полученные при разных углах эмиссии фотоэлектронов. Спектры регистрировали при кинетической энергии фотоэлектронов 200 эВ. Компоненты даны для спектров, полученных при значении угла 60° от нормали к поверхности кристалла.

Их количественный анализ показал, что суммарная доля компонент, соответсвующих TiC и TiO_xC_y , падает с ростом угла эмиссии, для Li_2O_2 и Li_2O она растет, а для элементарного углерода с кислородсодержащими группами и Li_2CO_3 она практически неизменна (рисунок 63а). Это дает возможность выделить в рассматриваемой поверхности три слоя: нижний, состоящий из TiC и TiO_xC_y ; средний, включающий элементарный углерод с кислородсодержащими группами и Li_2CO_3 ; и верхний, содержащий Li_2O_2 и Li_2O . При этом попарное сравнение зависимостей долей компонент от угла эмиссии в пределах каждого слоя показало (рисунки 63б, в, г), что TiO_xC_y находится на поверхности TiC, а средний и верхний слои представляют собой смеси соответсвующих соединений (зависимости немонотонны). Стоит отметить, что отдельное сравнение зависимостей для компонент среднего слоя и Li_2O также показало их немонотонное поведение (рисунок 63д), что свидетельствует о присутствии оксида лития не только в верхнем слое, но и в среднем и является косвенным доказательством того, что он образуется в результате взаимодействия TiC с Li_2O_2 . На основании вышеописанных наблюдений полученную систему можно представить следующим

образом: подложка карбида титана, покрытая TiO_xC_y , который в свою очередь находится под слоем, содержащим смесь элементарного углерода с кислородсодержащими группами и Li_2CO_3 , и последующим слоем из смеси Li_2O_2 и Li_2O . При этом наблюдается некоторая степень смешения двух верхних слоев, так как Li_2O содержится в обоих (рисунок 64).



Рисунок 63. Доля интенсивностей компонент в фотоэмиссионных спектрах Ti 2*p*, C 1*s* и O 1*s*, полученных для поверхности TiC (755) после осаждения Li₂O₂ в течение 4 минут при различных углах эмиссии фотоэлектронов. Угол эмиссии отсчитан от нормали к поверхности кристалла.



Рисунок 64. Схема структуры поверхностного слоя TiC (755) после осаждения Li₂O₂.

Таким образом, с использованием модельной системы было показано, что чистый карбид титана обладает высокой реакционной способностью по отношению к пероксиду лития.

4.1.3. Реакционная способность по отношению к LiO₂

Исследование взаимодействия карбида титана с надпероксидом лития, который образуется на первой стадии электрохимичекого восстановления кислорода в апротонной среде, также представляет большой интерес. Известно, что в отличие от пероксида надпероксид лития нестабилен при комнатной температуре и в твердофазном состоянии может быть получен только при температуре ниже 25 К [246]. Поэтому для анализа реакционной способности карбида титана по отношению к LiO₂ металлический литий напыляли на охлажденную до 5 К чистую поверхность монокристалла TiC (755), предварительно выдержанную в атмосфере кислорода для конденсации

его на поверхности. Формирование надпероксида лития, подтверждаемое появлением в спектре O 1*s* (рисунок 65а) пика при 534.0 эВ, приводит к более интенсивному окислению TiC даже при столь низкой температуре, что проявляется в образовании заметно большего количества карбоната лития и кислородсодержащих групп, чем при взаимодействии TiC с Li₂O₂ (спектр C 1*s* на рисунке 65б). Так, концентрация Li₂CO₃, нормированная на количество напыленного лития, в 4.5 раза превышает соответствующее значение, полученное при напылении лития в атмосфере кислорода при комнатной температуре (вставка на рисунке 65б). Количественный анализ спектров Ti 2*p* также выявил более высокое содержание промежуточных продуктов окисления TiO_xC_y после осаждения LiO₂ по сравнению с Li₂O₂ (рисунок 65в).



Рисунок 65. Фотоэмиссионные спектры O 1s (a), C 1s (б) и Ti 2p (в) для поверхности TiC (755) после осаждения Li_2O_2 (серым) и LiO_2 (черным), измеренные при кинетической энергии фотоэлектронов 200 эВ. Компоненты даны для спектров, полученных после осаждения LiO_2 . На вставка показаны соответствующие значения концентрации Li_2CO_3 , нормированной на количество напыленного лития, (б) и доли интенсивностей компонент в представленных спектрах Ti 2p (в).

Как видно из спектра O 1*s*, помимо LiO₂ на поверхности кристалла присутствуют Li₂O₂ и Li₂O, которые также могут формироваться при взаимодействии металлического лития с кислородом. Кроме того, их образование возможно в результате окисления TiC надпероксидом лития по следующим схемам реакций:

$$4/a \operatorname{TiC} + 6 \operatorname{LiO}_2 = 4/a \operatorname{TiO}_a C_{1-a} + 2 \operatorname{Li}_2 \operatorname{CO}_3 + 2 \operatorname{C} + \operatorname{Li}_2 \operatorname{O}_2$$
(2)
$$6/a \operatorname{TiC} + 8 \operatorname{LiO}_2 = 6/a \operatorname{TiO}_a C_{1-a} + 3 \operatorname{Li}_2 \operatorname{CO}_3 + 3 \operatorname{C} + \operatorname{Li}_2 \operatorname{O}.$$
(3)

Таким образом, даже при пониженной температуре TiC подвергается заметно более интенсивному окислению со стороны высокоактивных частиц LiO₂ по сравнению с Li₂O₂.

4.2. Низкотемпературное окисление поверхности TiC (755). Реакционная способность окисленной поверхности

Следует отметить, что для порошков карбида титана, используемых практически, поверхность частиц в существенной степени окислена, поскольку карбид титана обладает высокой реакционной способностью к кислороду [162,163]. Процессы окисления поверхности TiC (100) кислородом и воздухом исследованы [206] экспериментально и теоретически и подробно рассмотрены в пункте 1.4.3 литературного обзора. Процесс окисления включает связывание кислорода с титаном, возникновение оксикарбидов различного состава и дальнейшее формирование зародышей TiO₂. Кроме того, наблюдается образование элементарного углерода (при комнатной температуре) или выделение CO/CO₂ (при повышенных температурах).

Для реального материала в процессе его приготовления частицы покрываются слоями сложного состава, описание которого дано в работах [200,201,206,207]. В настоящей работе мы использовали порошок карбида титана (AlfaAesar). РФЭ-спектры для одного из образцов приведены на рисунках 66а и б. Согласно спектрам Ti 2p и C 1*s*, поверхность TiC покрыта слоем продуктов его взаимодействия с атмосферой, содержащим TiO_xC_y, TiO₂ и элементарный углерод с кислородсодержащими группами.

Чтобы исследовать реакционную способность окисленной поверхности TiC по отношению к пероксиду лития, мы проводили следующий модельный эксперимент. Атомарно-чистую поверхность TiC (755) окисляли при давлении кислорода 200 мбар в течение 30 минут при комнатной температуре, затем напыляли на него слой пероксида лития аналогично тому, как это делалось в предыдущем случае.

В результате окисления образовался поверхностный слой, состоящий из TiO_xC_y и элементарного углерода с кислородсодержащими группами без заметных следов TiO_2 , как видно из спектров Ti 2p и C 1s на рисунках 66в и г. Как показано на вставках рисунка 66, на поверхности порошка карбида титана наблюдается большее количество элементарного углерода с кислородсодержащими группами, а также б о́ льшая доля атомов титана находится в более окисленном состоянии, чем в TiC. Что представляет собой этот углерод, не совсем понятно. Положение пика в спектре C 1s соответствует sp^2 -гибридизованному углероду.

Наблюдаемые различия в качественном и количественном составе поверхностных слоев для порошка и окисленного монокристалла связаны с недостаточным временем выдержки поверхности кристалла в кислороде. Однако, увеличивать время выдержки не представляется технически целесообразным. Экспозиция кристалла на воздухе приводит к образованию толстых слоев загрязнений, что делает затруднительным дальнейшие исследования.



Рисунок 66. Фотоэмиссионные спектры Ti 2*p* (а, в) и C 1*s* (б, г) для порошка TiC (а, б) и для окисленной при комнатной температуре поверхности монокристалла TiC (755) (в, г), измеренные при кинетической энергией фотоэлектронов 200 эВ. Вставки показывают доли интенсивностей компонент в спектрах.

В результате нанесения пероксида лития на окисленную кислородом поверхность атомы титана в TiC не претерпевают дальнейшего окисления, и лишь небольшая часть TiO_xC_y переходит в TiO₂, сопровождаясь дополнительным образованием элементарного углерода. Соответствующие спектры даны на рисунках 67а и б. Важно отметить, что пик, относящийся к Li₂CO₃, отсутствует. Таким образом, в отличие от атомарно-чистой поверхности TiC, показавшей большую реакционную способность по отношению к Li₂O₂, окисленная поверхность, содержащая существенное количество элементарного углерода, практически не реагирует с пероксидом лития. Для выяснения вопроса, что именно из продуктов окисления препятствует реакции, мы рассмотрели следующую модельную систему, включающую чистую поверхность TiC с нанесенным графеновым слоем в контакте с пероксидом лития.



Рисунок 67. Фотоэмиссионные спектры Ti 2*p* (а) и C 1*s* (б) для окисленной при 23 °C поверхности TiC (755) до (серым) и после (черным) осаждения Li_2O_2 , измеренные при максимальной поверхностной чувствительности (с кинетической энергией фотоэлектронов 50 эВ). Компоненты даны для спектров, полученных после осаждения Li_2O_2 . Вставки показывают доли интенсивностей компонент в спектрах до (левые столбцы) и после (правые столбцы) осаждения Li_2O_2 .

4.3. Реакционная способность поверхности кристалла TiC, покрытой графеновым слоем

Известно, что sp^2 углерод в графене не реагирует с Li₂O₂ [50]. В связи с этим нами была предпринята попытка создания защитного покрытия из графена. В соответствии с литературными данными [215,217-220] поверхности монокристаллов карбидов переходных металлов, в том числе и TiC, могут служить подложками для синтеза графена, на которых графен формируется в результате каталитического термического разложения адсорбированных органических молекул (этилен, бензол, метан).

В данной работе графеновый слой на поверхности TiC (755) был получен крекингом пропилена при давлении газа 10^{-6} мбар и температуре 850°C. Угловая зависимость спектров рентгеновского поглощения углерода на рисунке 68 – исходная (а) и после вычитания сигнала подложки (TiC) (б) – свидетельствует об образовании плоского слоя sp^2 -углерода. На последней интенсивность пика, относящегося к переносу электрона на π^* -уровень в графене, уменьшается при увеличении угла между пучком синхротронного излучения и плоскостью поверхности, то есть при увеличении угла между вектором поляризации излучения и направлением *p*-орбиталей в π -системе графеновой сетки; данный пик исчезает при 90°.



Рисунок 68. Спектры С-К края рентгеновского поглощения для слоя графена на TiC (755), полученные при различных углах падения: (а) исходные и (б) после вычитания сигнала от TiC (755). (в) Картина ДМЭ для слоя графена на TiC (755), полученная при энергии электронов 125 эВ, (г) схематическое изображение картины ДМЭ и (д) расчетная картина ДМЭ для слоя графена на поверхности TiC (111) [254].

По сравнению с чистой поверхностью TiC (755) на картине ДМЭ для графенового слоя, выращенного на данной поверхности (рисунок 68в), видны дополнительные рефлексы, определяемые самим графеновым слоем и способом его расположения на подложке. На рисунке 68г показаны все особенности, наблюдаемые на картинах ДМЭ, полученных при различных энергиях электронов. Данное изображение может быть представлено как суперпозиция картин ДМЭ для графита (0001)1×1 и TiC (755)1×1, развернутых на 30° относительно друг друга, и ряд рефлексов сверхрешетки. Появление последних вызвано гофрировкой графенового слоя на поверхности TiC из-за расхождения параметров решетки [217]. Отсутствие каких-либо полос возле рефлексов от углеродного слоя указывает на то, что графен образует сплошной слой, а не ленты. Данное представление о структуре поверхности рассматриваемой системы подтверждается результатами расчетов, проведенных в рамках кинематического приближения в предположении, что гофрировка графенового слоя на поверхности (111) характеризуется амплитудой 0.5 Å и

периодом TiC (111) (3.06 Å), что находится в согласии с представленными в литературе результатами СТМ исследований [217]. Наиболее близкая к структуре графен/TiC (111) модельная картина ДМЭ соответствует (7√3×7√3)R30° (рисунок 68д).

Формирование графенового слоя на поверхности TiC (755) не приводит к каким-либо заметным изменениям спектра Ti 2p по сравнению с чистой поверхностью (рисунок 69а). При этом на спектре C 1s появляется дополнительный пик, относящийся к графеновому слою (рисунок 69б). Максимум пика расположен при энергии связи 285 эВ, что на 0.5 эВ выше значения для свободного графена. Этот факт указывает на наличие взаимодействия между графеновым слоем и подложкой, которое, вероятно, различно для разных атомов графена, принимая во внимание относительно большую ширину пика на полувысоте (0.6 эВ). Наличие взаимодействия между графеновым слоем и TiC также подтверждается увеличением ПСОУ углерода на 0.1 эВ (рисунок 69б).



Рисунок 69. Фотоэмиссионные спектры Ti 2*p* (а) и C 1*s* (б) для поверхности TiC (755) до (серым) и после (черным) формирования на ней слоя графена. Измерение спектров проводили при кинетической энергии фотоэлектронов 200 эВ. Компоненты даны для спектров, полученных после формирования слоя графена.

Сначала мы проверили защитные свойства графенового покрытия для взаимодействия TiC с молекулярным кислородом путем экспозиции образца в кислороде различного давления в течение 30 минут. Полученные после данной обработки РФЭ-спектры показаны на рисунке 70. Вплоть до давления кислорода ~ 10^{-4} мбар не было обнаружено каких-либо изменений. При более высоком давлении в спектре C 1*s* наблюдается появление компоненты при 284.5 эВ, соответствующей областям свободного графена, интенсивность которой растет при дальнейшем нагреве. Частичное отделение графенового слоя от поверхности TiC вызывается интеркаляцией под него молекул

кислорода. Этот процесс сопровождается слабым окислением поверхности TiC, о чем свидетельствует заметный рост интенсивности пика, соответсвующего TiO_xC_y , в спектре Ti 2*p*.



Рисунок 70. Фотоэмиссионные спектры покрытой графеновым слоем поверхности TiC (755) после выдерживания в кислороде при различных давлениях в течение 30 минут и последующего отжига в условиях сверхвысокого вакуума при 500°C в течение 45 минут [254].

Таким образом, наличие графенового слоя на поверхности TiC в существенной степени повышает ее стабильность к окислению, в то время как атомарно-чистая поверхность является довольно неустойчивой даже в условиях сверхвысокого вакуума (CBB) при базовом давлении 10⁻¹⁰ мбар, когда некоторое окисление уже детектируется в спектрах, регистрируемых при кинетической энергии фотоэлектронов 50 эВ (т.е. при максимальной поверхностной чувствительности), даже после нескольких минут измерения.

Осаждение Li_2O_2 на поверхность монокристалла TiC (755), покрытую графеновым слоем, не приводило к заметным изменениям в спектрах Ti 2p и C 1s, представленных на рисунке 71, за исключением появления незначительного количества карбоната лития и небольшого прироста пика, соответствующего кислородсодержащим группам на углероде, что может быть результатом не совсем полного покрытия поверхности графеновым слоем.



Рисунок 71. Фотоэмиссионные спектры Ti 2p (а) и C 1s (б) поверхности TiC (755), покрытой слоем графена, до (серым) и после (черным) осаждения Li₂O₂. Спектры были получены при кинетической энергии фотоэлектронов 50 эВ, обеспечивающей поверхностную чувствительность. Компоненты даны для спектров, полученных после осаждения Li₂O₂.

Таким образом, можно заключить, что наличие углеродного слоя на поверхности TiC обеспечивает стабильность карбида титана по отношению к Li_2O_2 . Тем не менее, как было показано в работе [30], углерод сам оказывается неустойчив к промежуточному продукту $Li^+ O_2^-$. Реакционную способность по отношению к нему можно выявить в электрохимических экспериментах.

4.4. Состав поверхности электродов TiC и его изменение в электрохимических условиях

4.4.1. Результаты исследования для ячейки с твердым электролитом

Влияние углеродно-оксидного слоя на поверхности TiC на деградацию электродного материала было исследовано при помощи модельной электрохимической ячейки с твердым литийпроводящим электролитом (рисунки 40 и 72) с помощью *in situ* РФЭС.

Для изготовления ячейки нанопорошок TiC был нанесен на стеклокерамический диск, изготовленный из твердого электролита Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃, и служил рабочим электродом. Литиевую фольгу использовали в качестве вспомогательного электрода. В такой ячейке изучение реакций между TiC и продуктами и интермедиатами восстановления кислорода проводили с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого давления (NAP XPS). При этом использование твердого электролита позволяет устранить влияние побочных реакций с жидким электролитом.



Рисунок 72. Схематическое изображение эксперимента *in situ* с двухэлектродной электрохимической ячейкой, состоящей из литиевого вспомогательного электрода, твердого литий-проводящего электролита и нанопорошка TiC, выполняющего роль положительного электрода.

Используемый в качестве рабочего электрода карбид титана представляет собой мелкодисперсный порошок с размером частиц 40-60 нм (рисунки 73а, б). Согласно данным рентгеновской дифракции, он однофазный. В спектре КР выявляется примесь аморфного углерода (рисунки 73в, г).

РФЭС анализ исходной поверхности электрода из нанопорошка ТіС показал, что она окислена и в значительной степени загрязнена элементарным углеродом, возникающим при естественном окислении и/или в процессе синтеза. Это видно по спектру C 1s, приведенному на рисунке 74a. В процессе гальваностатического разряда ячейки с таким электродом наблюдалось появление и постепенное увеличение интенсивностей пиков Li 1s и O 1s (после вычитания компоненты, соответствующей оксиду и оксикарбиду титана) (рисунок 74в), что подтверждает образование на поверхности слоя продуктов восстановления кислорода. Анализ спектров Ti 2p, полученных на разных этапах разряда ячейки, показал, что дальнейшего окисления карбида титана по ходу разряда ячейки не наблюдалось (рисунок 74г). В то же время углерод медленно окислялся, как следует из сравнения исходного спектра С 1s с записанным после разряда ячейки (рисунок 74б). В последнем выявляется значительный прирост количества кислородных групп и некоторого количества карбоната лития. На основании этого можно сделать вывод о том, что атаке углеродный надпероксида ЛИТИЯ подвергается слой, ЧТО согласуется с результатами вышеописанных модельных экспериментов и предыдущих данных [30,50], тем самым временно предотвращая окисление карбида титана.



Рисунок 73. Структура нанопорошка ТіС: (а) микрофотография, (б) распределение частиц по размерам, (в) рентгеновская дифрактограмма, (г) спектр КР.



Рисунок 74. Фотоэмиссионные спектры С 1*s* для порошкового электрода TiC до (а) и после (б) разряда ячейки. Спектры измеряли при кинетической энергии фотоэлектронов 200 эВ. Справа показан рост интегральных интенсивностей линий фотоэмиссионных спектров Li 1*s* и О 1*s* (после вычитания компоненты, соответствующей оксиду и оксикарбиду титана) (в) и изменение долей интенсивностей компонент в спектре Ti 2*p* (г) при разряде ячейки в хронопотенциометрическом режиме.

Для подтверждения данного вывода была предпринята попытка удаления поверхностного углеродного слоя. С помощью бомбардировки исходной поверхности электрода ионами Ar⁺ нам удалось утонить углеродный слой. Спектр С 1s, полученный для нанопорошка после бомбардировки ионами Ar^+ приведен на рисунке 75а. Такая обработка, однако, привела также к уменьшению толщины покрытия TiO₂ на поверхности наночастиц до монослоя. По мере гальваностатического разряда ячейки с таким электродом также наблюдалось формирование на его восстановления поверхности продуктов кислорода. который, согласно слоя спектромикроскопическим данным, показанным на рисунках 76а-в, рос в виде островков толщиной в монослой, постепенно покрывая поверхность электрода. Толщину слоя продуктов разряда оценивали по затуханию интенсивности линии Ті 2*p*, согласно закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 exp\left(-\frac{d}{\lambda\cos\theta}\right),\tag{8}$$

где *I* – интегральная интенсивность линии Ti 2*p* для TiC электрода после разряда ячейки, I_0 – интегральная интенсивность линии Ti 2*p* для исходного TiC электрода, *d* – эффективная толщина слоя продуктов разряда, λ - средняя длина свободного пробега фотоэлектронов в слое при неупругом рассеянии, θ – угол эмиссии фотоэлектронов. Отношение интенсивности линии Ti 2*p* в каждом пикселе карты, полученной после разряда ячейки, к интенсивности линии Ti 2*p* в соответствующих пикселях карты для исходного TiC электрода определяли в программной среде Igor Pro.

Спектральные данные, полученные в ходе разряда ячейки, приведены на рисунке 75. Хотя не весь элементарный углерод был удален с поверхности электрода TiC, наблюдался прогрессирующий рост интенсивности компоненты, относящейся к TiO₂. Эволюция спектра C 1*s* свидетельствует также об окислении углерода. Таким образом, удаление поверхностных слоев нанопорошка TiC, как и ожидалось, ускоряет окисление карбида титана.


Рисунок 75. Фотоэмиссионные спектры С 1*s* для порошкового электрода TiC после бомбардировки ионами Ar⁺ до (а) и после (б) разряда ячейки на разную глубину. (в) Фотоэмиссионные спектры Ti 2p для того же электрода после разряда ячейки на разную глубину (слева) и изменение долей интенсивностей компонент на данных спектрах Ti 2p (справа). Спектры измеряли при энергии фотонов 647.9 эВ.



Рисунок 76. (а-в) Спектромикроскопические карты, иллюстрирующие эффективную толщину слоя продуктов восстановления кислорода при разной глубине гальваностатического разряда ячейки. Измерения *in situ* проводили в камере РФЭ-спектрометра при давлении кислорода 0.1 мбар.

4.4.2. Результаты исследования для ячейки с жидким электролитом

Следующая модельная система представляет собой ячейку с дисковым электродом, состав поверхности которого определяли с помощью *ex situ* РФЭС, перенося из ячейки в спектрометр без контакта с атмосферой. Ее использовали для того, чтобы более детально исследовать пассивацию электрода в процессе циклирования продуктами побочных реакций.

Для экспериментов использовали полированный электрод, изготовленный из поликристаллического карбида титана. Поверхность свежеполированного электрода покрыта естественной оксидной пленкой и примесным углеродом. Спектры приведены на рисунке 77. Спектральные компоненты аналогичны таковым для окисленной поверхности монокристалла (см. пункт 4.2): компонента I - TiC, II и III - TiO_xC_y, IV-TiO₂. Анализ угловой зависимости относительных интенсивностей компонент в спектрах Ti 2p (рисунок 78) позволил установить, что весь TiO₂ находится на поверхности, в то время как TiO_xC_y распределен как в поверхностной

пленке, так и в приповерхностной части объема образца. Изменение спектров после выдерживания электрода в электролите оказалось незначительным (рисунок 79). Как показано в таблице 12, толщина слоя TiO_2 на поверхности свежеполированного электрода меняется несущественно от эксперимента к эксперименту и составляет 0.2-0.3 нм.

Номер	Толщина, нм		
1	0.2		
2	0.2		
3	0.3		
4	0.3		
5	0.2		
6	0.3		
7	0.2		

Таблица 12. Значения толщины слоя TiO₂ на поверхности свежеполированного электрода TiC.

Далее проводили потенциодинамическое циклирование в насыщенном кислородом электролите (0.1 М LiClO₄ в ДМСО) в интервале потенциалов 1.5 – 4.5 В отн. Li⁺/Li. В результате циклирования образуются и разлагаются основные продукты восстановления кислорода, а продукты побочных реакций могут накапливаться на поверхности. Электрод извлекали из ячейки после анодной развертки, во время которой происходит электрохимическое окисление Li₂O₂ и Li⁺·O₂⁻, и промывали чистым ДМСО, после чего переносили в условия сверхвысокого вакуума в спектрометре без контакта с воздухом. По мере циклирования наблюдался быстрый рост интенсивности компоненты IV в спектре Ti 2*p*, отвечающей TiO₂ (рисунок 77а). Очевидно, что причиной прогрессирующего окисления поверхности являются побочные реакции TiC с Li₂O₂ и/или интермедиатными частицами, генерируемыми в процессе катодной развертки. Кроме того, на поверхности электрода при циклировании накапливаются элементарный углерод и карбонат лития. Это видно на спектрах C 1*s*, представленных на рисунке 776.



Рисунок 77. Фотоэмиссионные спектры Ti 2p (а) и C 1s (б) (полученные *ex situ*, энергия фотонов 1486.6 эВ) для исходного полированного дискового электрода TiC после выдержки в электролите и того же электрода после потенциодинамического циклирования в насыщенном кислородом электролите (0.1 M LiClO₄ в ДМСО) при скорости развертки 100 мВ/с после 1, 4 и 30 циклов. На рисунке (а) также показано изменение долей интенсивностей компонент в спектрах Ti 2p по мере циклирования электрода [253].



Рисунок 78. Угловая зависимость долей компонент в спектрах Ti 2*p* для исходной поверхности полированного дискового электрода TiC. Угол фотоэлектронной эмиссии измеряли относительно нормали к поверхности образца.



Рисунок 79. Фотоэмиссионные спектры Ti 2*p* для дискового электрода TiC: свежеполированного (серая кривая) и после выдержки в электролите (0.1 M LiClO₄ в ДМСО, черная кривая). Компоненты даны для спектра, полученного после выдержки в электролите.

Более детальный анализ спектров Ti 2p показал, что компонента IV в спектре Ti 2p, для исходной поверхности TiC расположена при энергии связи немного меньшей типичной для стехиометрического диоксида титана (458.66 ± 0.22 эВ [247]), что можно объяснить присутствием кислородных вакансий в слое TiO₂ [248]. Постепенный сдвиг пика в сторону больших энергий связи по мере циклирования свидетельствует об уменьшении концентрации вакансий и приближении состава оксидного слоя к стехиометрическому (после 30 циклов, рисунок 77а). Относительное количество атомов титана в промежуточном состоянии окисления практически не меняется в процессе циклирования. Следует отметить, что во всех случаях сигнал от непрореагировавших продуктов разряда и следов электролита в спектрах не наблюдали, что свидетельствует о правильности процедуры отмывки.

Пассивация поверхности TiC слоем TiO₂ приводит к замедлению кислородных окислительновосстановительных процессов. Ранее было показано, что пассивирующий слой затрудняет протекание реакции выделения кислорода [163]. Из наших данных следует, что замедляется и восстановление кислорода. Эффективность процесса восстановления и выделения кислорода мы оценивали при помощи эффективных толщин слоев осажденного и растворенного пероксида лития. Эффективная толщина пероксидной пленки, выросшей на поверхности электрода, была рассчитана из величины протекшего катодного заряда, исходя из предположения, что Li₂O₂ является основным продуктом разряда. Согласно закону Фарадея и зависимости массы пленки от ее толщины, данный параметр определяли по следующей формуле:

112

$$h = \frac{Q \cdot M}{F \cdot n \cdot \rho \cdot S},$$

где h – толщина пленки пероксида лития, Q – протекший катодный заряд, M – молярная масса Li₂O₂, F – число Фарадея, n – число электронов на молекулу Li₂O₂, ρ – плотность Li₂O₂, S – площадь электрода. Эти данные на рисунке 80 сопоставлены с толщиной слоя TiO₂, оцененной из данных РФЭС с использованием уравнения Хилла. Толщина TiO₂ сначала растет и, примерно после 10 циклов, стабилизируется на значении около 4 нм, что соответствует критической величине, ниже которой, согласно оценкам, проведенным в статье [249], осуществляется туннелирование электронов, достаточное для обеспечения плотности тока ~ 1 мА/см². Пропорционально росту толщины слоя TiO₂ закономерно падает эффективная толщина слоя пероксида лития.



Рисунок 80. Зависимости толщины слоя образовавшегося в процессе катодной развертки Li_2O_2 , толщины слоя окисленного в процессе анодной развертки Li_2O_2 и толщины слоя TiO_2 , образовавшегося в результате окисления поверхности электрода TiC продуктами восстановления кислорода, от номера цикла. Потенциодинамическое циклирование ячейки проводили в насыщенном кислородом электролите 0.1 M LiClO₄ в ДМСО при скорости развертки 100 мB/с [253].

При сопоставлении зависимости относительного катодного заряда, рассчитанного путем интегрирования катодного полуцикла на вольтамперной кривой и нормирования на значение заряда на первом цикле, от толщины слоя TiO_2 и аналогичной зависимости теоретической относительной плотности тока [249], оцененной для случая туннелирования электронов через наноразмерный слой диоксида титана, заключенный между двумя золотыми контактами, было выявлено схожее поведение соответствующих кривых (рисунок 81). Это подтверждает наше предположение о причине падения плотности тока при циклировании электрода TiC, заключающейся в постепенной пассивации поверхности оксидным слоем, что приводит к

двукратному уменьшению величины протекшего за цикл катодного заряда и увеличению перенапряжения на 0.1 В.



Рисунок 81. Зависимости относительного катодного заряда и теоретической относительной плотности тока [249] от толщины слоя TiO₂. Экспериментальное определение толщины слоя TiO₂ проводили после выбранных циклов (1^й, 4^й и 30^й) методом РФЭС (темно-синие кружки). Голубыми незакрашенными квадратиками показана зависимость относительного катодного заряда от толщины слоя TiO₂, определенной аппроксимацией зависимости экспериментальное полученных значений толщины от номера цикла (см. рисунок 80).

Необходимо отметить, что анодный заряд, затраченный преимущественно на окисление Li₂O₂, оказывается меньше на каждом цикле по сравнению с соответствующим катодным, что свидетельствует о частичной потере продуктов реакции восстановления кислорода. Это происходит за счет образования растворимых интермедиатов Li⁺·O₂⁻, которые диффундируют от электрода, или протекания побочных реакций между частицами восстановленного кислорода и электродом или электролитом. Оцененная кулоновская эффективность составляет примерно 65-70% и практически не меняется с номером цикла.

Таким образом, химические процессы взаимодействия с продуктами и интермедиатами восстановления кислорода на поверхности электрода TiC оказывают сильное влияние на электрохимические параметры литий-кислородной ячейки, включая двукратное падение емкости и рост перенапряжения.

Как видно из вышеописанного эксперимента с порошковым электродом TiC, а также электрохимических измерений на полированном дисковом электроде, поверхность электрода покрывается пассивирующим слоем, образующимся в результате взаимодействия TiC с продуктами и интермедиатами восстановления кислорода.

114

4.5. Высокотемпературное окисление и реакционная способность окисленной поверхности

В связи с высокой реакционной способностью TiC появляется необходимость в создании защитного покрытия на поверхности электрода. Как было показано в предыдущих экспериментах, слой, образующийся в процессе естественного окисления и преимущественно состоящий из углерода, не подходит из-за его нестабильности по отношению к надпероксидным частицам. Альтернативным вариантом является получение сплошного слоя TiO₂, не содержащего углеродную примесь, в котором титан находится в максимальной степени окисления, что делает его устойчивым к взаимодействию с пероксидом и надпероксидом лития. Однако, из-за того, что TiO₂ является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны \approx 3 эВ, защитный слой TiO₂ должен быть тонким, чтобы обеспечивать достаточную скорость переноса электронов через границу электрод/электролит.

Первые попытки получения такого слоя проводили путем окисления атомарно-чистой поверхности монокристалла TiC (755) при температурах 500 и 1100°C и парциальном давлении кислорода 10^{-7} мбар. Как видно из спектров C 1*s*, представленных на рисунках 82б и г (серые кривые), повышение температуры привело к значительному снижению количества элементарного углерода на поверхности монокристалла по сравнению с окислением при комнатной температуре. При этом при 1100°C наблюдали лишь остаточное количество элементарного углерода. Кроме того, на спектрах Ti 2*p* (серые кривые на рисунках 82а и в) виден заметный рост интенсивности компоненты, отвечающей TiO₂. Оцененная по уравнению Хилла эффективная толщина слоя TiO₂ составляет около 0.2 нм при 500°C и 0.8 нм при 1100°C. К сожалению, оба слоя, полученные при 500 и 1100°C, не предотвратили взаимодействие TiC с Li₂O₂ (черные кривые на рисунках 82а-г). Это может быть объяснено, исходя из предположения о многокомпонентной природе и неоднородности таких покрытий, а также отсутствии сплошности, что подтверждается низкими значениями рассчитанной эффективной толщины слоя TiO₂, меньшими или сопоставимыми с толщиной монослоя (0.46 нм [250]). В обоих случаях мы наблюдали прогрессирующее окисление поверхности, которое описано в следующих схемах реакций:

$$2/b \operatorname{TiO}_{x}C_{y} + 4 \operatorname{Li}_{2}O_{2} = 2/b \operatorname{TiO}_{x+b}C_{y-b} + \operatorname{Li}_{2}CO_{3} + C + 3\operatorname{Li}_{2}O$$
(4)

$$TiO_{x+b}C_{y-b} + (m+p) Li_2O_2 = TiO_2 + m Li_2CO_3 + n C + p Li_2O$$
(5)

В таком случае нужно проводить дальнейшее окисление, что очевидно приведет к увеличению толщины слоя TiO₂ и размытости гетерограницы.



Рисунок 82. Фотоэмиссионные спектры Ti 2*p* (а, в) и C 1*s* (б, г) для окисленной при 500°C (а, б) и 1100°C (в, г) поверхности TiC (755) до (серым) и после (черным) осаждения Li₂O₂. Спектры измеряли при кинетической энергии фотоэлектронов 50 эВ. Компоненты даны для спектров, полученных после осаждения Li₂O₂. Вставки показывают доли интенсивностей компонент в спектрах до (левые столбцы) и после (правые столбцы) осаждения Li₂O₂ [253].

4.6. Модификация поверхности при помощи реактивного распыления. Создание пассивирующего покрытия

Получить тонкий, сплошной и свободный от углерода слой TiO₂ с четкой гетерограницей, вероятно, можно с использованием более активных окисляющих агентов. В качестве таких агентов могут выступать озон, атомарный кислород или ионы кислорода.

В первом случае окисление поверхности TiC (755) осуществляли путем ее обработки атомарным кислородом в течение 20 минут, полученным в результате облучения поверхности образца УФ-излучением в озон-кислородной атмосфере. В соответсвии со спектром Ti 2*p* (рисунок 83а), зарегистрированным после выдерживания кристалла в данных условиях, на поверхности

образуется слой TiO₂ с эффективной толщиной 0.7 нм, оцененной по уравнению Хилла. К сожалению, в данных экспериментальных условиях оксидный слой оказался слишком тонким и, по всей видимости, несплошным, в связи с чем он не может эффективно выполнять защитные функции. Более того, наличие заметного количества соединений титана в промежуточной степени окисления (TiO_xC_y / TiO₂ = 0.40 при энергии фотоэлектронов 200 эВ, спектр Ti 2*p*, рисунок 83а) и элементарного углерода (C/Ti = 1.49 при энергии фотоэлектронов 200 эВ, спектр C 1*s*, рисунок 83б), говорит о неоднородности полученного слоя и отсутствии четкой гетерограницы.



Рисунок 83. Фотоэмиссионные спектры Ti 2*p* (а) и C 1*s* (б) для поверхности TiC (755), обработанной атомарным кислородом. Спектры измеряли с кинетической энергией фотоэлектронов 200 эВ. Вставки показывают доли интенсивностей компонент в спектрах.

Еще одна попытка контролируемого окисления атомарно-чистой поверхности TiC (755) состояла в ее реактивном травлении ионами кислорода с последующим отжигом при температуре 300° С и давлении кислорода 10^{-7} мбар в течение 1 часа. Как видно из спектра Ti 2*p* (серая кривая на рисунке 84а), полученного после распыления поверхности кристалла ионами кислорода с энергией 1000 эВ ($pO_2 = 10^{-5}$ мбар) в течение 20 минут и отжига, компонента, отвечающая TiO₂, преобладает над компонентой, отвечающей TiC, и отношение их интегральных интенсивностей соответствует эффективной толщине пленки диоксида титана 3.9 нм, при этом интенсивность пика, относящегося к TiO_xC_y, мала. После осаждения Li₂O₂ полученная система не претерпевает существенных изменений: в спектре Ti 2*p* не наблюдается дальнейшего окисления атомов титана, а в спектре C 1*s* пик, относящийся к Li₂CO₃, отсутствует (черные кривые на рисунках 84а, б). К сожалению, наличие существенного количества элементарного углерода (C/Ti = 0.31 при энергии фотоэлектронов 400 эВ, в спектре C 1*s* учитывались только пики, относящиеся к элементарному углероду и кислородсодержащим группам) на поверхности TiC после ее распыления ионами кислорода не позволяет с полной уверенностью говорить о том, что защитную роль сыграл

исключительно слой TiO_2 и полученной толщины оксидного слоя достаточно для того, чтобы предотвратить взаимодействие TiC с продуктами восстановления кислорода. Тем не менее, количество углерода, наблюдаемое на поверхности TiC в данном эксперименте, в 3.5 раза меньше по сравнению с аналогичным значением в случае окисления кислородом при комнатной температуре.



Рисунок 84. Фотоэмиссионные спектры Ti 2*p* (а) и C 1*s* (б), полученные после реактивного травления поверхности TiC (755) ионами кислорода в течение 20 минут при энергии ионов 1000 эВ и давлении кислорода 10^{-5} мбар с последующим отжигом при 300°C в течение 1 часа при давлении кислорода 10^{-7} мбар. Спектры регистрировали до (серым) и после (черным) осаждения Li₂O₂ при кинетической энергии фотоэлектронов 400 эВ. Компоненты даны для спектров, полученных после осаждения Li₂O₂. Вставки показывают доли интенсивностей компонент в спектрах до (левые столбцы) и после (правые столбцы) осаждения Li₂O₂.

В дальнейших экспериментах для анализа эффективности защитного слоя TiO₂ при исключении влияния углерода Li_2O_2 был заменен на KO₂. Углеродный слой нестабилен по отношению к надпероксиду, а, следовательно, в конечном итоге он не будет препятствовать проникновению KO₂ к поверхности TiC. Стабильность данной системы анализировали для трех разных значений эффективной толщины слоя TiO₂ – 1.7, 2.3 и 3.9 нм – полученного путем варьирования энергии ионов кислорода (500-1000 эВ) и времени распыления (10-20 минут), как показано в таблице 13. Во всех случаях напыление KO₂ на поверхность кристалла приводило к увеличению толщины оксидного слоя (рост интенсивности компоненты TiO₂ по отношению к TiC на рисунках 85а, в, д, ж) и образованию K₂CO₃ (черные кривые на рисунках 85б, г, е, з). Тем не менее, стоит отметить, что прирост толщины слоя TiO₂ заметно уменьшался с ростом ее исходного значения (рисунок 86а). Кроме того, наблюдаемое после осаждения KO₂ смещение положения пика, соответсвующего TiO₂, в сторону меньших энергий связи уменьшается с ростом исходной

толщины оксидного слоя и равно нулю при максимальном ее значении (рисунки 85а, в, д, ж). Данное смещение соответсвует увеличению дефектности слоя TiO_2 , что может быть вызвано диффузией ионов кислорода из анионной подрешетки оксида вглубь материала при окислении TiC. Данные наблюдения свидетельствуют о снижении реакционной способности окисленной поверхности TiC, и уже при значении толщины оксидного слоя около 2.5 нм при осаждении KO₂ в течение 4 минут и около 4 нм при увеличении времени осаждения до 7 минут она становится несущественной. Это находится в согласии с *ex situ* РФЭС измерениями поверхности полированного электрода TiC после потенциодинамического циклирования в насыщенном кислородом электролите, согласно которым величина катодного заряда выходит на постоянное значение при толщине оксидного слоя около 4 нм (см. пункт 4.4.2).

Отметим, что количество образующегося K_2CO_3 в зависимости от толщины оксидного слоя меняется немонотонно. На рисунке 86б показана зависимость концентрации K_2CO_3 , нормированной на количество напыленного калия и время напыления (так как количество образующегося карбоната определяется не только доступностью активной поверхности, но и количеством напыленного реагента KO_2 и временем контакта до съемки РФЭ-спектров), от исходной толщины оксидного слоя. Концентрация K_2CO_3 сначала падает, а потом растет. Такое поведение связано с тем, что при обработке поверхности TiC пучком ионов кислорода наряду с TiO₂ образуется элементарный углерод (C/Ti = 0.34, 0.44 при энергии фотоэлектронов 200 эВ и 0.24 при 400 эВ соответсвенно для трех экспериментов окисления поверхности кристалла), который также взаимодействует с KO_2 с образованием K_2CO_3 .

Давление кислорода, мбар	Энергия ионов кислорода, эВ	Время травления, мин.	Толщина слоя TiO ₂ , нм	Время осаждения КО ₂ , мин.
10 ⁻⁵	500	10	1.7	4
10 ⁻⁵	500	15	2.3	4
10 ⁻⁵	500	15	2.3	7
10 ⁻⁵	1000	20	3.9	7

Таблица 13. Условия и результаты реактивного травления поверхности ТіС (755) ионами кислорода.



Рисунок 85. Фотоэмиссионные спектры Ti 2p (а, в, д, ж) и C 1s (б, г, е, з), полученные после реактивного травления поверхности монокристалла TiC (755) ионами кислорода. Обработку поверхности осуществляли при давлении кислорода 10^{-5} мбар и энергии ионов 500 (а-е) или 1000 эВ (ж-з) в течение 10 (а, б), 15 (в-е) или 20 минут (ж, з) с последующим отжигом при 300°C в течение 1 часа при давлении кислорода 10^{-7} мбар. Спектры регистрировали до (серым) и после (черным) осаждения KO₂ при кинетической энергии фотоэлектронов 200 (а-е) или 400 эВ (ж-з). Осаждение KO₂ проводили в течение 4 (а-г) или 7 минут (д-з). Компоненты даны для спектров, полученных после осаждения KO₂.



Рисунок 86. (а) Зависимость прироста толщины слоя TiO_2 (Δh_{TiO2}) после напыления KO_2 на обработанную пучком ионов кислорода поверхность TiC (755) от исходного значения толщины слоя TiO_2 (h_{TiO2}). (б) Зависимость концентрации K_2CO_3 , нормированной на количество напыленного калия и время напыления, от толщины слоя TiO_2 до напыления KO_2 . На графиках указано время напыления калия.

4.7. Заключение

Обобщая вышеописанные результаты направленных на исследование экспериментов, зависимости реакционной способности TiC по отношению к продуктам восстановления кислорода (Li⁺·O₂⁻, Li₂O₂) от состава его поверхности, можно выявить ряд закономерностей. Во-первых, наличие естественного оксидного слоя на поверхности ТіС позволяет предотвратить его взаимодействие с Li₂O₂. Это становится возможным благодаря присутствию в слое значительного количества углерода, который, как известно, стабилен к данным частицам. Во-вторых, будучи неустойчивым к Li⁺·O₂⁻, углеродсодержащий слой может обеспечивать лишь временную защиту поверхности электрода ТіС, после чего наблюдается ее окисление, сопровождающееся постепенным ростом толщины слоя TiO₂, которая в результате выходит на постоянное значение около 4 нм. При этом катодный заряд падает примерно в 1.5 - 2 раза по сравнению с исходным значением, а перенапряжение увеличивается на 0.1 В. Наконец, получение защитного слоя TiO₂, эффективно предотвращающего взаимодействие поверхности ТіС с продуктами восстановления кислорода, оказалось возможным путем реактивного распыления поверхности кислородным ионным пучком (в отличие от высокотемпературного окисления и обработки атомарным кислородом). Было показано, что сформированный данным методом слой TiO₂ толщиной около 4 нм позволяет предотвратить взаимодействие TiC с пероксидом лития и значительно ослабить окисление надпероксидными частицами. Последнее проявляется в незначительном приросте толщины оксидного слоя после осаждения КО₂ на обработанную поверхность.

Таким образом, предварительное формирование на поверхности карбида титана однородного оксидного слоя (TiO₂) толщиной 4 нм дает возможность предотвратить взаимодействие TiC с

продуктами и интермедиатами восстановления кислорода. Кроме того, существует возможность возобновления такого слоя при нарушении его целостности (механическом или электрохимическом) непосредственно при работе аккумулятора (в результате взаимодействия TiC с надпероксидными и пероксидными частицами) без необходимости его разборки, что невозможно, например, в случае формирования защитного слоя на углероде.

Глава 5. Влияние состава электролита на электрохимические

параметры модельных литий-кислородных ячеек

5.1. Особенности пассивации поверхности положительного электрода

Как было показано выше, скорость взаимодействия электрода TiC с интермедиатом (Li⁺·O₂⁻) и продуктом (Li₂O₂) восстановления кислорода можно контролировать, меняя толщину и состав защитного слоя на поверхности электрода, таким образом контролируя доступность реакционноспособных участков карбида титана. С другой стороны, на скорость протекания реакции также влияет концентрация активных надпероксидных частиц, находящихся непосредственно у поверхности электрода. Данная концентрация при условии постоянной плотности тока зависит от соотношения между энергией адсобции Li⁺·O₂⁻ на поверхности материала электрода и энергией сольватации ионов Li⁺ и O₂⁻ молекулами растворителя электролита. Согласно литературным данным [33,35], для одного электродного материала с ростом сольватирующей способности растворителя по отношению к ионам Li⁺ повышается стабильность частиц надпероксида лития, благодаря чему увеличивается время жизни интермедиатов. В результате они успевают диффундировать от поверхности электрода в глубь электролита, что приводит к уменьшению концентрации активных частиц непосредственно у поверхности электроданот у от верхности электрода. Таким образом, уменьшение вероятности столкновения частиц с поверхностью должно способствовать замедлению процесса пассивации электрода.

Для анализа упомянутых выше зависимостей использовали простую математическую модель, включающую в рассмотрение диффузию $Li^+ \cdot O_2^-$ частиц от плоской поверхности электрода в полупространство и протекание химической реакции диспропорционирования. В условиях стационарного состояния, используя второй закон Фика и кинетическое уравнение для скорости химической реакции, можно записать:

$$D \frac{d^2 c}{dz^2} - k_{\rm d} c^2 = 0, c(+\infty) = 0$$
, при граничных условиях $-D \frac{dc}{dz}(0) = J$,

где c(z) – концентрация Li⁺·O₂⁻, зависящая от расстояния до поверхности электрода z, D – коэффициент диффузии Li⁺·O₂⁻, $k_{\mathcal{A}}$ – константа скорости реакции диспропорционирования, J – поток частиц Li⁺·O₂⁻ через границу электрод/электролит.

Решение для данной модели: $c(z) = \frac{6D/k_{A}}{(z+a)^{2}}$, где a > 0 определяется из граничных условий.

Полная скорость диспропорционирования равна $R_{\rm d} = \int_0^{+\infty} k_{\rm d} c^2 \cdot dz = \frac{12D^2}{k_{\rm d} a^3}.$

Скорость пассивации равна $R_{\Pi} = k_{\Pi}c(0) = k_{\Pi}\frac{6D}{k_{\Lambda}a^2}$, где k_{Π} – константа скорости реакции пассивации. Таким образом, отношение скоростей этих процессов: $R_{\Pi}/R_{\Lambda} = k_{\Pi}a/2D$.

Поток частиц $\text{Li}^+ \cdot \text{O}_2^-$ в глубь электролита определяется плотностью катодного тока *i* за вычетом доли частиц, участвующих в процессе пассивации: $J = i/F - R_{\Pi}$, где *F* – число Фарадея.

Согласно граничным условиям: $-D \frac{dc}{dz}(0) = J \Leftrightarrow \frac{12D^2}{k_A a^3} = i/F - k_\Pi \frac{6D}{k_A a^2}.$

Полученное уравнение может быть решено аналитически относительно *a*, но результат оказывается слишком сложным для дальнейшего качественного анализа. Поэтому разумно допустить, что скорость пассивации относительно мала, так что $i/F \approx J = \frac{12D^2}{k_A a^3} \Rightarrow a = \sqrt[3]{\frac{12D^2}{k_A i/F}}$.

Таким образом, $R_{\Pi}/R_{\Pi} = \frac{k_{\Pi}^{3}\sqrt{12}}{\sqrt[3]{k_{\Pi} \cdot 2}\sqrt[3]{iD/F}}$.

Энергия сольватации вносит вклад в свободную энергию реагентов обеих реакций, поэтому константы скорости реакций можно выразить как $k_{\Pi} = k_{\Pi}^* exp(E_{\text{сольв.}}/RT)$, $k_{\Lambda} = k_{\Lambda}^* exp(E_{\text{сольв.}}/RT)$, где $E_{\text{сольв.}}$ – энергия сольватации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура. В результате получаем $R_{\Pi}/R_{\Lambda} \sim exp\left(\frac{2}{3}\frac{E_{\text{сольв.}}}{RT}\right)$. Принимая во внимание, что энергия сольватации принимает отрицательные значения, можно сделать вывод, что при более сильной сольватации надпероксида лития относительная скорость пассивации уменьшается.

Для экспериментального подтверждения данного эффекта в работе методом циклической вольтамперометрии были протестированы три дисковых электрода – стеклоуглерод (СУ), ТіС и ТіN – в четырех 0.1 М растворах перхлората лития. При этом расворители имели разную энергию солватации ионов Li⁺: ДМСО ($E_{сольв.} = -557$ кДж/моль [35]), ДМА ($E_{сольв.} = -550$ кДж/моль [35]), ДМЭ ($E_{сольв.} = -537$ кДж/моль [35]) и ацетонитрил ($E_{сольв.} = -509$ кДж/моль [35]). Пассивирующим слоем на стеклоуглероде являлся карбонат лития, образующийся при окислении углерода надпероксидом лития, поэтому кривые ЦВА снимали в диапазоне потенциалов, включающем область окисления Li₂O₂, но не захватывающем потенциал разложения Li₂CO₃ (1.5 – 4.2 В отн. Li⁺/Li). В случае ТіС и ТіN поверхность электрода пассивировалась слоем, состоящим из TiO₂ и кислородсодержащих соединений титана в промежуточных степенях окисления, которые не подвергаются электрохимическому окислению в пределах окна стабильности используемого электролита, поэтому измерения для данных материалов проводили в интервале 1.5 – 4.5 В отн. Li⁺/Li.



Рисунок 87. Циклические вольтамперограммы, полученные на гладких дисковых электродах – стеклоуглерод (а-г), TiC (д-з), TiN (и-л) – при скорости развертки 100 мВ/с в четырех различных электролитах: 0.1 M LiClO₄ в ДМСО, 0.1 M LiClO₄ в ДМА, 0.1 M LiClO₄ в ДМЭ и 0.1 M LiClO₄ в ацетонитриле. На верхней шкале указаны рассчитанные значения энергий сольватации ионов Li⁺ соответствующими растворителями[35].

Как видно на рисунке 87, для всех трех электродов наблюдается падение плотности тока от цикла к циклу как на катодной, так и на анодной развертке, что связано с постепенным накоплением непроводящих продуктов побочных реакций окисления материала электрода. При этом можно заметить, что скорость данного процесса уменьшается (по абсолютному значению) с ростом энергии сольватации растворителя в ряду ацетонитрил – ДМЭ – ДМА – ДМСО, указывая на возможность замедления пассивации электрода путем стабилизации надпероксида лития.

Более наглядное представление прослеживаемой тенденции может быть получено путем построения зависимости заряда, протекшего за данный катодный полуцикл, от суммарного заряда, протекшего в системе за все предыдущие катодные полуциклы (рисунок 88). Для удобства сравнения заряд, протекающий за катодный полуцикл, нормировали на соответствующее значение на первом цикле, так чтобы все кривые начинались в одной и той же точке (0, 1). В таком представлении значение относительного заряда за полуцикл должно быть пропорционально доле активной (непассивированной) поверхности электрода. Суммарный заряд, протекший в ходе предшествующих катодных полуциклов, при этом пропорционален количеству активных частиц, генерируемых при восстановлении кислорода, которые могут участвовать в окислении поверхности (предполагается, что весь этот заряд затрачен на образование таких частиц – $Li^+ \cdot O_2^-$, Li_2O_2).



Рисунок 88. Падение относительного значения заряда, протекшего за катодный полуцикл, с ростом суммарного заряда, протекшего в системе за все предыдущие катодные полуциклы. Зависимости были получены путем обработки циклических вольтамперограмм, снятых на гладких дисковых электродах: (а) стеклоуглерод, (б) TiC и (в) TiN – при скорости развертки 100 мВ/с в насыщенных кислородом электролитах: 0.1 М LiClO₄ в ДМСО, 0.1 М LiClO₄ в ДМА, 0.1 М LiClO₄ в ДМЭ и 0.1 М LiClO₄ в ацетонитриле. Черными пунктирными прямыми показаны касательные к кривым падения заряда в начальной точке. Также в ряде случаев для проверки воспроизводимости результатов проводили несколько измерений в одном электролите, в связи с чем на рисунках присутствуют несколько кривых, полученных в одинаковых условиях, а выделенной областью показан разброс значений.

Анализ циклических вольтамперограмм вышеупомянутым способом позволяет получить сравнительную оценку скорости и степени пассивации поверхности в зависимости от способности растворителя электролита сольватировать ионы лития. Чем больше наклон кривой, тем выше скорость пассивации. Для всех представленных электродных материалов прослеживается уменьшение угла наклона касательной к кривой падения заряда в начальной точке с ростом энергии солватации Li⁺ (рисунок 88), что означает уменьшение скорости пассивации электрода с ростом сольватирующей способности растворителя. При этом наблюдается существенное различие в скорости пассивации при циклировании в электролитах на основе ДМСО и ацетонитрила. В частности, в случае ацетонитрила заряд на катодном полуцикле снижается более чем в два раза уже после первого цикла (протекающий на катодном цикле заряд 1-3 мКл/см²). В то же время в ДМСО за протекает падение в два раза наблюдается лишь при протекании суммарного заряда 5-10

мКл/см² для TiN и более 15 мКл/см² для стеклоуглерода и TiC. Поведение стеклоуглеродного и TiC электродов в ДМА подобно тому, что наблюдается в ДМСО, а кривые, полученные в ДМЭ, расположены ближе к «ацетонитрильной» области, что находится в соответствии со значениями энергий сольватации растворителей.

Также стоит отметить, что особенности кривых, показанных на рисунке 88, определяются свойствами не только растворителя электролита, но и электродного материала. Сравнение циклируемости электродов из стеклоуглерода, TiC и TiN в электролите на основе ДМСО показано на рисунке 89. Прогрессирующее уменьшение от цикла к циклу значения заряда, протекшего за катодный полуцикл, в случае стеклоуглеродного электрода свидетельствует о том, что слой из карбоната лития не способен защитить поверхность электрода от дальнейшего воздействия активных частиц. Поэтому можно предположить, что такое покрытие является достаточно рыхлым и не предотвращает диффузию $O_2 / O_2^- / Li^+ \cdot O_2^-$ к поверхности стеклоуглерода, приводя к дальнейшему окислению.



Рисунок 89. Сравнение особенностей пассивации стеклоуглеродного (СУ), ТіС и ТіN электродов при потенциодинамическом циклировании в насыщенном кислородом электролите 0.1 М LiClO₄ в ДМСО при скорости развертки 100 мВ/с.

В отличие от стеклоуглерода, электрод TiC характеризуется постепенной пассивацией на протяжении 10 циклов и последующей стабилизацией величины заряда, протекающего на каждом катодном полуцикле. Такое поведение может быть объяснено разницей в химическом составе и морфологии пассивирующего слоя. TiC окисляется до TiO₂, который в конечном счете покрывает поверхность электрода пленкой, достаточно плотной, чтобы блокировать диффузию O₂ / O₂⁻ / Li⁺·O₂⁻ к поверхности TiC. В то же время, пленка остается достаточно тонкой, чтобы обеспечивать электронный транспорт. Кроме того, наряду с TiO₂ на поверхности TiC присутствует

элементарный углерод, создающий дополнительный барьер, который может адсорбировать $O_2 / O_2^- / Li^+ · O_2^-$ частицы или взаимодействовать с ними с образованием Li_2CO_3 . Стоит обратить внимание, что степень пассивации TiC зависит от используемого электролита и повышается с уменьшением сольватирующей способности растворителя (рисунок 88б). Это означает, что для подавления процесса окисления поверхности электрода надпероксидом лития необходим пассивирующий слой меньшей толщины при использовании электролита с большей сольватирующей способностью.

Подобно карбиду титана TiN окисляется продуктами восстановления кислорода с образованием TiO₂. Однако, в данном случае насыщения на зависимости, показанной на рисунке 89, не наблюдается. Можно предположить, что причина такого различного поведения заключается в структурных особенностях TiN, определяющих свойства формирующегося в процессе его окисления слоя TiO₂. Из литературных источников [167,193] известно, что в отличие от бинарных карбидов переходных металлов IV-VI групп периодической таблицы элементов, в частности TiC, бинарные нитриды переходных металлов характеризуются более дефектной структурой и могут иметь вакансии как в подрешетке неметалла, так и в подрешетке металла. Это может привести к тому, что формирующийся в процессе окисления TiN слой TiO₂ также будет обладать большей дефектностью по сравнению с аналогичным слоем на поверхности TiC. Более того, при окислении TiN атомы азота покидают структуру в форме молекул N₂ или NO, которые десорбируются с поверхности TiN [208], тем самым не создавая дополнительного защитного слоя, как элементарный углерод в случае TiC, а, наоборот, способствуя значительному «разрыхлению» оксидного слоя.

Таким образом, меняя сольватирующую способность электролита по отношению к Li^+ , тем самым стабилизируя частицы $Li^+ \cdot O_2^-$, можно контролировать скорость и степень (конечную толщину пассивирующего слоя) деградации электрода. Использование электролитов на основе растворителей, характеризующихся высокой энергией сольватации, позволяет снизить скорость пассивации поверхности. При этом если образующийся пассивирующий слой оказывается достаточно плотным, прекращается дальнейшее окисление поверхности положительного электрода. А толщина слоя, при которой наблюдается стабилизация электрода, тем меньше, чем выше сольватирующая способность электролита.

5.2. Особенности морфологии продукта восстановления кислорода

Время жизни $Li^+ \cdot O_2^-$, зависящее от совокупности свойств электрода и электролита, не только влияет на стабильность поверхности электрода, но и определяет особенности морфологии продукта восстановления кислорода Li_2O_2 . Однако, до сих пор разнообразие форм и размеров частиц Li_2O_2 соотносили со способностью растворителя электролита сольватировать ионы лития,

128

не уделяя внимание влиянию электродной поверхности, адсорбционные свойства которой могут отличаться (в зависимости от выбранного материала), а также в большинстве случаев меняться в процессе использования из-за изменения химического состава поверхности в результате протекания побочных реакций с надпероксидом лития.

В данной работе проводится сопоставление морфологии продукта разряда на трех электродных поверхностях, две из которых подвергаются окислению: углеродная бумага и порошок карбида титана, а третья инертна в условиях работы литий-кислородной ячейки: пористое золото. Хронопотенциометрический разряд электрохимических ячеек с данными положительными электродами осуществляли в электролитах с высокой (1 M LiTFSI в ДМСО) и низкой (1 M LiTFSI в ДМЭ) сольватирующей способностью. Как видно на рисунках 906, е и к, на всех рассматриваемых электродах разрядная удельная емкость, полученная в электролите на основе ДМСО, существенно превышает соответствующее значение в случае ДМЭ. Данная тенденция, согласно литературным источникам [33,35], объясняется тем, что механизм образования пероксида лития из надпероксида зависит от сольватирующей способности растворителя электролита: чем она выше, тем в большей степени растворный (гомогенный) механизм преобладает над поверхностным (гетерогенным). При этом в случае последнего пероксид лития формируется непосредственно на поверхности электрода в виде тонкой пленки, приводящей к быстрому росту омического падения напряжения и ограничению емкости. Растворный же механизм позволяет генерировать частицы продукта в объеме электролита, таким образом сохраняя поверхность электрода активной более продолжительное время. Кроме того, в электролитах с низкой сольватирующей способностью по отношению к ионам Li⁺ устойчивость надпероксида лития ниже, чем в хорошо сольватирующих электролитах. Поэтому замена ДМСО на ДМЭ приводит к уменьшению равновестного потенциала реакции $O_2 + e^- \rightarrow Li^+ O_2^-$ и увеличению равновесного потенциала реакции Li⁺ + e⁻ → Li, снижая напряжение ячейки. В соответсвии с вышесказанным, для всех рассматриваемых электродов разрядные кривые, полученные в электролите на основе ДМЭ, характеризуются более низким напряжением по сравнению с кривыми, полученными в электролите на основе ДМСО (рисунки 90б, е, к).

Также стоит отметить, что гальваностатический разряд всех трех электродов в электролите на основе ДМСО протекает при близких значениях напряжения, которые лишь незначительно уменьшаются в ряду Au – C – TiC (2.75 B – 2.73 B – 2.71 B). Напротив, в электролите на основе ДМЭ понижение значений напряжения в данном ряду становится более существенным: 2.71 B – 2.65 B – 2.54 B. Это подтверждает тот факт, что в электролитах с высокой сольватирующей

129

способностью реакция восстановления кислорода преимущественно протекает по растворному механизму с минимальным влиянием поверхности электрода. В то время как по мере уменьшения сольватирующей способности растворителя начинает преобладать поверхностный механизм, контролируемый адсорбционными свойствами электрода. Уменьшение разрядного напряжения в ряду Au – C – TiC, вероятно, связано с повышением стабильности Li⁺·O₂⁻ при переходе от одной поверхности к другой. Как было отмечено в пункте 1.2.2 литературного обзора, наличие дефектов в структуре углерода способствует захвату надпероксидных частиц и их стабилизации [36], что замедляет дальнейшее восстановление до Li₂O₂ и может приводить к большему перенапряжению в гальваностатическом режиме. В случае порошка TiC, поверхность которого покрыта слоем, представляющим собой смесь TiO₂, TiO_xC_y и углерода (пункты 4.2 и 4.4.1), в стабилизации Li⁺·O₂⁻ наряду с углеродом участвует оксид титана. В последнем случае адсорбция, согласно литературным источникам [251,252], осуществляется пятикоординированными Ti⁴⁺ центрами и анионными вакансиями.

Ряд факторов, определяющих различия в рассматриваемых электродных материалах – различные адсорбционные свойства, наличие (C, TiC) или отсутствие (Au) протекания побочных реакций с $\text{Li}^+ \cdot \text{O}_2^-$ и Li_2O_2 – тем не менее, не оказывают заметного влияния на морфологию продукта восстановления кислорода Li_2O_2 (рисунок 90). В согласии с литературными данными, представленными в пункте 1.2.3, на всех трех поверхностях электродов в электролите на основе ДМСО формируются агрегаты сферической формы субмикронного размера, собранные из пластинчатых частиц, что является результатом осуществления растворного механизма. А в электролите на основе ДМЭ, как и ожидалось, образуется тонкая пленка в соответствии с поверхностным механизмом. Разница в последнем случае может быть в количестве образующегося Li_2O_2 , которое, вероятно, уменьшается с увеличением стабильности надпероксидных частиц на поверхности электрода. Однако, в данном направлении требуются дополнительные исследования.



Рисунок 90. Хронопотенциометрические кривые, полученные на положительных электродах из (б) пористого золота, (е) углеродной бумаги и (к) порошка ТіС в электролитах на основе ДМСО и ДМЭ. Представлены микрофотографии исходных поверхностей электродных материалов (а, д, и) и соответствующих поверхностей, покрытых продуктом восстановления кислорода, после разряда в электролитах на основе ДМСО (в, ж, л) и ДМЭ (г, з, м).

Выводы

- Установлено, что среди бинарных соединений титана TiC, TiN, TiO, TiB₂ карбид титана является наиболее перспективным материалом положительного электрода ЛВА, поскольку TiB₂ подвергается электрохимическому окислению в рабочем диапазоне потенциалов литийкислородного источника тока, а для TiN и TiO восстановление кислорода протекает при высоком перенапряжении (на 1 В выше, чем на стеклоуглероде) и сопровождается быстрым падением катодного тока. Для TiC перенапряжение восстановления кислорода в неводном электролите близко к таковому для стеклоуглеродного электрода, однако циклы восстановления кислорода и последующего разложения его продуктов в литий-содержащем электролите в случае TiC приводят к пассивации поверхности электрода.
- 2. В результате исследования взаимодействия TiC с продуктом восстановления кислорода (Li_2O_2) и интермедиатом $(Li^+ \cdot O_2^-)$ или его аналогом KO₂) при помощи in situ и ех situ РФЭС было обнаружено, что атомарно-чистая поверхность TiC активно окисляется в обоих случаях. Наличие естественного оксидного слоя, содержащего значительное количество элементарного углерода, предотвращает взаимодействие с Li_2O_2 . Однако такой слой неустойчив к $Li^+ \cdot O_2^-$ и в целом неэффективно защищает поверхность TiC от окисления в ЛВА.
- 3. Установлено, что наличие на поверхности TiC слоя TiO₂ толщиной 4 нм позволяет предотвратить его взаимодействие с пероксидом лития и значительно ослабить окисление надпероксидными частицами. Однако присутствие такого слоя также приводит к снижению величины катодного тока и увеличению перенапряжения на 0.1 В.
- 4. Показано, что использование электролитов на основе растворителей с высокой сольватирующей способностью по отношению к Li⁺ уменьшает скорость пассивации электродов из стеклоуглерода, TiC и TiN и в ряде случаев (TiC в электролите на основе ДМСО или ДМА) позволяет добиться прекращения дальнейшего окисления поверхности в ходе циклов восстановления кислорода/разложения продуктов восстановления.
- 5. Показано, что выбор электродного материала не оказывает заметного влияния на морфологию осадков продукта восстановления кислорода Li₂O₂. Последняя преимущественно определяется свойствами растворителя электролита.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своим руководителям Ладе Валерьевне Яшиной и Даниилу Михайловичу Иткису за интерес к научной работе и ценные советы при ее выполнении. Автор признателен Эльмару Катаеву (University of Erlangen-Nuremberg) за помощь в экспериментальной работе и плодотворное обсуждение полученных результатов. Также огромную помощь в проведении экспериментов на линиях синхротронного излучения автору оказали студенты и аспиранты факультета наук о материалах и химического факультета Алина Белова, Александр Фролов, Алексей Рулев, Татьяна Захарченко, Валерий Исаев.

Автор благодарит С.В. Савилова (Химический факультет МГУ) за предоставленную возможность исследования образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; О.В. Бойцову (ФНМ МГУ) за выполнение измерений методом растровой электронной микроскопии; Т.В. Филиппову за проведение рентгенофазового анализа ряда образцов; Д.Ю. Усачева и А.А. Волыхова (Химический факультет МГУ) за выполнение теоретических расчетов. За ценные замечания при подготовке текста диссертационной работы автор признателен О.А. Дрожжину.

Особую благодарность автор выражает родным и друзьям за бесценную помощь и моральную поддержку, а также всем сочувствующим, которые внесли свой вклад в выполнение работы.

Список цитируемой литературы

- 1. Thackeray M.M., Wolverton C., Isaacs E.D. Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries // Energy & Environmental Science. 2012. V. 5. N 7. P. 7854–7863.
- 2. Choi J.W., Aurbach D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities // Nature Reviews Materials. 2016. V. 1. N 4. P. 1–16.
- Christensen J., Albertus P., Sanchez-Carrera R.S., Lohmann T., Kozinsky B., Liedtke R., Ahme J., Kojic A. A Critical Review of Li/Air Batteries // Journal of the Electrochemical Society. – 2011. – V. 159. – N 2. – P. R1–R30.
- 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. – P. 707–712.
- 5. Peng Z., Freunberger S.A., Chen Y., Bruce P.G. A reversible and higher-rate Li-O₂ battery. // Science. 2012. V. 337. P. 563–566.
- Li F., Tang D.-M., Zhang T., Liao K., He P., Golberg D., Yamada A., Zhou H. Superior Performance of a Li-O₂ Battery with Metallic RuO₂ Hollow Spheres as the Carbon-Free Cathode // Advanced Energy Materials. – 2015. – V. 5. – N 13. – P. 1500294.
- Whittingham M.S. History, Evolution, and Future Status of Energy Storage // Proceedings of the IEEE. – 2012. – V. 100. – P. 1518–1534.
- Diouf B., Pode R. Potential of lithium-ion batteries in renewable energy // Renewable Energy. 2015. – V. 76. – P. 375–380.
- Crabtree G., Kocs E., Trahey L. The energy-storage frontier: Lithium-ion batteries and beyond // MRS Bulletin. – 2015. – V. 40. – N 12. – P. 1067–1078.
- 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. 750–768.
- Hautier G., Jain A., Ong S.P., Kang B., Moore C., Doe R., Ceder G. Phosphates as Lithium-Ion Battery Cathodes: An Evaluation Based on High-Throughput ab InitioCalculations // Chemistry of Materials. – 2011. – V. 23. – N 15. – P. 3495–3508.
- 12. Zhang J.-G., Bruce P.G., Zhang X.G. Metal–Air Batteries // Handbook of Battery Materials. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2011. P. 757–795.
- 13. Yamin H., Peled E. Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulfur cell // Journal of Power Sources. 1983. V. 9. N 3. P. 281–287.
- 14. Visco S.J., Nimon E., De Jonghe L.C. Secondary Batteries Metal-Air Systems | Lithium–Air // Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Elsevier. 2009. P. 376–383.
- Kowalczk I., Read J., Salomon M. Li-air batteries: A classic example of limitations owing to solubilities // Pure and Applied Chemistry. – 2007. – V. 79. – N 5. – P. 851-860.
- 16. Visco S.J., Nimon Y.S., Katz B.D. Ionically conductive composites for protection of active metal anodes // pat. US Patent Office. 2007.
- 17. Visco S.J., Katz B.D., Nimon Y.S., De Jonghe L.C. Protected active metal electrode and battery cell structures with non-aqueous interlayer architecture // pat. US Patent Office. 2007.
- 18. Manthiram A., Li L. Hybrid and Aqueous Lithium-Air Batteries // Advanced Energy Materials. 2014. V. 5. N 4. P. 1401302.
- 19. Abraham K.M., Jiang Z. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery // Journal of the Electrochemical Society. 1996. V. 143. N 1. P. 1-5.
- 20. Bruce P.G., Freunberger S.A., Hardwick L.J., Tarascon J.-M. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage // Nature Materials. 2012. V. 11. P. 19–29.
- 21. Read J., Mutolo K., Ervin M., Behl W., Wolfenstine J., Driedger A., Foster D. Oxygen Transport

Properties of Organic Electrolytes and Performance of Lithium/Oxygen Battery // Journal of the Electrochemical Society. – 2003. – V. 150. – N 10. – P. A1351–A1357.

- Sawyer D.T., Chiericato G. Jr, Angelis C.T. Effects of media and electrode materials on the electrochemical reduction of dioxygen // Analytical Chemistry. – 1982. – V. 54. – N 11. – P. 1720– 1724.
- 23. 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.
- 24. Laoire C.O., Mukerjee S., Abraham K.M., Plichta E.J., Hendrickson M.A. Elucidating the Mechanism of Oxygen Reduction for Lithium-Air Battery Applications // The Journal of Physical Chemistry C. 2009. V. 113. N 46. P. 20127–20134.
- 25. Lu Y.-C., Gasteiger H.A., Crumlin E., McGuire Jr. R., Shao-Horn Y. Electrocatalytic Activity Studies of Select Metal Surfaces and Implications in Li-Air Batteries // Journal of the Electrochemical Society. 2010. V. 157. N 9. P. A1016–A1025.
- 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-O₂ Batteries. // Journal of Physical Chemistry Letters. 2012. V. 3. N 8. P. 997–1001.
- McCloskey B.D., Scheffler R., Speidel A., Girishkumar G., Luntz A.C. On the Mechanism of Nonaqueous Li–O₂ Electrochemistry 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.
- Allen C.J., Hwang J., Kautz R., Mukerjee S., Plichta E.J., Hendrickson M.A., Abraham K.M. Oxygen Reduction Reactions in Ionic Liquids and the Formulation of a General ORR Mechanism for Li–Air Batteries // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V. 116. – N 39. – P. 20755–20764.
- 29. Zhai D., Wang H.-H., Yang J., Lau K.C., Li K., Amine K., Curtiss L.A. Disproportionation in Li-O₂ batteries based on a large surface area carbon cathode. // Journal of the American Chemical Society. 2013. V. 135. N 41. P. 15364–15372.
- 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. V. 13. N 10. P. 4697–4701.
- 31. Abraham K.M. Electrolyte-Directed Reactions of the Oxygen Electrode in Lithium-Air Batteries // Journal of the Electrochemical Society. 2014. V. 162. N 2. P. A3021–A3031.
- 32. 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. // Journal of Physical Chemistry Letters. 2014. V. 5. N 15. P. 2705–2710.
- 33. 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.
- 34. Zhai D., Lau K.C., Wang H.-H., Wen J., Miller D.J., Lu J., Kang F., Li B., Yang W., Gao J., Indacochea E., Curtiss L.A., Amine K. Interfacial Effects on Lithium Superoxide Disproportionation in Li-O₂ Batteries // Nano Letters. 2015. V. 15. N 2. P. 1041–1046.
- 35. Kwabi D.G., Bryantsev V.S., Batcho T.P., Itkis D.M., Thompson C.V., Shao-Horn Y. Experimental and Computational Analysis of the Solvent-Dependent O₂ /Li⁺-O₂⁻ Redox Couple: Standard Potentials, Coupling Strength, and Implications for Lithium-Oxygen Batteries // Angewandte Chemie. - 2016. - V. 55. - N 9. - P. 3129–3134.
- Belova A.I., Kwabi D.G., Yashina L.V., Shao-Horn Y., Itkis D.M. Mechanism of Oxygen Reduction in Aprotic Li–Air Batteries: The Role of Carbon Electrode Surface Structure // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – V. 121. – N 3. – P. 1569–1577.
- 37. Hummelshøj J.S., Blomqvist J., Datta S., Vegge T., Rossmeisl J., Thygesen K.S., Luntz A.C.,

Jacobsen K.W., Nørskov J.K. Communications: Elementary oxygen electrode reactions in the aprotic Li-air battery. // The Journal of Chemical Physics. – 2010. – V. 132. – N 7. – P. 071101.

- 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^(•-)). // Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – V. 115. – N 44. – P. 12399–12409.
- 39. 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-A1184.
- 40. Sergeev A.V., Chertovich A.V., Itkis D.M., Sen A., Gross A., Khokhlov A.R. Electrode/Electrolyte Interface in the Li–O₂ Battery: Insight from Molecular Dynamics Study // The Journal of Physical Chemistry C. 2017. V. 121. N 27. P. 14463–14469.
- 41. Maricle D.L., Hodgson W.G. Reducion of Oxygen to Superoxide Anion in Aprotic Solvents. // Analytical Chemistry. 1965. V. 37. N 12. P. 1562–1565.
- 42. Sawyer D.T., Gibian M.J. The chemistry of superoxide ion // Tetrahedron. 1979. V. 35. N 12. P. 1471–1481.
- 43. Peng Z., Freunberger S.A., Hardwick L.J., Chen Y., Giordani V., Barde F., Novak P., Graham D., Tarascon J.-M., Bruce P.G. Oxygen reactions in a non-aqueous Li⁺ electrolyte. // Angewandte Chemie. 2011. V. 50. N 28. P. 6351–6355.
- 44. 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. // Phys Chem Chem Phys. 2013. V. 15. N 11. P. 3764–3771.
- 45. Gallant B.M., Kwabi D.G., Mitchell R.R., Zhou J., Thompson C.V., Shao-Horn Y. Influence of Li₂O₂ morphology on oxygen reduction and evolution kinetics in Li–O₂ batteries // Energy & Environmental Science. 2013. V. 6. N 8. P. 2518–2528.
- 46. Nakanishi S., Mizuno F., Nobuhara K., Abe T., Iba H. Influence of the carbon surface on cathode deposits in non-aqueous Li–O₂ batteries // Carbon. 2012. V. 50. N 13. P. 4794–4803.
- 47. Xia G., Shen S., Zhu F., Xie J., Hu Y., Zhu K., Zhang J. Effect of oxygen-containing functional groups of carbon materials on the performance of Li–O₂ batteries // Electrochemistry Communications. 2015. V. 60. P. 26–29.
- Kwabi D.G., Tułodziecki 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 // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2016. – V. 7. – N 7. – P. 1204–1212.
- 49. Adams B.D., Radtke C., Black R., Trudeau M.L., Zaghib K., Nazar L.F. Current density dependence of peroxide formation in the Li–O₂ battery and its effect on charge // Energy & Environmental Science. 2013. V. 6. N 6. P. 1772-1778.
- 50. Kataev E.Y., Itkis D.M., Fedorov A.V., Senkovsky B.V., Usachov D.Yu., Verbitskiy N.I., Grueneis A., Barinov A., Tsukanova D.Yu., Volykhov A.A., Mironovich K.V., Krivchenko V.A., Rybin M.G., Obraztsova E.D., Laubschat C., Vyalikh D.V., Yashina L.V. Oxygen reduction by lithiated graphene and graphene-based materials. // ACS Nano. 2015. V. 9. N 1. P. 320–326.
- 51. Freunberger S.A., Chen Y., Peng Zh., 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.
- 52. 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.
- 53. Chen Y., Freunberger S.A., Peng Zh., Barde F., Bruce P.G. Li–O₂ Battery with a Dimethylformamide Electrolyte // Journal of the American Chemical Society. 2012. V. 134. N 18. P. 7952–7957.
- 54. 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 C. -2013. - V. 4. - N 18. - P. 3115–3119.

- 55. Kwabi D.G., Batcho T., Amanchukwu C.V., Ortiz-Vitoriano N., Hammond P., Thompson C.V., Shao-Horn Y. Chemical Instability of Dimethyl Sulfoxide in Lithium-Air Batteries. // Journal of Physical Chemistry Letters. 2014. V. 5. N 16. P. 2850–2856.
- 56. Balaish M., Kraytsberg A., Ein-Eli Y. A critical review on lithium-air battery electrolytes. // Phys Chem Chem Phys. 2014. V. 16. N 7. P. 2801–2822.
- 57. Peled E., Golodnitsky D., Penciner J. The Anode/Electrolyte Interface // Handbook of Battery Materials. P. 419–456.
- 58. Aurbach D. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions // Solid State Ionics. 2002. V. 148. N 3-4. P. 405–416.
- 59. Selim R., Bro P. Some Observations on Rechargeable Lithium Electrodes in a Propylene Carbonate Electrolyte // Journal of the Electrochemical Society. 1974. V. 121. N 11. P. 1457–1459.
- 60. Yoshimatsu I. Lithium Electrode Morphology during Cycling in Lithium Cells // Journal of the Electrochemical Society. 1988. V. 135. N 10. P. 2422-2427.
- 61. Robertson A.D., West A.R., Ritchie A.G. Review of crystalline lithium-ion conductors suitable for high temperature battery applications // Solid State Ionics. 1997. V. 104. N 1-2. P. 1–11.
- 62. Cao C., Li Zh.-B., Wang X.-L., Zhao X.-B., Han W.-Q. Recent Advances in Inorganic Solid Electrolytes for Lithium Batteries // Frontiers in Energy Research. 2014. V. 2. P. 1-10.
- 63. Hong H.Y.-P. Crystal structure and ionic conductivity of Li₁₄Zn(GeO₄)₄ and other new Li superionic conductors // Materials Research Bulletin. 1978. V. 13. N 2. P. 117–124.
- 64. Bruce P.G., West A.R. Ion trapping and its effect on the conductivity of LISICON and other solid electrolytes // Journal of Solid State Chemistry. 1984. V. 53. N 3. P. 430-434.
- 65. Kanno R. Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON-lithium germanium sulfide system // Solid State Ionics. 2000. V. 130. N 1-2. P. 97-104.
- 66. Mizuno F., Hayashi A., Tadanaga K., Tatsumisago M. New, Highly Ion-Conductive Crystals Precipitated from Li₂S-P₂S₅ Glasses // Advanced Materials. 2005. V. 17. N 7. P. 918–921.
- 67. Bates J.B., Dudney N. J., Gruzalski G. R., Zuhr R. A., Choudhury A., Luck C.F., Robertson J. D. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries // Journal of Power Sources. 1993. V. 43. N 1-3. P. 103–110.
- Yamamoto H., Tabuchi M., Takeuchi T., Kageyama H., Nakamura O. Ionic conductivity enhancement in LiGe₂(PO₄)₃ solid electrolyte // Journal of Power Sources. – 1997. – V. 68. – N 2. – P. 397–401.
- 69. Fu J. Fast Li Ion Conduction in Li₂O-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂-P₂O₂ Glass-Ceramics // Journal of the American Ceramic Society. 2005. V. 80. N 7. P. 1901–1903.
- Key B., Schroeder D.J., Ingram B.J., Vaughey J.T. Solution-Based Synthesis and Characterization of Lithium-Ion Conducting Phosphate Ceramics for Lithium Metal Batteries // Chemistry of Materials. – 2012. – V. 24. – N 2. – P. 287–293.
- 71. Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. Lithium ion conductivity of $Li_{5+x}Ba_xLa_{3-x}Ta_2O_{12}$ (x = 0–2) with garnet-related structure in dependence of the barium content // Ionics. 2007. V. 13. N 4. P. 195–203.
- Inaguma Y., Liquan C., Itoh M., Nakamura T., Uchida T., Ikuta H., Wakihara M. High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate // Solid State Communications. 1993. V. 86. N 10. P. 689–693.
- 73. Bohnke O. Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate // Solid State Ionics. 1996. V. 91. N 1-2. P. 21–31.
- 74. Goldstein J., Korall M., Brokman A. Electrodes for metal/air batteries and bipolar metal/air batteries incorporating the same // pat. US Patent Office. 1992.
- 75. Reynolds T.A., Brose D.J., Golovin M.N. Membrane for selective transport of oxygen over water

vapor and metal-air electrochemical cell including said membrane // pat. US Patent Office. – 1999.

- 76. Chua D., Driedger A., Meyer B., Morgan M., Salomon M. Protected lithium-air cells by oxygenselective permeable cathode membranes // pat. US Patent Office. – 2010.
- 77. Zhang J., Xu W., Liu W. Oxygen-selective immobilized liquid membranes for operation of lithiumair batteries in ambient air // Journal of Power Sources. – 2010. – V. 195. – N 21. – P. 7438–7444.
- Zhang J.-G., Wang D., Xu W., Xiao J., Williford R.E. Ambient operation of Li/Air batteries // Journal of Power Sources. – 2010. – V. 195. – N 13. – P. 4332–4337.
- 79. Wang D., Xiao J., Xu W., Zhang J.-G. High Capacity Pouch-Type Li–Air Batteries // Journal of the Electrochemical Society. 2010. V. 157. № 7. P. A760–A765.
- 80. Zhang J., Xu W., Li X., Liu W. Air Dehydration Membranes for Nonaqueous Lithium–Air Batteries // Journal of the Electrochemical Society. 2010. V. 157. N 8. P. A940–A948.
- 81. Crowther O., Chua D., Eppley W., Meyer B., Salomon M., Driedger A., Morgan M. Lithium-air cell protective membranes comprising polytetrafluoroethylene coated fiberglass cloth // pat. US Patent Office. 2010.
- 82. Crowther O., Keeny D., Moureau D.M., Meyer B., Salomon M., Hendrickson M. Electrolyte optimization for the primary lithium metal air battery using an oxygen selective membrane // Journal of Power Sources. 2012. V. 202. P. 347–351.
- 83. Read J. Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery // Journal of the Electrochemical Society. 2002. V. 149. N 9. P. A1190–A1196.
- Ogasawara T., Debart A., Holzapfel M., Novak P., Bruce P.G. Rechargeable Li₂O₂ Electrode for Lithium Batteries // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – V. 128. – N 4. – P. 1390– 1393.
- 85. 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.
- Débart A., Paterson A.J., Bao J., Bruce P.G. α-MnO₂ Nanowires: A Catalyst for the O₂ Electrode in Rechargeable Lithium Batteries // Angewandte Chemie. – 2008. – V. 120. – N 24. – P. 4597–4600.
- 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 // Electrochem. Solid-State Lett. – 2010. – V. 13. – N 6. – P. A69–72.
- 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.
- Xu W., Xu K., Viswanathan V.V., Towne S.A., Hardy J.S., Xiao J., Nie Z., Hu D., Wang D., Zhang J.-G. Reaction mechanisms for the limited reversibility of Li-O₂ chemistry in organic carbonate electrolytes // Journal of Power Sources. 2011. V. 196. N 22. P. 9631–9639.
- McCloskey B.D., Bethune D.S., Shelby R.M., Girishkumar G., Luntz A.C. Solvents' Critical Role in Nonaqueous Lithium–Oxygen Battery Electrochemistry // J Phys Chem Lett. – 2011. – V. 2. – N 10. – P. 1161–1166.
- 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. – 2013. – V. 160. – N 1. – P. A160–A171.
- 92. Lorenzola T.A. Molecular Oxygen Electroreduction at Pt and Au Electrodes in Acetonitrile Solutions // Journal of the Electrochemical Society. – 1983. – V. 130. – N 6. – P. 1359-1365.
- Vasudevan D., Wendt H. Electroreduction of oxygen in aprotic media // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1995. – V. 392. – N 1-2. – P. 69–74.
- 94. 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.
- 95. Liang C., Wang F., Xu Y., Chen J., Liu D. Luo Zh. A stable electrolyte makes a nonaqueous Li–O₂ battery truly rechargeable // New J. Chem. 2013. V. 37. N 8. P. 2568–2572.
- 96. Xu D., Wang Zh., Xu J., Zhang L., Wang L., Zhang X. A stable sulfone based electrolyte for high

performance rechargeable Li- O_2 batteries. // Chem. Commun. – 2012. – V. 48. – N 95. – P. 11674–11676.

- 97. Sun X.-G., Angell C.A. New sulfone electrolytes for rechargeable lithium batteries. Part I. Oligoether-containing sulfones // Electrochemistry Communications. 2005. V. 7. № 3. P. 261–266.
- 98. 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.
- 99. Soavi F., Monaco S., Mastragostino M. Catalyst-free porous carbon cathode and ionic liquid for high efficiency, rechargeable Li/O₂ battery // Journal of Power Sources. 2013. V. 224. P. 115–119.
- 100.Hayyan M., Mjalli F.S., Hashim M.A., Al-Nashef 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. – P. 26–32.
- 101.Cui Z.H., Fan W.G., Guo X.X. Lithium-oxygen cells with ionic-liquid-based electrolytes and vertically aligned carbon nanotube cathodes // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 235. – P. 251– 255.
- 102.Zygadło-Monikowska E., Florjanczyk Z., Kubisa P., Biedron T., Sadurski W., Puczyłowska A., Langwald N., Ostrowska J. Lithium electrolytes based on modified imidazolium ionic liquids // International Journal of Hydrogen Energy. 2013. P. 1–10.
- 103.Kim B.G., Lee J.-N., Lee D.J., Park J.-K., Choi J.W. Robust Cycling of Li-O₂ Batteries through the Synergistic Effect of Blended Electrolytes // ChemSusChem. 2013. V. 6. N 3. P. 443–448.
- 104.Cecchetto L., Salomon M., Scrosati B., Croce F. Study of a Li-air battery having an electrolyte solution formed by a mixture of an ether-based aprotic solvent and an ionic liquid // Journal of Power Sources. 2012. V. 213. P. 233–238.
- 105.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.
- 106.Ottakam Thotiyl M.M., Freunberger S.A., Peng Zh., Bruce P.G. The Carbon Electrode in Nonaqueous Li–O₂ Cells // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – V. 135. – N 1. – P. 494–500.
- 107.Jian Z., Liu P., Li F., He P., Guo X., Chen M., Zhou H. Core-Shell-Structured CNT@RuO₂ Composite as a High-Performance Cathode Catalyst for Rechargeable Li-O₂ Batteries // Angew. Chem. – 2013. – V. 53. – N 2. – P. 442–446.
- 108.Xie J., Yao X., Cheng Q., Madden I.P., Dornath P., Chang C.-C., Fan W., Wang D. Three Dimensionally Ordered Mesoporous Carbon as a Stable, High-Performance Li-O₂ Battery Cathode // Angew. Chem. 2015. V. 54. N 14. P. 4299–4303.
- 109.Kim D.S., Park Y.J. A simple method for surface modification of carbon by polydopamine coating for enhanced Li–air batteries // Electrochimica Acta. 2014. V. 132. P. 297–306.
- 110.Wu X., Radovic L.R. Inhibition of catalytic oxidation of carbon/carbon composites by phosphorus // Carbon. 2006. V. 44. N 1. P. 141–151.
- 111.Albertus P., Girishkumar G., McCloskey B. Identifying capacity limitations in the Li/oxygen battery using experiments and modeling // Journal of the Electrochemical Society. 2011. V. 158. N 3. P. A343-A351.
- 112.Horstmann B., Gallant B., Mitchell R., Bessler W.G., Shao-Horn Y., Bazant M.Z. Rate-Dependent Morphology of Li₂O₂ Growth in Li-O₂ Batteries. // J Phys Chem Lett. – 2013. – V. 4. – N 24. – P. 4217–4222.
- 113.Griffith L.D., Sleightholme A., Mansfield J.F., Siegel D.J., Monroe C.W. Correlating Li/O₂ Cell Capacity and Product Morphology with Discharge Current // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. –

V. 7. – N 14. – P. 7670–7678.

- 114.Mitchell R.R., Gallant B.M., Shao-Horn Y., Thompson C.V. Mechanisms of Morphological Evolution of Li₂O₂ Particles during Electrochemical Growth. // J Phys Chem Lett. – 2013. – V. 4. – N 7. – P. 1060–1064.
- 115.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.
- 116.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 J Nanotechnol. 2013. V. 4. P. 758–762. IF₂₀₁₇ 2.97
- 117.Burke C.M., Pande V., Khetan A., Viswanathan V., McCloskey B.D. Enhancing electrochemical intermediate solvation through electrolyte anion selection to increase nonaqueous Li–O₂ battery capacity // Proc Natl Acad Sci USA. 2015. V. 112. N 30. P. 9293–9298.
- 118.Sharon D., Hirsberg D., Afri M., Chesneau F., Lavi R., Frimer A.A., Sun Y.-K., Aurbach D. Catalytic Behavior of Lithium Nitrate in Li-O₂ Cells // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – V. 7. – N 30. – P. 16590–16600.
- 119.Sharon D., Hirsberg D., Salama M., Afri M., Frimer A.A., Noked M., Kwak W., Sun Y.-K., Aurbach D. Mechanistic Role of Li⁺ Dissociation Level in Aprotic Li–O₂ Battery // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. N 8. P. 5300–5307.
- 120.Meini S., Piana M., Tsiouvaras N., Garsuch A., Gasteiger H.A. The Effect of Water on the Discharge Capacity of a Non-Catalyzed Carbon Cathode for Li-O₂ Batteries // Electrochem. Solid-State Lett. – 2012. – V. 15. – N 4. – P. A45–A48.
- 121.Aetukuri N.B., McCloskey B.D., García J.M., Krupp L.E., Viswanathan V., Luntz A.C. Solvating additives drive solution-mediated electrochemistry and enhance toroid growth in non-aqueous Li-O₂ batteries // Nature Chemistry. 2015. –V. 7. P. 50–56.
- 122.Schwenke K.U., Metzger M., Restle T., Piana M., Gasteiger H.A. The Influence of Water and Protons on Li₂O₂ Crystal Growth in Aprotic Li-O₂ Cells // Journal of the Electrochemical Society. – 2015. – V. 162. – N 4. – P. A573–A584.
- 123.Lacey M.J., Frith J.T., Owen J.R. A redox shuttle to facilitate oxygen reduction in the lithium air battery // Electrochemistry Communications. 2013. V. 26. P. 74–76.
- 124.Chen Y., Freunberger S.A., Peng Zh., Fontaine O., Bruce P.G. Charging a Li–O₂ battery using a redox mediator // Nature Chemistry. 2013. V. 5. N 6. P. 489–494.
- 125.Wang Z.-L., Xu D., Xu J.-J., Zhang X.-B. Oxygen electrocatalysts in metal-air batteries: from aqueous to nonaqueous electrolytes // Chemical Society Reviews. 2014. V. 43. P. 7746–7786.
- 126.Benbow E.M., Kelly S.P., Zhao L, Reutenauer J.W., Suib S.L. Oxygen Reduction Properties of Bifunctional α-Manganese Oxide Electrocatalysts in Aqueous and Organic Electrolytes // The Journal of Physical Chemistry C. 2011. V. 115. N 44. P. 22009–22017.
- 127.Truong T.T., Liu Y., Ren Y., Trahey L., Sun Y. Morphological and Crystalline Evolution of Nanostructured MnO₂ and Its Application in Lithium–Air Batteries // ACS Nano. – 2012. – V. 6. – N 9. – P. 8067–8077.
- 128.Lee J.-H., Black R., Popov G., Pomerantseva E., Nan F., Botton G.A., Nazar L.F. The role of vacancies and defects in Na_{0.44}MnO₂ nanowire catalysts for lithium–oxygen batteries // Energy & Environmental Science. 2012. V. 5. N 11. P. 9558–9565.
- 129.Cui Y., Wen Z., Liu Y. A free-standing-type design for cathodes of rechargeable Li–O₂ batteries // Energy & Environmental Science. 2011. V. 4. N 11. P. 4727–4728.
- 130.Cui Y., Wen Zh., Sun S., Lu Y., Jin J. Mesoporous Co₃O₄ with different porosities as catalysts for the lithium–oxygen cell // Solid State Ionics. 2012. V. 225. P. 598–603.
- 131.Jung H.-G., Jeong Y.S., Park J.-B., Sun Y.-K., Scrosati B., Lee Y.J. Ruthenium-Based Electrocatalysts Supported on Reduced Graphene Oxide for Lithium-Air Batteries // ACS Nano. –

2013. – V. 7. – N 4. – P. 3532–3539.

- 132.Zhang L., Zhang S., Zhang K., Xu G., He X., Dong S., Liu Zh., Huang C., Gu L., Cui G. Mesoporous NiCo₂O₄ nanoflakes as electrocatalysts for rechargeable Li–O₂ batteries // Chem. Commun. – 2013. – V. 49. – N 34. – P. 3540–3543.
- 133.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. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2012. V. 109. N 48. P. 19569–19574.
- 134.Xu J.-J., Xu D., Wang Zh.-L, Wang H.-G., Zhang L.-L., Zhang X.-B. Synthesis of Perovskite-Based Porous La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃ Nanotubes as a Highly Efficient Electrocatalyst for Rechargeable Lithium-Oxygen Batteries // Angew. Chem. – 2013. – V. 52. – N 14. – P. 3887–3890.
- 135.Jung K.-N., Lee J.-I., Im W.B., Yoon S., Shin K.-H., Lee J.-W. Promoting Li₂O₂ oxidation by an La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.75}Cu_{0.25}O₄ layered perovskite in lithium–oxygen batteries // Chem. Commun. 2012. V. 48. N 75. P. 9406–9408.
- 136.Kichambare P., Kumar J., Rodrigues S., Kumar B. Electrochemical performance of highly mesoporous nitrogen doped carbon cathode in lithium-oxygen batteries // Journal of Power Sources. 2011. V. 196. N 6. P. 3310–3316.
- 137.Li Y., Wang J., Li X., Liu J., Geng D., Yang J., Li R., Sun X. Nitrogen-doped carbon nanotubes as cathode for lithium–air batteries // Electrochemistry Communications. 2011. V. 13. N 7. P. 668–672.
- 138.Li Y., Wang J., Li X., Geng D, Banis M.N., Li R., Sun X. Nitrogen-doped graphene nanosheets as cathode materials with excellent electrocatalytic activity for high capacity lithium-oxygen batteries // Electrochemistry Communications. 2012. V. 18. P. 12–15.
- 139.Li Y., Wang J., Li X., Geng D., Banis M.N., Tang Y., Wang D., Li R., Sham T.-K. Sun X. Discharge product morphology and increased charge performance of lithium–oxygen batteries with graphene nanosheet electrodes: the effect of sulphur doping // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 22. – N 38. – P. 20170–20175.
- 140.Zhang S.S., Ren X., Read J. Heat-treated metal phthalocyanine complex as an oxygen reduction catalyst for non-aqueous electrolyte Li/air batteries // Electrochimica Acta. – 2011. – V. 56. – N 12. P. – 4544–4548.
- 141.Shui J.-L., Wang J., Li X., Geng D., Banis M.N., Tang Y., Wang D., Li R., Sham T.-K. Sun X. Karan N.K., Balasubramanian M., Li S.-Y., Liu D.-J. Fe/N/C Composite in Li–O₂ Battery: Studies of Catalytic Structure and Activity toward Oxygen Evolution Reaction // Journal of the American Chemical Society. 2012. V. 134. N 40. P. 16654–16661.
- 142.Li F., Ohnishi R., Yamada Y., Kubota J., Domen K., Yamada A., Zhou H. Carbon supported TiN nanoparticles: an efficient bifunctional catalyst for non-aqueous Li-O₂ batteries. // Chem. Commun. 2013. V. 49. N 12. P. 1175–1177.
- 143.Dong S., Chen X., Zhang K., Gu L., Zhang L., Zhou X., Li L., Liu Zh., Han P., Xu H., Yao J., Zhang C., Zhang X., Shang C., Cui G., Chen L. Molybdenum nitride based hybrid cathode for rechargeable lithium–O₂ batteries // Chem. Commun. 2011. V. 47. N 40. P. 11291–11293.
- 144.Zhang K., Zhang L., Chen X., He X., Wang X., Dong S., Gu L., Liu Zh., Huang C., Cui G. Molybdenum Nitride/N-Doped Carbon Nanospheres for Lithium-O₂ Battery Cathode Electrocatalyst // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. N 9. P. 3677–3682.
- 145.Zhang K., Zhang L., Chen X., He X., Wang X., Dong S., Han P., Zhang C., Wang S., Gu L., Cui G. Mesoporous Cobalt Molybdenum Nitride: A Highly Active Bifunctional Electrocatalyst and Its Application in Lithium–O₂ Batteries // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – V. 117. – N 2. – P. 858–865.
- 146.Cui Y., Wen Zh., Liang X., Lu Y., Jin J., Wu M., Wu X. A tubular polypyrrole based air electrode with improved O₂ diffusivity for Li–O₂ batteries // Energy & Environmental Science. – 2012. – V. 5. – N 7. – P. 7893–7895.

- 147.Lu Q., Zhao Q., Zhang H., Li J., Wang X., Wang F. Water Dispersed Conducting Polyaniline Nanofibers for High-Capacity Rechargeable Lithium–Oxygen Battery // ACS Macro Lett. – 2013. – V. 2. – N 2. – P. 92–95.
- 148.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. 2999–3007.
- 149.Lu Y.-C., Xu Zh., Gasteiger H.A., Chen S., Hamad-Schifferli K., Shao-Horn Y. Platinum–Gold Nanoparticles: A Highly Active Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Lithium–Air Batteries // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – V. 132. – N 35. – P. 12170–12171.
- 150.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.
- 151.Garcia-Araez N., Novák P. Critical aspects in the development of lithium–air batteries // Journal of Solid State Electrochemistry. 2013. V. 17. N 7. P. 1793–1807.
- 152.McCloskey B.D., Scheffler R., Speidel A., Bethune D.S., Shelby R.M., Luntz A.C. On the efficacy of electrocatalysis in nonaqueous Li-O₂ batteries. // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – V. 133. – N 45. – P. 18038–18041.
- 153.Wen R., Hong M., Byon H.R. In situ AFM imaging of Li-O₂ electrochemical reaction on highly oriented pyrolytic graphite with ether-based electrolyte. // Journal of the American Chemical Society. 2013. V. 135. N 29. P. 10870–10876.
- 154.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 Lett. – 2011. – V. 11. – N 11. – P. 5071–5078.
- 155.Xu D., Wang Zh., Xu J., Zhang L., Zhang X. Novel DMSO-based electrolyte for high performance rechargeable Li–O₂ batteries // Chem. Commun. 2012. V. 48. N 55. P. 6948–6950.
- 156.Wang Z.-L., Xu D., Xu J.-J., Zhang L.-L., Zhang X.-B. Graphene Oxide Gel-Derived, Free-Standing, Hierarchically Porous Carbon for High-Capacity and High-Rate Rechargeable Li-O₂ Batteries // Advanced Functional Materials. – 2012. – V. 22. – N 17. – P. 3699–3705.
- 157.Kwabi D.G., Batcho T.P., Feng S., Giordano L., Thompson C.V., Shao-Horn Y. The effect of water on discharge product growth and chemistry in Li-O₂ batteries. // Phys Chem Chem Phys. – 2016. – V. 18. – N 36. – P. 24944–24953.
- 158.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. 2952–2957.
- 159.Read J., Mutolo K., Ervin M., Behl W., Wolfenstine J., Driedger A., Foster D. Oxygen Transport Properties of Organic Electrolytes and Performance of Lithium/Oxygen Battery // Journal of the Electrochemical Society. – 2003. – V. 150. – N 10. – P. A1351–A1357.
- 160.Xia C., Waletzko M., Chen L., Peppler K., Klar P.J., Janek J. Evolution of Li₂O₂ growth and its effect on kinetics of Li-O₂ batteries. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – V. 6. – N 15. – P. 12083– 12092.
- 161.Trahan M.J., Mukerjee S., Plichta E.J., Hendrickson M.A., Abraham K.M. Studies of Li-Air Cells Utilizing Dimethyl Sulfoxide-Based Electrolyte // Journal of the Electrochemical Society. – 2012. – V. 160. – N 2. – P. A259–A267.
- 162.Ottakam Thotiyl M.M., Freunberger S.A., Peng Zh., Chen Y., Liu Zh., Bruce P.G. A stable cathode for the aprotic Li-O₂ battery // Nature Materials. 2013. V. 12. P. 1050–1056.
- 163.Adams B.D., Black R., Radtke C., Williams Z., Mehdi B.L., Browning N.D., Nazar L.F. The importance of nanometric passivating films on cathodes for Li-air batteries. // ACS Nano. – 2014. – V. 8. – N 12. – P. 12483–12493.
- 164.Kundu D., Black R., Adams B., Harrison K., Zavadil K.R., Nazar L.F. Nanostructured Metal

Carbides for Aprotic Li-O₂ Batteries: New Insights into Interfacial Reactions and Cathode Stability. // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2015. – V. 6. – N 12. – P. 2252–2258.

- 165.Asadi M., Kumar B., Liu C., Phillips P., Yasaei P., Behranginia A., Zapol P., Klie R.F., Curtiss L.A., Salehi-Khojin A. Cathode Based on Molybdenum Disulfide Nanoflakes for Lithium–Oxygen Batteries // ACS Nano. – 2016. – V. 10. – N 2. – P. 2167–2175.
- 166.Williams W.S. Electrical properties of hard materials // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 1999. V. 17. N 1-3. P. 21-26.
- 167.Williams W.S. Transition metal carbides, nitrides, and borides for electronic applications // JOM. 1997. V. 49. N 3. P. 38–42.
- 168.Schwarz K. Band structure and chemical bonding in transition metal carbides and nitrides // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 1987. V. 13. N 3. P. 211–257.
- 169.Wang C.C., Akbar S.A., Chen W., Patton V.D. Electrical properties of high-temperature oxides, borides, carbides, and nitrides // Journal of Materials Science. 1995. V. 30. N 7. P. 1627-1641.
- 170.Oyama S.T. Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides // The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides. Dordrecht: Springer Netherlands. – 1996. – Chapter 1. – P. 1–27.
- 171.Juretschke H.J., Steinitz R. Hall effect and electrical conductivity of transition-metal diborides // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1958. V. 4. N 1-2. P. 118–127.
- 172.Schwetz K.A. Boron Carbide, Boron Nitride, and Metal Borides // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2000.
- 173.L'vov S.N., Nemchenko V.F., Kislyt P.S., Verkhoglyadova T.S., Kosolapova T.Ya. The electrical properties of chromium borides, carbides, and nitrides // Powder Metall Met Ceram. 1964. V. 1. N 4. P. 243–247.
- 174.Hulm J.K., Jones C.K., Hein R.A., Gibson J.W. Superconductivity in the TiO and NbO systems // Journal of Low Temperature Physics. 1972. V. 7. N 3-4. P. 291–307.
- 175.Rao C.N.R., Wahnsiedler W.E., Honig J.M. Plasma resonance in TiO, VO and NbO // Journal of Solid State Chemistry. 1970. V. 2. N 3. P. 315–317.
- 176. Гусев А.И. Фазовые равновесия, фазы и соединения в системе Ti-C // Успехи химии. 2002. Т. 71. N 6. С. 507-532.
- 177.Williams W.S. Physics of transition metal carbides // Materials Science and Engineering: A. 1988. V. 105-106. P. 1–10.
- 178.Williams W.S. Scattering of Electrons by Vacancies in Nonstoichiometric Crystals of Titanium Carbide // Physical Review. 1964. V. 135. N 2A. P. A505–A510.
- 179.Ishizawa Y., Otani S., Nozaki H., Tanaka T. Carbon-vacancy concentration dependencies of electrical properties of NbC_x single crystals // Journal of Physics: Condensed Matter. 1992. V. 4. N 44. P. 8593–8598.
- 180.Lipatnikov V.N., Gusev A.I. Dependence of the resistivity of nonstoichiometric titanium carbide TiCy on the density and distribution of carbon vacancies // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. 1999. V. 70. N 4. P. 294–300.
- 181.Blaha P., Schwarz K. Electron densities and chemical bonding in TiC, TiN, and TiO derived from energy band calculations // International Journal of Quantum Chemistry. – 1983. – V. 23. – N 4. – P. 1535–1552.
- 182.Ивановский А.Л., Губанов В.А., Курмаев Э.З. Электронное строение и химическая связь в нестехиометрических тугоплавких соединениях на основе переходных металлов IVa, Va подгрупп // Успехи химии. 1983. Т. 70. N 5. С. 705-732.
- 183.Ruberto C., Lundqvist B.I. Nature of adsorption on TiC(111) investigated with density-functional calculations // Physical Review B. 2007. V. 75. N 23. P. 235438.
- 184.Price D., Cooper B. Total energies and bonding for crystallographic structures in titanium-carbon and tungsten-carbon systems. // Phys. Rev., B Condens. Matter. 1989. V. 39. N 8. P. 4945–4957.

- 185.Guemmaz M., Mosser A., Parlebas J.C. Electronic changes induced by vacancies on spectral and elastic properties of titanium carbides and nitrides // Journal of Electron Spectroscopy. – 2000. – V. 107. – N 1. – P. 91-101.
- 186.Calais J.-L. Band structure of transition metal compounds // Advances in Physics. 2006. V. 26. N 6. – P. 847–885.
- 187.Ern V., Switendick A.C. Electronic band structure of TiC, TiN, and TiO // Physical Review. 1965. V. 137. N 6A. P. A1927–A1936.
- 188.Neckel A., Rastl P., Eibler R., Weinberger P., Schwarz K. Results of self-consistent band-structure calculations for ScN, ScO, TiC, TiN, TiO, VC, VN and VO // J. Phys. C: Solid State Phys.– 1975. V. 9. N 4. P. 579–592.
- 189.Dridi Z., Bouhafs B., Ruterana P. First-principles calculations of vacancy effects on structural and electronic properties of TiC_x and TiN_x // Journal of Physics: Condensed Matter. 2002. V. 14. N 43. P. 10237-10249.
- 190.Redinger J., Eibler R., Herzig P., Neckel A., Podloucky R., Wimmer E. Vacancy induced changes in the electronic structure of titanium carbide—II. Electron densities and chemical bonding //Journal of Physics And Chemistry of Solids. 1986. V. 47. N 4. P. 387-393.
- 191.Redinger J., Eibler R., Herzig P., Neckel A., Podloucky R., Wimmer E. Vacancy induced changes in the electronic structure of titanium carbide—I. Band structure and density of states // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1985. V. 46. N 3. P. 383–398.
- 192.Huisman L.M., Carlsson A.E., Gelatt Jr. C.D., Ehrenreich H. Mechanisms for energetic-vacancy stabilization: TiO and TiC // Physical Review B. 1980. V. 22. N 2. P. 991–1006.
- 193.Denker S.P. Relation of Bonding and Electronic Band Structure to the Creation of Lattice Vacancies in TiO, TiN and TiC // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1964. V. 25. N 12. P. 1397–1405.
- 194.Gubanov V.A., Kurmaev E.Z. X-ray emission spectra and electronic structure of TiC, TiN, and TiO // International Journal of Quantum Chemistry. 1975. V. 9. N S9. P. 297–310.
- 195.Ivanovsky A.L., Anisimov V.I., Novikov D.L., Lichtenstein A.I., Gubanov V.A. The influence of structural defects on the electronic properties of interstitial alloys—I. Lattice vacancies // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1988. V. 49. N 5. P. 465–477.
- 196.Kang J.H., Kim K.J. Structural, optical, and electronic properties of cubic TiNx compounds // Journal of Applied Physics. 1999. V. 86. N 1. P. 346–350.
- 197.Vajeeston P., Ravindran P., Ravi C., Asokamani R. Electronic structure, bonding, and ground-state properties of AlB₂-type transition-metal diborides // Physical Review B. 2001. V. 63. N 4. P. 045115–045126.
- 198.Wang X.B., Tian D.C., Wang L.L. The electronic structure and chemical stability of the AlB₂-type transition-metal diborides // Journal of Physics: Condensed Matter. 1994. V. 6. N 46. P. 10185-10192.
- 199.Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов // Киев: Наукова думка. 1981.
- 200.Frantz P., Didziulis S.V. Detailed spectroscopic studies of oxygen on metal carbide surfaces // Surface Science. 1998. V. 412-413. P. 384-396.
- 201.Shirotori Y., Sawada K., Ozawa K., Edamoto K., Otani S. Photoelectron Spectroscopy Study of the Oxidation of TiC(100) // Japanese Journal of Applied Physics. 2003. V. 42. N 4R. P. 1725–1731.
- 202.Edamoto K., Shirotori Y., Sato T., Ozawa K. Photoemission spectroscopy study of the oxidation of HfC(100) // Applied Surface Science. 2005. V. 244. N 1-4. P. 174–177.
- 203.Johansson L.I., Stefan P.M., Shek M.L., Christensen A.N. Valence-band structure of TiC and TiN // Physical Review B. 1980. V. 22. N 2. P. 1032–1037.
- 204.Cortenraad R., Ermolov S.N., Semenov V.N. Growth, characterisation and surface cleaning procedures for high-purity tungsten single crystals // Journal of Crystal Growth. 2001. V. 222. N
1-2. – P. 154–162.

- 205.Oshima C., Aono M. Zaima S., Shibata Y., Kawai S. The surface properties of TiC (001) and TiC (111) surfaces // Journal of the Less Common Metals. 1981. V. 82. P. 69–74.
- 206.Rodriguez J.A., Liu P., Dvorak J., Jirsak T., Gomes J., Takahashi Y., Nakamura K. The interaction of oxygen with TiC(001): photoemission and first-principles studies. // The Journal of Chemical Physics. 2004. V. 121. N 1. P. 465–474.
- 207.Shabalin I.L., Vishnyakov V.M., Bull D.J., Keens S.G., Yamshchikov L.F., Shabalin L.I. Initial stages of oxidation of near-stoichiometric titanium carbide at low oxygen pressures // Journal of Alloys and Compounds. 2009. V. 472. N 1-2. P. 373–377.
- 208.Graciani J., Sanz J.F., Asaki T., Nakamura K., Rodriguez J.A. Interaction of oxygen with TiN(001): N<->O exchange and oxidation process. // The Journal of Chemical Physics. 2007. V. 126. N 24. P. 244713.
- 209.Poland D.E., Kuriakose A.K. The oxidation of titanium monoxide at high temperatures // The Journal of Physical Chemistry. 1965. V. 69. N 1. P. 158–160.
- 210.Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium // Journal of the American Ceramic Society. 2007. V. 90. N 5. P. 1347–1364.
- 211.Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Oxidation of ultra-high temperature transition metal diboride ceramics // International Materials Reviews. 2013. V. 57. N 1. P. 61–72.
- 212.Graham H.C., Davis H.H., Kvernes I.A., Tripp W.C. Microstructural Features of Oxide Scales Formed on Zirconium Diboride Materials // Ceramics in Severe Environments. Boston, MA: Springer, Boston, MA. – 1971. – Chapter 4. – P. 35–48.
- 213.Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M., Kerans R.J. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂ // Acta Materialia. 2007. V. 55. N 17. P. 5999–6010.
- 214.Berkowitz-Mattuck J.B. High-Temperature Oxidation III. Zirconium and Hafnium Diborides // Journal of the Electrochemical Society. 1966. V. 113. N 9. P. 908–914.
- 215.Tanaka T., Tajima A., Moriizumi R., Hosoda M., Ohno R., Rokuta E., Oshima C., Otani S. Carbon nano-ribbons and their edge phonons // Solid State Communications. 2002. V. 123. N 1-2. P. 33–36.
- 216.Ono R., Hosoda M., Okuzawa M., Tagawa M., Oshima C., Otani S. Electronic states of monolayer graphene on Pt (755) and TiC (755) // TANSO. 2000. N 195. P. 400–404.
- 217.Itoh H., Ichinose T., Oshima C., Ichinokawa T., Aizawa T. Scanning tunneling microscopy of monolayer graphite epitaxially grown on a TiC (111) surface // Surface Science. – 1991. – V. 254. – N 1-3. – P. L437–L442.
- 218. Aizawa T., Souda R., Otani S., Ishizawa Y., Oshima C. Anomalous bond of monolayer graphite on transition-metal carbide surfaces. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. N 7. P. 768–771.
- 219.Nagashima A., Itoh H., Ichinokawa T., Oshima C., Otani S. Change in the electronic states of graphite overlayers depending on thickness. // Phys. Rev., B Condens. Matter. – 1994. – V. 50. – N 7. – P. 4756–4763.
- 220.Zou Z., Fu L., Song X., Zhang Y., Liu Zh. Carbide-Forming Groups IVB-VIB Metals: A New Territory in the Periodic Table for CVD Growth of Graphene // Nano Letters. 2014. V. 14. N 7. P. 3832–3839.
- 221.Yeh J.J., Lindau I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: 1 ≤ Z ≤ 103 // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1985. V. 32. N 1. P. 1–155.
- 222.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.
- 223.Briggs D., Grant J.T. Surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy // IM Publications and Surface Spectra Ltd., Chichester. 2003.
- 224.Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range // Surface and Interface Analysis. 1994. V. 21. –

N 3. – P. 165–176.

- 225.Valeeva A.A., Rempel A.A., Gusev A.I. Two-sublattice ordering in titanium monoxide // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. 2000. V. 71. N 11. P. 460–464.
- 226.Krtil P., Kavan L., Hoskovcova I., Kratochvilova K. Anodic oxidation of dimethyl sulfoxide based electrolyte solutions: An in situ FTIR study // Journal of Applied Electrochemistry. 1996. V. 26. N 5. P. 523–527.
- 227.van de Krol R., Goossens A., Meulenkamp E.A. In Situ X-Ray Diffraction of Lithium Intercalation in Nanostructured and Thin Film Anatase TiO₂ // Journal of the Electrochemical Society. 1999. V. 146. N 9. P. 3150–3154.
- 228.Baudrin E., Cassaignon S., Koelsch M., Jolivet J.-P., Dupont L., Tarascon J.-M. Structural evolution during the reaction of Li with nano-sized rutile type TiO₂ at room temperature // Electrochemistry Communications. 2007. V. 9. N 2. P. 337–342.
- 229.Kubiak P., Pfanzelt M., Geserick J., Hörmann U., Hüsing N., Kaiser U., Wohlfahrt-Mehrens M. Electrochemical evaluation of rutile TiO₂ nanoparticles as negative electrode for Li-ion batteries // Journal of Power Sources. 2009. V. 194. N 2. P. 1099–1104.
- 230.Tan K.E., Finnis M.W., Horsfield A.P., Sutton A.P. Why TiC(111) is observed to be Ti terminated // Surface Science. 1996. V. 348. N 1-2. P. 49–54.
- 231.Fischer D.W. Molecular-Orbital Interpretation of the Soft X-Ray LII,III Emission and Absorption Spectra from Some Titanium and Vanadium Compounds // Journal of Applied Physics. 1970. V. 41. N 9. P. 3561–3569.
- 232.Tougaard S. Energy loss in XPS: Fundamental processes and applications for quantification, nondestructive depth profiling and 3D imaging // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2010. – V. 178-179. – P. 128–153.
- 233.Soto G. AES, EELS and XPS characterization of Ti(C, N, O) films prepared by PLD using a Ti target in N₂, CH₄, O₂ and CO as reactive gases // Applied Surface Science. 2004. V. 233. N 1-4. P. 115–122.
- 234.Jaeger D., Patscheider J. Single Crystalline Oxygen-free Titanium Nitride by XPS // Surf. Sci. Spectra. 2013. V. 20. N 1. P. 1–8.
- 235.Jaeger D., Patscheider J. A complete and self-consistent evaluation of XPS spectra of TiN // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2012. V. 185. N 11. P. 523–534.
- 236.Hüfner S. Photoelectron Spectroscopy // Advanced Texts in Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. 2003.
- 237.Kotani A., Toyozawa Y. Photoelectron Spectra of Core Electrons in Metals with an Incomplete Shell // Journal of the Physical Society of Japan. – 1974. – V. 37. – N 4. – P. 912–919.
- 238.Hüfner S., Wertheim G.K. Multielectron effects in the XPS spectra of nickel // Physics Letters A. 1975. V. 51. N 5. P. 299–300.
- 239.Guillot C., Ballu Y., Paigne J., Lecante J., Jain K.P., Thiry P., Pinchaux R., Petroff Y., Falicov I.M. Resonant Photoemission in Nickel Metal // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. N 25. P. 1632–1635.
- 240.Didziulis S.V., Lince J.R., Stewart T.B., Eklund E.A. Photoelectron Spectroscopic Studies of the Electronic Structure and Bonding in TiC and TiN // Inorganic Chemistry. 1994. V. 33. N 9. P. 1979–1991.
- 241.Didziulis S.V., Butcher K.D. A perspective on the properties and surface reactivities of carbides and nitrides of titanium and vanadium // Coordination Chemistry Reviews. 2013. V. 257. N 1. P. 93–109.
- 242. Vojvodic A., Ruberto C., Lundqvist B.I. Atomic and molecular adsorption on transition-metal carbide (111) surfaces from density-functional theory: a trend study of surface electronic factors // Journal of Physics: Condensed Matter. 2010. V. 22. N 37. P. 375504–375519.
- 243.Wang Z., Sun J., Cheng Y., Niu C. Adsorption and Deposition of Li₂O₂ on TiC{111} Surface. // J

Phys Chem Lett. – 2014. – V. 5. – N 21. – P. 3919–3923.

- 244.Wang Z., Chen X., Cheng Y., Niu C. Adsorption and Deposition of Li₂O₂ on the Pristine and Oxidized TiC Surface by First-principles Calculation // The Journal of Physical Chemistry C. 2015. V. 119. N 46. P. 25684–25695.
- 245.Chase M.W. NIST–JANAF Thermochemical Tables. Forth Edition. American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology. 1998.
- 246.Qiu S., Lin C.L., Chen J., Strongin M. Photoemission studies of the interaction of Li and solid molecular oxygen. // Phys. Rev., B Condens. Matter. 1989. V. 39. N 9. P. 6194–6197.
- 247.Biesinger M.C., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.St.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn // Applied Surface Science. 2010. V. 257. N 3. P. 887–898.
- 248.Göpel W., Anderson J.A., Frankel D., Jaehnig M., Phillips K., Schafer J.A., Rocker G. Surface defects of TiO₂ (110): a combined XPS, XAES AND ELS study // Surface Science. 1984. V. 139. N 2-3. P. 333–346.
- 249. Viswanathan V., Pickrahn K.L., Luntz A.C., Bent S.F., Nørskov J.K. Nanoscale Limitations in Metal Oxide Electrocatalysts for Oxygen Evolution // Nano Letters. 2014. V. 14. N 10. P. 5853–5857.
- 250.Bellucci A., Di Pascasio F., Gozzi D., Loreti S., Minarini C. Structural characterization of TiO₂ films obtained by high temperature oxidation of TiC single crystals // Thin Solid Films. 2002. V. 405. N 1-2. P. 1–10.
- 251.Carter E., Carley A.F., Murphy D.M. Evidence for O₂-Radical Stabilization at Surface Oxygen Vacancies on Polycrystalline TiO₂ // The Journal of Physical Chemistry C. 2007. V. 111. N 28. P. 10630–10638.
- 252.Green J., Carter E., Murphy D.M. Interaction of molecular oxygen with oxygen vacancies on reduced TiO₂: Site specific blocking by probe molecules // Chemical Physics Letters. 2009. V. 477. N 4-6. – P. 340–344.
- 253.Kozmenkova A.Y., Kataev E.Y., Belova A.I., Amati M., Gregoratti L., Velasco-Velez J., Knop-Gericke A., Senkovskiy B., Vyalikh D.V., Itkis D.M., Shao-Horn Y., Yashina L.V. Tuning surface chemistry of TiC electrodes for lithium-air batteries // Chemistry of Materials. 2016. V. 28. N 22. P. 8248-8255. IF₂₀₁₇ 9.89
- 254.Kataev E.Y., Usachov D.Y., Frolov A.S., Rulev A.A., Volykhov A.A., Kozmenkova A.Y., Krivenkov M., Marchenko D., Varykhalov A., Kuznetsov M.V., Vyalikh D., Yashina L.V. Native and graphene-coated flat and stepped surfaces of TiC // Carbon. 2018. V. 132. P. 656-666. IF₂₀₁₇ 7.082