

УДК (544.6+546.34):(544.6.018.4+546.222.4)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПОЛИСУЛЬФИДОВ ЛИТИЯ НА СОСТАВ КАТОДНЫХ ОСАДКОВ ЛИТИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА СТАЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

© 2024 г. Е. В. Карасева^{а, *}, С. Э. Мочалов^а, В. С. Колосницын^а

^аУфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

*e-mail: karaseva@anrb.ru

Поступила в редакцию 12.05.2023 г.

После доработки 19.08.2023 г.

Принята к публикации 06.09.2023 г.

Разработанным нами ранее методом изучено влияние полисульфидов лития на количество и соотношение электрохимически активного металлического лития, электрохимически неактивного металлического лития и химически связанного лития в составе катодных осадков, образующихся на стальном электроде в процессе гальваностатического циклирования в 1М растворе LiClO₄ в сульфолане при 15, 30, 45 и 60°C. Показано, что увеличение температуры приводит к увеличению кулоновской эффективности циклирования и количества электрохимически активного металлического лития и уменьшению количества электрохимически неактивного металлического лития независимо от наличия полисульфидов лития в электролитном растворе. При добавлении полисульфидов лития в электролит наблюдается увеличение кулоновской эффективности циклирования металлического лития и изменение соотношения различных форм лития в катодных осадках в сторону увеличения электрохимически активного лития примерно в 1.5 раза. Предположено, что полисульфиды лития способствуют растворению электрохимически неактивного металлического лития, формируя на поверхности электрода межфазную “сульфидную” пленку с высокой ионной проводимостью и хорошими защитными свойствами, особенно при повышенных температурах.

Ключевые слова: катодные осадки лития, электрохимически активный металлический литий, электрохимически неактивный металлический литий, химически связанный литий, сульфолан, перхлорат лития, полисульфиды лития, гальваностатическое циклирование, температура

DOI: 10.31857/S0424857024040028, EDN: QWVASI

EFFECT THE TEMPERATURE AND LITHIUM POLYSULFIDES ON THE COMPOSITION OF LITHIUM CATHODIC DEPOSITS FORMED ON A STEEL ELECTRODE

© 2024 E. V. Karaseva^{а, *}, S. E. Mochalov^а, and V. S. Kolosnitsyn^а

^аUfa Institute of Chemistry UfRC RAS, Ufa, Russia

*e-mail: karaseva@anrb.ru

Received on May 12, 2023

Revised on August 19, 2023

Accepted on September 6, 2023

Using our method developed earlier, we studied the effect the lithium polysulfides on the amount and ratio of electrochemically active metallic lithium, electrochemically inactive metallic lithium, and chemically formed lithium compounds into cathode deposits formed on a stainless steel electrode during galvanostatic cycling in 1M solution of LiClO₄ in sulfolane at 15, 30, 45 and 60°C. It is shown that an increase in temperature leads to an increase in the Coulomb efficiency of cycling and the amount of electrochemically active metallic lithium and a decrease in the amount of electrochemically inactive metallic lithium, regardless of the presence of lithium polysulfides into electrolyte. When lithium polysulfides are introduced into the electrolyte, an increase in the Coulomb efficiency of metallic lithium cycling and a change in the ratio of various forms of lithium in cathode deposits towards an increase in electrochemically active

lithium by about 1.5 times are observed. It is assumed that lithium polysulfides contribute to the dissolution of electrochemically inactive metallic lithium, forming on the electrode an interface “sulfide” film with high ionic conductivity and good protective properties, especially at elevated temperatures.

Keywords: lithium cathodic deposits, electrochemically active metallic lithium, electrochemically inactive metallic lithium, chemically formed lithium compounds, sulfolane, lithium perchlorate, lithium polysulfides, galvanostatic cycling, temperature

ВВЕДЕНИЕ

Металлический литий вызывает все больший интерес как активный материал отрицательных электродов для перспективных электрохимических накопителей энергии, таких как литий-серные [1–3] и твердотельные метал-литиевые аккумуляторы [4]. Помимо высокой удельной емкости (3.88 А ч/г) и низкого электродного потенциала (-3.045 В относительно НВЭ) преимуществом литиевого электрода является способность циклироваться при повышенных температурах [5]. Обычно верхний предел температуры функционирования литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) составляет $50\text{--}55^\circ\text{C}$, поскольку графитовые аноды практически не воспринимают заряд при 60°C и выше.

Основным недостатком металлического литиевого электрода является низкая кулоновская эффективность циклирования из-за деактивации части катодно-осажденного лития в результате образования мелкодисперсных осадков дендритной или мшистой структуры, которые при потере контакта с электродом образуют электрохимически неактивный “мертвый” литий [6]. Также часть свежесформированного металлического лития расходуется в результате химического взаимодействия с компонентами электролитной системы.

Температура является одним из физических факторов, оказывающим существенное влияние на электрохимическое поведение литиевого электрода [7]. С ростом температуры увеличивается как скорость электрохимических процессов, так и скорость взаимодействия металлического лития с компонентами электролитных растворов. Известно, что мелкодисперсные осадки лития преимущественно образуются в дефектах, возникающих в поверхностных пленках на литиевых электродах при катодном осаждении лития вследствие больших объемных изменений. Поскольку с ростом температуры увеличивается скорость химического взаимодействия лития с компонентами электролитных систем, следует ожидать возрастания скорости “залечивания” дефектов и, вследствие

этого, увеличения кулоновской эффективности циклирования литиевого электрода.

Другим широко известным способом увеличения длительности циклирования литиевого электрода является введение в состав электролитов веществ, способных химически взаимодействовать с металлическим литием с образованием растворимых в электролите ионных соединений, окисляющихся на положительном электроде до исходного состояния. Такие соединения получили название “чистильщики” дендритов. В качестве “чистильщиков” дендритов могут быть использованы растворы полисульфидов лития.

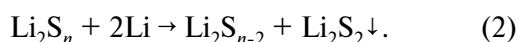
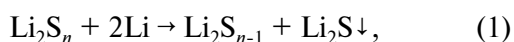
Одним из методов исследования закономерностей гальваностатического циклирования литиевого электрода является катодное осаждение и анодное растворение лития на электродах из инертных металлов, не образующих сплавов с литием. Исследования закономерностей катодного осаждения и анодного растворения лития на электродах из инертных металлов также вызывают большой интерес и в связи с разработкой безанодных литиевых аккумуляторов [8, 9].

Исследования влияния температуры ($25\text{--}80^\circ\text{C}$) на циклирование лития в 1М растворах $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ и LiCF_3SO_3 в пропиленкарбонате на никелевом электроде показали, что повышение температуры приводит к увеличению скорости электрохимической деструкции компонентов электролитной системы, повышению эффективности и длительности циклирования лития и быстрому формированию однородной поверхностной пленки с низким межфазным сопротивлением [10, 11]. Однако необходимо отметить, что в электролитных растворах на основе различных алкилкарбонатов при повышенной температуре в результате деструкции молекул растворителя не исключено газовыделение CO_2 и непредельных углеводородов, что может привести к взрыву и воспламенению источника тока [12].

Разработка аккумуляторов, работоспособных в широком температурном диапазоне, вплоть до температур, близких к температурам

плавления металлического лития, возможна на основе электрохимической системы металлический литий — элементарная сера. Одним из перспективных электролитных растворителей для высокотемпературных литий-серных аккумуляторов является сульфолан. Сульфолановые электролитные растворы, в отличие от алкилкарбонатных и эфирных растворов, обладают высокой термической и электрохимической стабильностью. Кроме того, при деструкции сульфолана не образуются газообразные продукты.

Особенностью литий-серных аккумуляторов является то, что при их заряде и разряде образуются полисульфиды лития (Li_2S_n) — соединения, хорошо растворимые в электролитах и обладающие высокой реакционной способностью по отношению к металлическому литию. Полисульфиды лития могут служить в качестве “чистильщиков” дендритов лития и увеличивать длительность циклирования литиевого электрода, поскольку способны взаимодействовать с металлическим литием (уравнения (1), (2)):



В результате протекания этих реакций на поверхности лития образуются поверхностные пленки, содержащие полисульфиды лития различной размерности, обладающие высокими защитными свойствами, но не препятствующие протеканию электрохимических процессов.

Целью настоящей работы была оценка влияния полисульфидов лития на состав катодных осадков, образующихся на стальном электроде при катодно-анодном циклировании в 1М растворе LiClO_4 в сульфолане при различных температурах. Для количественного определения различных форм лития в катодных осадках, образующихся на электроде из нержавеющей стали в процессе циклирования, был использован разработанный нами барометрический метод, основанный на измерении количества водорода, выделяющегося при их взаимодействии с протон-содержащими растворителями [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимические исследования проводили в двухэлектродных ячейках, изготовленных из нержавеющей стали, с дисковыми

электродами площадью 5 см². Рабочие электроды были изготовлены из нержавеющей стали AISI 430, а вспомогательные — из литиевой фольги толщиной 100 мкм (99.9%, China Energy Lithium Co., Ltd.).

Подготовку поверхности электродных шайб из нержавеющей стали осуществляли следующим способом: первоначально поверхность электродных шайб полировали до зеркального блеска с помощью полировальной пасты ГОИ №1, затем обезжиривали ацетоном, выдерживали в 10%-ном растворе серной кислоты при температуре 60°C в течение 30 мин, промывали дистиллированной водой, обрабатывали 10%-ным раствором азотной кислоты при 60°C в течение 10 мин, обильно промывали дистиллированной водой и сушили. Для оценки величины внутреннего сопротивления компонентов электрохимических ячеек снимали импедансные спектры пустых ячеек. Внутреннее сопротивление электрохимических ячеек лежало в диапазоне 0.1–0.2 Ом.

Для обеспечения получения воспроизводимых результатов давление поджима электродов во всех ячейках было равным 1 кг/см² и обеспечивалось применением тарированных пружин сжатия. Для удержания заданного количества электролита в межэлектродном пространстве в качестве сепаратора использовали комбинацию из 2 слоев сепарационного материала Celgard®3501, между которыми были размещены 2 слоя нетканого полипропилена. Суммарный объем пор комбинированного сепаратора был равен 16 мкл/см². Объем электролита во всех ячейках был одинаковым и с учетом избытка, необходимого для заполнения пространства между электродами и сепараторами, составлял 24 мкл/см².

В качестве электролитов использовали 1М раствор LiClO_4 в сульфолане и 1М раствор LiClO_4 в сульфолане, насыщенный полисульфидами лития. Полисульфиды лития в электролите были получены взаимодействием серы (S, 99.5%, Acros) и сульфида лития (Li_2S , 99.9%, Sigma-Aldrich) в мольном соотношении 7 : 1. Весовое отношение смеси серы и сульфида лития по отношению к электролиту было равным 1 : 9.2. Концентрация полисульфидов лития в электролите, определенная методом обратного йодометрического титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования с помощью автоматического титратора TitroLine®5000 (SI Analytics), составила 0.25 моль/кг [14].

Электрохимические исследования, расчеты кулоновской эффективности циклирования, определение количеств прореагировавшего сульфолана, электрохимически активного лития, электрохимически неактивного лития и химически связанного лития, образовавшихся в процессе циклирования на стальном электроде, проводили таким же образом как описано в работе [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры на циклирование лития на электроде из нержавеющей стали в 1М растворе LiClO_4 в сульфолане

Одним из удобных методов исследований закономерностей электрохимических процессов, протекающих при катодном осаждении и анодном растворении лития, является гальваностатическое катодно-анодное циклирование электрохимических ячеек с рабочими электродами, изготовленными из металлов, не образующих сплавы с металлическим литием, например электродами, изготовленными из нержавеющей стали (SS).

Как показали наши исследования, напряжение разомкнутой цепи электрохимических ячеек SS | 1М раствор LiClO_4 в сульфолане | Li после

сборки и термостатирования при заданных температурах (15, 30, 45 и 60°C) в течение 24 ч было равным 2.4 ± 0.1 В. При первой катодной поляризации первоначально происходило быстрое снижение потенциала рабочих электродов относительно вспомогательного электрода (рис. 1а). Эти участки хронопотенциограмм отражают восстановление электрохимически активных компонентов электролитного раствора, таких как примеси воды и кислорода, а также молекул растворителя и анионов электролитной соли. С увеличением температуры глубина восстановления компонентов электролитной системы увеличивалась.

После того как потенциал рабочего электрода становился отрицательным относительно потенциала вспомогательного электрода, начиналось катодное осаждение лития (рис. 1а). Величины потенциалов катодного осаждения лития возрастали с увеличением температуры. Кроме того, формы хронопотенциограмм также зависели от температуры катодного осаждения. При повышенных температурах (50–60°C) после быстрого начального снижения потенциалов рабочих электродов происходило их плавное увеличение. При температурах 30 и 45°C формы хронопотенциограмм были более сложны. После быстрого начального снижения

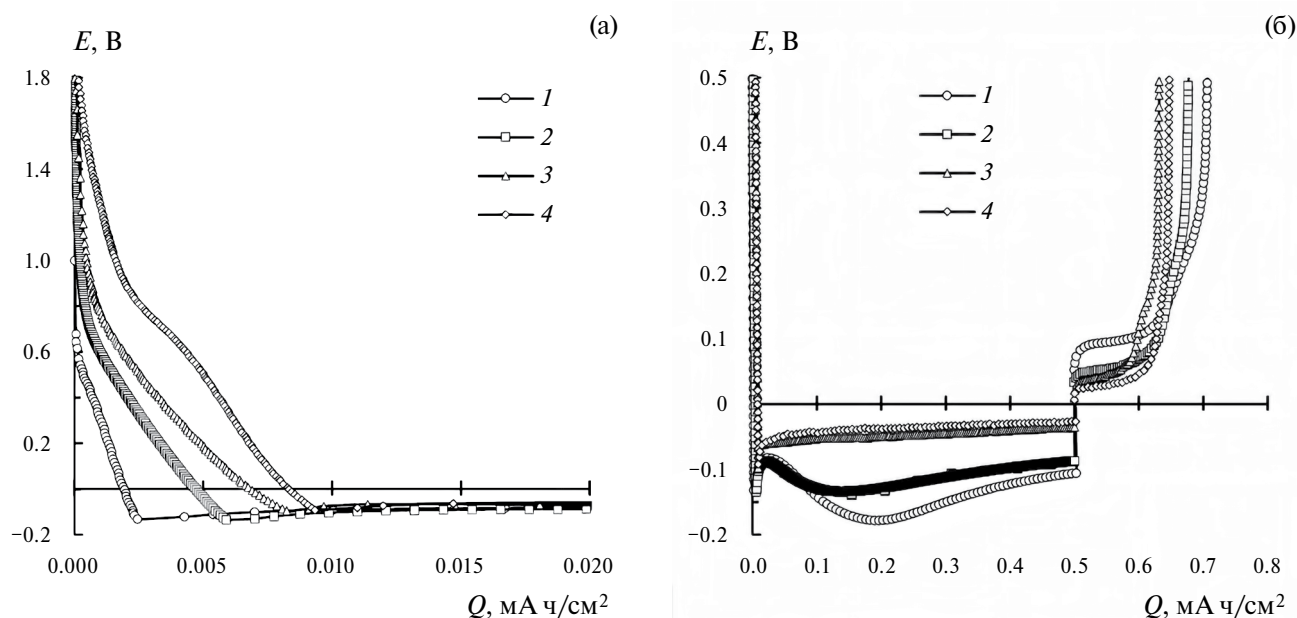


Рис. 1. Изменение потенциала электрода из нержавеющей стали относительно вспомогательного электрода на начальном участке 1-го цикла катодного осаждения лития (а) и катодно-анодной поляризации на первом цикле (б) ячейки SS | 1М раствор LiClO_4 в сульфолане | Li при различных температурах: 1 – 15°C, 2 – 30°C, 3 – 45°C, 4 – 60°C. Условия циклирования: $i = 0.2$ mA/cm²; $Q_{\text{катод. ос.}} = 0.5$ mA·h/cm².

потенциалов рабочих электродов первоначально происходило их увеличение, а затем вновь началось снижение, что приводило к появлению на хронопотенциограммах широких минимумов. В результате электрохимической деструкции компонентов электролитных систем на поверхности стальных электродов образовывались пассивные пленки, толщина которых определялась температурой. С ростом температуры толщина поверхностных пленок увеличивалась. Если предположить, что основным компонентом поверхностных пленок является оксид лития, то толщина образовавшихся пленок составляет около 15 нм при 30°C и 80 нм при 60°C.

При анодной поляризации потенциалы рабочих электродов быстро увеличивались, затем стабилизировались и после полного анодного растворения лития вновь быстро возрастали (рис. 16). Величины потенциалов стационарных участков хронопотенциограмм коррелируют с температурой ячеек — с увеличением температуры потенциалы стационарных площадок уменьшались.

Форму поляризационных кривых, полученных при первой катодной поляризации рабочего электрода при умеренных температурах (15–30°C), можно объяснить следующим образом. Катодное осаждение лития на стальном

электроде начинается с процессов формирования кристаллических зародышей лития, требующих затрат энергии, что характерно для катодного осаждения различных металлов на инородные подложки [15]. Образование первых адсорбированных атомов (адатомов) Li^0 происходит в основном на гранях микроцарапин и других дефектов поверхности стального электрода [16, 17]. В процессе поверхностной диффузии адатомов лития происходит образование димеров, тримеров и более сложных агломератов, что в конечном итоге приводит к формированию на поверхности стального электрода микрокристаллических зародышей лития. Резкий рост перенапряжения на начальном участке катодной хронопотенциограммы отражает энергетические затраты на эти процессы (кристаллизационное перенапряжение). При дальнейшей катодной поляризации происходит рост кристаллических зародышей, и через некоторое время поверхность стального электрода полностью покрывается катодным осадком лития, образующиеся атомы лития встраиваются в кристаллическую решетку свежесозданного металлического лития, энергетические затраты на образование центров кристаллизации снижаются, что и приводит в итоге к постепенному уменьшению перенапряжения катодного

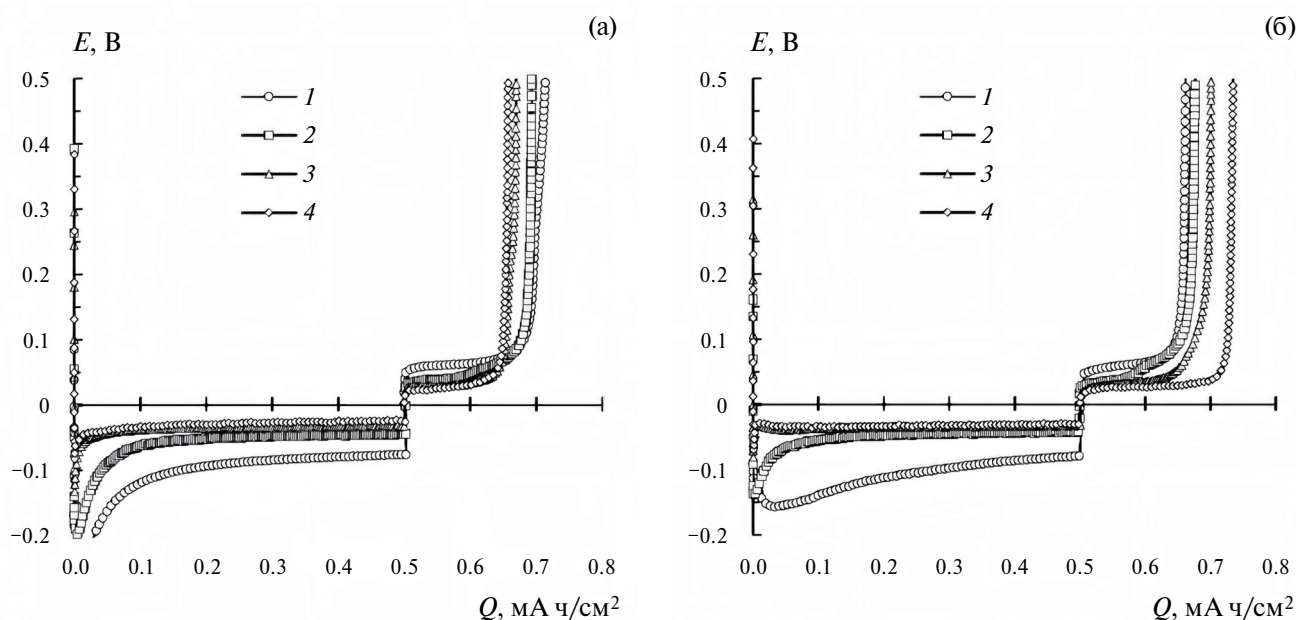


Рис. 2. Изменение потенциала электрода из нержавеющей стали относительно вспомогательного электрода на втором (а) и десятом (б) циклах катодно-анодной поляризации ячеек SS | 1М раствор LiClO_4 в сульфолане | Li при различных температурах: 1 – 15°C, 2 – 30°C, 3 – 45°C, 4 – 60°C. Условия циклирования: $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$; $Q_{\text{катод. ос.}} = 0.5 \text{ mA·h/cm}^2$.

выделения лития. При относительно низких температурах (15–30°C) вследствие замедленности диффузии атомов лития по поверхности стального электрода в процессе катодного осаждения преимущественно происходит укрупнение микрокристаллических зародышей лития и образование не гладких, а мелкодисперсных, дендритоподобных осадков лития. Это приводит к уменьшению количества центров кристаллизации и возрастанию перенапряжения выделения металлического лития, что проявляется в снижении потенциала на хронопотенциограммах катодного осаждения лития при умеренных температурах. При дальнейшей поляризации количество осадка и величина поверхности дендритоподобного металлического лития увеличиваются, что и приводит к снижению перенапряжения выделения металлического лития и возрастанию потенциала катодного выделения лития. В результате перенапряжение уменьшается и стабилизируется на уровне, включающем в себя величины поляризаций рабочего и вспомогательного электродов и сопротивление электролитного раствора.

С повышением температуры скорость поверхностной диффузии атомов Li^0 увеличивается, что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости образования центров кристаллизации и роста кристаллов металлического лития [10]. Потенциал рабочего электрода при температурах 45–60°C по мере образования и роста кристаллических зародышей быстро уменьшается и стабилизируется на уровне, соответствующем сумме поляризаций электродов и сопротивления раствора перхлората лития в сульфолане.

На начальных участках хронопотенциограмм катодных процессов 2-го и последующих циклов (рис. 2), в отличие от первого цикла, после резкого увеличения перенапряжений при начале катодной поляризации, вне зависимости от температуры, наблюдается относительно быстрое уменьшение величин перенапряжений. Вероятно, поверхностная пленка, образовавшаяся на стальном электроде на первом катодно-анодном цикле, обладает хорошей литий-ионной проводимостью и способствует равномерному образованию и росту большего количества центров кристаллизации лития по всей площади электрода.

С возрастанием температуры от 15 до 60°C перенапряжения как катодного осаждения, так и анодного растворения лития уменьшаются, что, вероятно, связано как с увеличением скорости электрохимических реакций, так

и с увеличением литий-ионной проводимости поверхностной пленки на рабочем электроде и электролитного раствора [11].

Поскольку литий является сильным восстановителем, часть свежесосажденного металлического лития расходуется в химических реакциях с компонентами электролитной системы, в частности с молекулами растворителя и анионами фоновой соли. С повышением температуры скорость химического взаимодействия металлического лития с компонентами электролитной системы увеличивается, поэтому количество анодно растворенного лития на 1-м цикле при высоких температурах меньше, чем при низких (рис. 1б).

Необходимо отметить, что при катодном осаждении металлический литий склонен к образованию мелкодисперсных частиц, которые при анодном растворении (или в результате коррозии) могут потерять электронный контакт с электродом. Таким образом, низкие значения кулоновской эффективности могут быть следствием не только взаимодействия лития с компонентами электролитной системы, но и образования на поверхности рабочего электрода электрохимически неактивного лития (“мертвого” лития).

Нерастворимые и/или труднорастворимые продукты коррозии лития образуют на поверхности рабочего электрода пленку сложного состава. Предположительно она состоит из оксида лития и продуктов восстановления сульфолана. Эта пленка полностью закрывает всю поверхность стального электрода и является электронным изолятором. Поэтому на втором и последующих циклах практически не происходит электрохимического восстановления компонентов электролитной системы.

По мере циклирования защитные свойства пассивной пленки улучшаются, что приводит к увеличению кулоновской эффективности циклирования лития на электроде из нержавеющей стали (рис. 3а).

После циклирования электрохимических ячеек была проведена их дефектация и обнаружено, что на поверхности рабочего электрода из нержавеющей стали во всех случаях был пористый осадок серого цвета толщиной 300–400 мкм. Предположительно этот осадок представлял собой смесь электрохимически неактивного металлического лития (“мертвого” лития) с продуктами взаимодействия электролитного

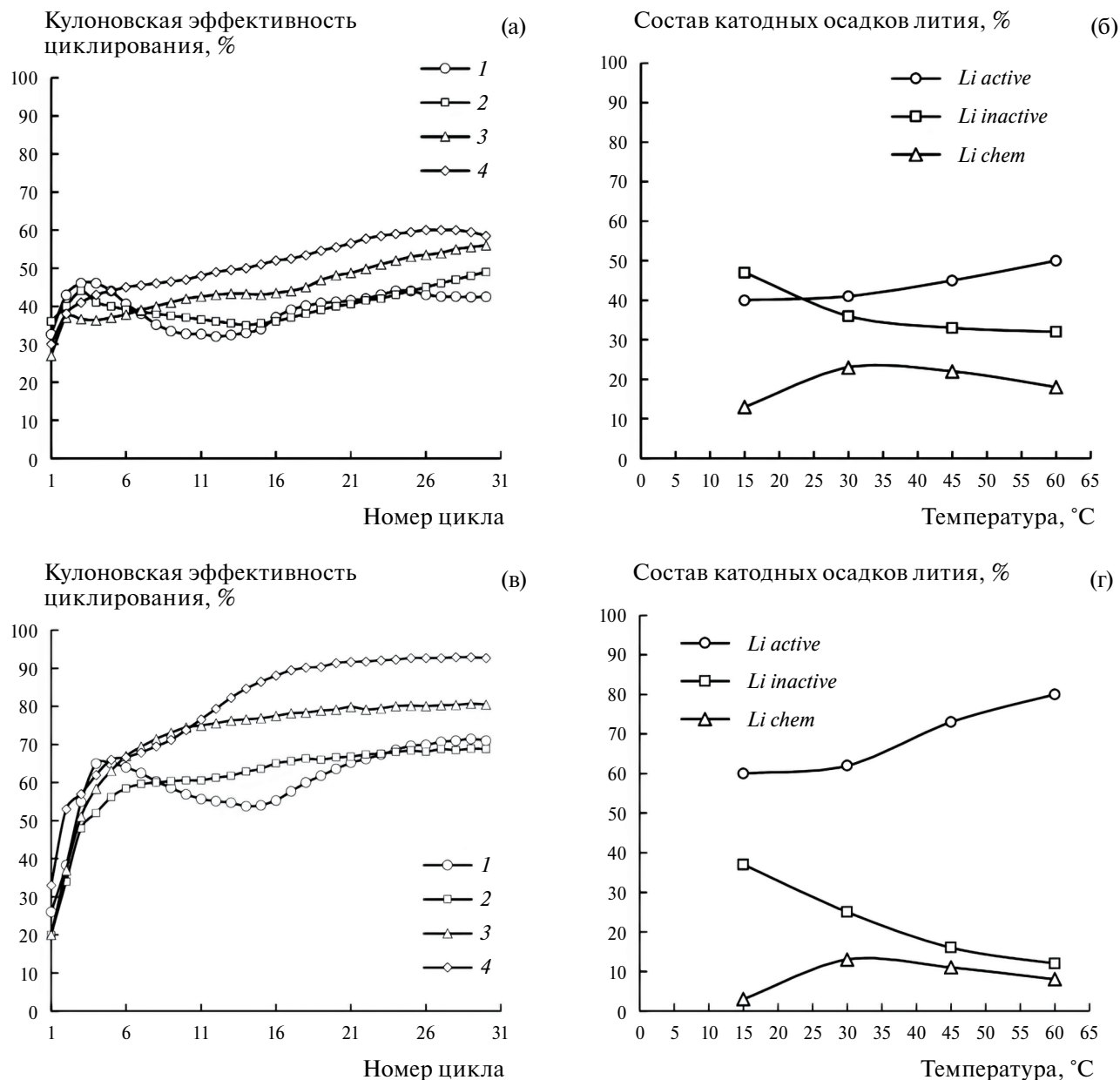


Рис. 3. Влияние температуры на кулоновскую эффективность (а, в) и состав катодных осадков лития (б, г) при катодно-анодном циклировании электрода из нержавеющей стали при различных температурах: 1 – 15°C, 2 – 30°C, 3 – 45°C, 4 – 60°C. а, б – в 1М растворе LiClO_4 в сульфолане. в, г – в 1М растворе LiClO_4 в сульфолане, насыщенном 0.25м Li_2S .

Условия циклирования: $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$; $Q_{\text{катод. ос.}} = 0.5 \text{ mA ч/cm}^2$.

раствора со свежесформованным металлическим литием (химически связанным литием). Сепараторы во всех ячейках были визуально сухими – нетканый полипропилен был белого цвета (не прозрачный) и практически не содержал в своем объеме какие-либо включения, пленки из микропористого полипропилена (Celgard®3501) оставались прозрачными, что свидетельствовало

о присутствии в их порах некоторого количества электролита.

Количество сульфолана, прореагировавшего в процессе катодно-анодного циклирования лития, было определено весовым методом по разности веса электродного модуля до и после циклирования [13]. Исследования показали, что с возрастанием температуры циклирования

Таблица 1. Соотношения электрохимически активного лития (Li_{active}), электрохимически неактивного лития ($Li_{inactive}$) и химически связанного лития (Li_{chem}), полученные после циклирования лития на стальном электроде в 1М растворе $LiClO_4$ в сульфолане при различных температурах ($i = 0.2$ мА/см², $Q_{катод. ос.} = 0.5$ А ч/см², количество циклов = 30, $\Sigma Q_{катод. ос.} = 15$ мА ч/см²)

Компоненты катодного осадка на стальном электроде	Состав катодного осадка лития на стальном электроде			Количество деструктированного сульфолана $\times 10^{-3}$, моль/см ²	Мольное отношение сульфолан/Li _{chem}
	мА ч/см ²	$\times 10^{-3}$, г/см ²	$\times 10^{-3}$, моль/см ²		
15°C					
Li _{active}	6.0	1.55	0.225	0.130	1.73
Li _{inactive}	7.0	1.81	0.262		
Li _{chem}	2.0	0.52	0.075		
30°C					
Li _{active}	6.1	1.58	0.229	0.111	0.85
Li _{inactive}	5.4	1.40	0.203		
Li _{chem}	3.5	0.90	0.130		
45°C					
Li _{active}	6.8	1.75	0.254	0.110	0.89
Li _{inactive}	4.9	1.26	0.183		
Li _{chem}	3.3	0.85	0.123		
60°C					
Li _{active}	7.5	1.93	0.280	0.800	0.80
Li _{inactive}	4.7	1.21	0.175		
Li _{chem}	2.7	0.70	0.100		

происходит уменьшение количества сульфолана, подвергшегося деструкции (табл. 1).

Анализ состава катодных осадков был проведен таким же образом, как описано в работе [13]. Количество электрохимически неактивного металлического лития (“мертвого” лития) в составе катодных осадков было рассчитано исходя из количества водорода, измеренного барометрическим методом, образовавшегося при взаимодействии катодного осадка с изопропанолом. Количество химически связанного лития было рассчитано по разнице между количеством катодно осажденного лития и суммой анодно растворенного и электрохимически неактивного металлического лития (“мертвого” лития) (уравнение (3)):

$$Q_{chem} = Q_{deposited} - (Q_{active} + Q_{inactive}), \quad (3)$$

где

Q_{chem} — количество химически связанного лития, мА ч/см²;

$Q_{deposited}$ — суммарное количество катодно осажденного металлического лития, мА ч/см²;

Q_{active} — суммарное количество электрохимически активного (анодно растворенного) металлического лития, мА ч/см²;

$Q_{inactive}$ — суммарное количество электрохимически неактивного металлического лития, мА ч/см².

Как следует из полученных данных, с увеличением температуры увеличиваются доли электрохимически активного и химически связанного лития, а доля электрохимически неактивного (“мертвого”) лития снижается (табл. 1, рис. 3б и 4). Наблюдаемые закономерности можно

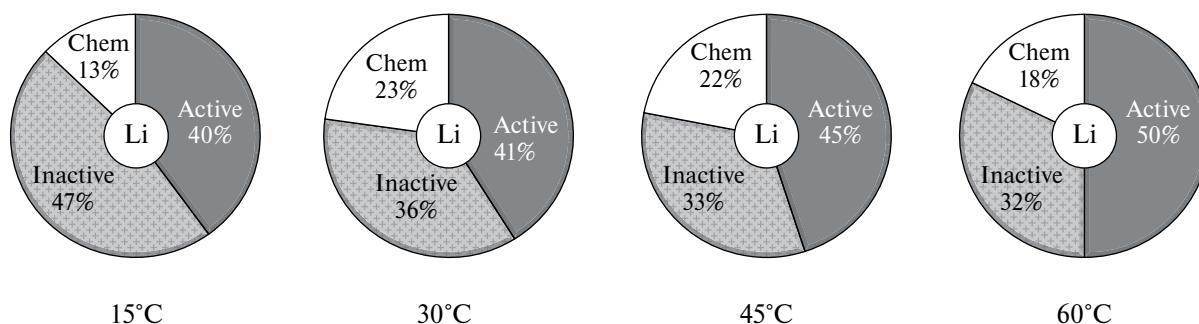
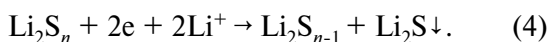


Рис. 4. Диаграммы состава катодных осадков лития, образовавшихся на электроде из нержавеющей стали при циклировании в 1М растворах LiClO_4 в сульфолане в течение 30 циклов при различных температурах. Условия циклирования: $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$; $Q_{\text{катод. ос.}} = 0.5 \text{ mA ч/cm}^2$.

объяснить улучшением защитных свойств поверхностных пленок, образующихся на поверхности свежееобразованного (катодно осажденного) металлического лития, при увеличении температуры циклирования.

Влияние температуры на циклирование лития на электроде из нержавеющей стали в 1М растворе LiClO_4 в сульфолане, насыщенном полисульфидами лития

При первой катодной поляризации стального электрода в 1М растворе LiClO_4 , содержащем полисульфиды лития, на начальных участках хронопотенциограмм появляются площадки с потенциалами около 2 В относительно вспомогательного литиевого электрода (рис. 5а). Появление высоковольтной площадки связано с электрохимическим восстановлением полисульфидов лития и образованием сульфида лития (уравнение (4)) [18, 19]:



Поскольку сульфид лития плохо растворим в электролите, он осаждается на поверхности рабочего (стального) электрода. Кроме того, возможно, происходит осаждение плохо растворимых сольватных комплексов короткоцепных полисульфидов лития с сульфоланом $\text{Li}_2\text{S}_x \cdot m$ -сульфолан, а также оксида лития и других продуктов электрохимического восстановления компонентов электролитной системы. В результате этого процесса на стальном электроде предположительно образуются сплошные и относительно однородные пленки, которые мы назвали поверхностными “сульфидными” пленками.

Суммарная электрохимическая емкость полисульфидов лития, содержащихся в электролитном растворе, находящемся в электрохимической ячейке, в расчете на серу составляла примерно 2.25 mA ч/cm^2 . Согласно полученным результатам, глубина электрохимического восстановления полисульфидов лития с увеличением температуры возрастает. На первом катодном цикле при 15°C восстанавливается менее 1%, а при $60^\circ\text{C} \approx 5\text{--}6\%$ полисульфидов лития, изначально содержащихся в электролите (рис. 5а).

Хронопотенциограммы катодного осаждения лития имеют сложную форму, зависящую от температуры. При 15°C потенциал рабочего электрода первоначально резко снижается, затем, после быстрого увеличения, начинает плавно снижаться и после достижения небольшого максимума вновь увеличивается, достигая стационарного значения. При 60°C после резкого снижения потенциал рабочего электрода увеличивается и достигает стационарного значения. Различия в формах хронопотенциограмм указывают на то, что с повышением температуры увеличивается глубина восстановления полисульфидов лития, содержащихся в электролитном растворе, и образуется более толстая поверхностная “сульфидная” пленка. Образовавшаяся “сульфидная” пленка предположительно полностью закрывает поверхность рабочего электрода, препятствуя дальнейшему восстановлению полисульфидов лития из электролитного раствора. Кроме того, “сульфидная” пленка, сформировавшаяся на поверхности стального электрода, вероятно, обладает относительно высокой литий-ионной проводимостью, в результате чего при катодном осаждении лития образуется множество кристаллических зародышей металлического

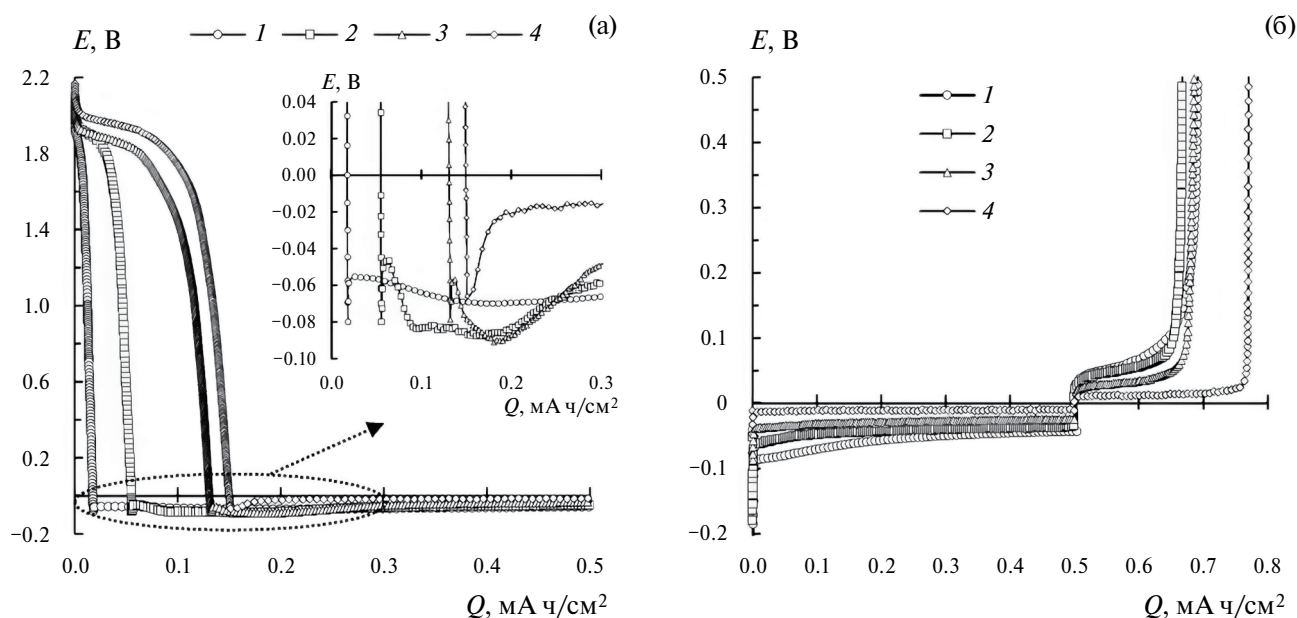
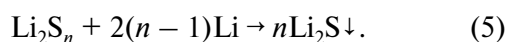


Рис. 5. Изменение потенциала электрода из нержавеющей стали относительно вспомогательного электрода на начальном участке 1-го цикла катодного осаждения лития (а) и катодно-анодной поляризации на втором цикле (б) ячейки SS | 1М раствор LiClO_4 в сульфолане, насыщенный 0.25м Li_2S_n | Li при различных температурах: 1 – 15°C, 2 – 30°C, 3 – 45°C, 4 – 60°C.

Условия циклирования: $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$; $Q_{\text{катод. ос.}} = 0.5 \text{ mA} \cdot \text{ч/cm}^2$.

лития, которые служат центрами для электрокристаллизации, и катодное осаждение лития, в отличие от 1М раствора LiClO_4 в сульфолане, протекает с минимальным и стабильным перенапряжением (рис. 5а, 5б).

Так как полисульфиды лития обладают высокой химической активностью по отношению к металлическому литию, часть катодно осажденного лития химически взаимодействует с полисульфидами лития, растворенными в электролитном растворе (уравнение (5)):

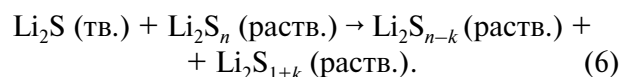


В результате этого прежде всего растворяются мелкодисперсные осадки лития, поскольку они обладают большей площадью поверхности по сравнению с компактными осадками.

Кулоновская эффективность циклирования лития на стальном электроде в сульфолановых растворах LiClO_4 , содержащих полисульфиды лития, зависит от температуры и по мере циклирования увеличивается, достигая при 60°C более 90% (рис. 3в). Зависимости кулоновской эффективности циклирования от количества циклов имеют сложную форму, которая,

вероятно, отражает характер изменения свойств “сульфидных” пленок на поверхности стального электрода, образующихся при различных температурах.

Как известно, сера и полисульфиды лития способны взаимодействовать с сульфидом лития с образованием хорошо растворимых полисульфидов лития [20, 21]. Поэтому можно предположить, что межфазная “сульфидная” пленка на стальном рабочем электроде постоянно регенерируется (уравнение (6)), вследствие чего перенапряжения электродных процессов длительное время остаются неизменными:



В итоге присутствие полисульфидов лития в 1М растворе LiClO_4 в сульфолане приводит к уменьшению перенапряжений как катодных, так и анодных процессов, значительному повышению кулоновской эффективности циклирования и увеличению продолжительности циклирования металлического литиевого электрода по сравнению с аналогичным электролитным раствором, не содержащим полисульфиды лития.

Таблица 2. Соотношения электрохимически активного лития ($\text{Li}_{\text{active}}$), электрохимически неактивного лития ($\text{Li}_{\text{inactive}}$) и химически связанного лития (Li_{chem}), полученные после циклирования лития на стальном электроде в 1М растворе LiClO_4 в сульфолане, насыщенном 0.25м Li_2S_n , при различных температурах ($i = 0.2 \text{ мА/см}^2$, $Q_{\text{катод. ос.}} = 0.5 \text{ мА ч/см}^2$, количество циклов = 30, $\Sigma Q_{\text{катод. ос.}} = 15 \text{ мА ч/см}^2$)

Компоненты катодного осадка на стальном электроде	Состав катодного осадка лития на стальном электроде			Количество де-структурированного сульфолана $\times 10^{-3}$, моль/см ²	Мольное отношение сульфолан / Li_{chem}
	мА ч/см ²	$\times 10^{-3}$, г/см ²	$\times 10^{-3}$, моль/см ²		
15°C					
$\text{Li}_{\text{active}}$	9.0	2.33	0.338	0.096	6.40
$\text{Li}_{\text{inactive}}$	5.6	1.45	0.210		
Li_{chem}	0.4	0.10	0.015		
30°C					
$\text{Li}_{\text{active}}$	9.3	2.40	0.348	0.092	1.30
$\text{Li}_{\text{inactive}}$	3.8	0.99	0.144		
Li_{chem}	1.9	0.49	0.071		
45°C					
$\text{Li}_{\text{active}}$	11.0	2.85	0.413	0.075	1.27
$\text{Li}_{\text{inactive}}$	2.4	0.62	0.090		
Li_{chem}	1.6	0.41	0.059		
60°C					
$\text{Li}_{\text{active}}$	12.0	3.10	0.449	0.075	1.67
$\text{Li}_{\text{inactive}}$	1.8	0.47	0.068		
Li_{chem}	1.2	0.31	0.045		

Дефектация экспериментальных ячеек после катодно-анодного циклирования лития в сульфолановом растворе LiClO_4 , содержащем полисульфиды лития, показала, что поверхность стального электрода была равномерно покрыта слоем продуктов серого цвета толщиной 200–250 мкм. Сепаратор из нетканого полипропилена был визуальнo сухим с желто-зеленым оттенком и не содержал в объеме какие-либо включения. Пленки микропористого сепаратора (Celgard®3501) были прозрачными с желто-зеленым оттенком, что указывало на присутствие некоторого количества электролита в их порах. Слабое окрашивание сепараторов свидетельствовало о практически полном расходовании полисульфидов лития, присутствующих в электролитном растворе, при длительном циклировании электрохимических ячеек.

Результаты определения количества сульфолана, прореагировавшего со свежесажленным металлическим литием, представлены в табл. 2. Как следует из полученных данных, с увеличением температуры циклирования количество химически связанного сульфолана уменьшалось. Следует отметить, что присутствие полисульфидов лития в электролитном растворе приводит к уменьшению количества химически связанного сульфолана по сравнению с аналогичными результатами, полученными при циклировании ячеек с электролитом, не содержащим полисульфидов лития.

Результаты количественной оценки состава катодных осадков лития, сформировавшихся на поверхности стального электрода при циклировании в течение 30 циклов электрохимических ячеек, суммированы в табл. 2. Анализ полученных данных показывает, что образование

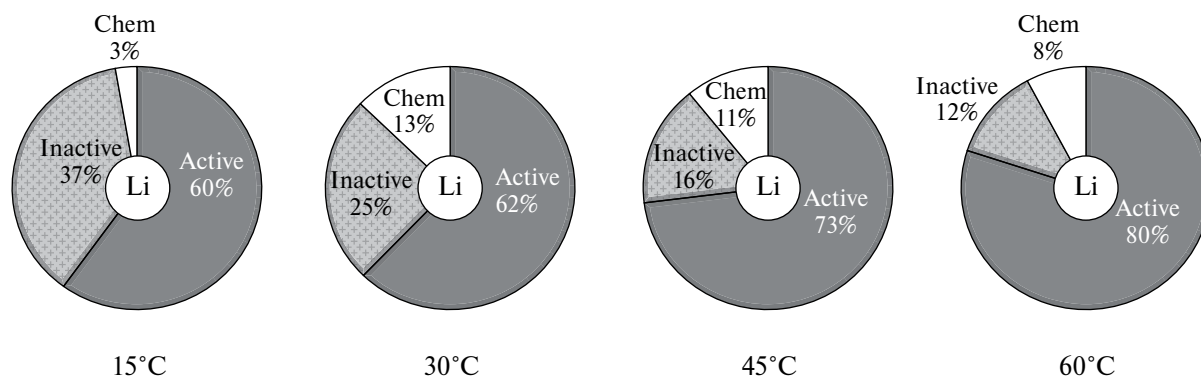


Рис. 6. Диаграммы состава катодных осадков лития, образовавшихся на электроде из нержавеющей стали при циклировании в 1М растворе LiClO_4 в сульфолане, насыщенном $0.25\text{m Li}_2\text{S}_n$, в течение 30 циклов при различных температурах.

Условия циклирования: $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$; $Q_{\text{катод. ос.}} = 0.5 \text{ mA ч/cm}^2$.

электрохимически неактивного (“мертвого”) лития в процессе циклирования лития в 1М растворе LiClO_4 в сульфолане, содержащем полисульфиды лития, уменьшается по сравнению с электролитным раствором, не содержащим полисульфиды лития. Это указывает на то, что полисульфиды лития, присутствующие в электролитном растворе, растворяют “мертвый” литий и вовлекают его в электрохимические процессы. Этот вывод также подтверждается низким содержанием полисульфидов лития в электролите после окончания циклирования ячейки.

Высокое мольное отношение количества сульфолана, подвергшегося деструкции, к количеству химически связанного лития указывает на смешанный механизм деструкции сульфолана — химический и электрохимический. По мере увеличения температуры циклирования вклад электрохимического механизма деструкции сульфолана снижается.

Температура различным образом влияет на состав катодных осадков. Так, с увеличением температуры циклирования количество электрохимически активного лития увеличивается, электрохимически неактивного — уменьшается, а химически связанного — первоначально увеличивается, а затем снижается (рис. 3г и 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенное исследование показало, что продолжительность циклирования лития на стальном электроде в основном ограничена

скоростью деструкции электролитного растворителя, в данном случае сульфолана. Установлено, что мольное отношение сульфолана, подвергшегося деструкции, и образовавшегося химически связанного лития близко к единице, что указывает на больший вклад химического механизма деструкции сульфолана по сравнению с электрохимическим.

С увеличением температуры увеличиваются эффективность циклирования лития, количество компактного лития и уменьшается количество электрохимически неактивного (“мертвого”) лития.

Введение в электролит полисульфидов лития приводит к увеличению кулоновской эффективности циклирования, доли компактного лития в составе катодных осадков и уменьшению доли электрохимически неактивного (“мертвого”) лития.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме №122031400252-2 “Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии”. Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Химия” УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП “Агидель” УФИЦ РАН.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с использованием животных и людей в качестве объектов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность н.с. лаборатории электрохимии УФИХ УФИЦ РАН, к.х.н. Иванову А.Л. за участие в проведении электрохимических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin, D., Liu, Y., and Cui, Y., Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries, *Nature Nanotech.*, 2017, vol. 12, no. 3, p. 194.
<https://doi.org/10.1038/nnano.2017.16>
2. Liu, B., Zhang, J.-G., and Xu, W., Advancing Lithium Metal Batteries, *Joule*, 2018, vol. 2, no. 5, p. 833.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.03.008>
3. Luo, Y., Guo, L., Xiao, M., Wang, S., Ren, S., Han, D., and Meng, Y., Strategies for inhibiting anode dendrite growth in lithium–sulfur batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2020, vol. 8, p. 4629.
<https://doi.org/10.1039/c9ta12910c>
4. Mauger, A., Armand, M., Julien, C.M., and Zaghib, K., Challenges and issues facing lithium metal for solid-state rechargeable batteries, *J. Power Sources*, 2017, vol. 353, p. 333.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.018>
5. Hou, L.-P., Zhang, X.-Q., Li, B.-Q., and Zhang, Q., Cycling a Lithium Metal Anode at 90°C in a Liquid Electrolyte, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, vol. 59, no. 35, p. 15109.
<https://doi.org/10.1002/anie.202002711>
6. Li, Z., Huang, J., Liaw, B.Y., Metzler, V., and Zhang, J., A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries, *J. Power Sources*, 2014, vol. 254, p. 168.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.099>
7. Guo, Y., Li, D., Xiong, R., and Li, H., Investigation of the temperature-dependent behaviours of Li metal anode, *Chem. Commun.*, 2019, vol. 55, p. 9773.
<https://doi.org/10.1039/c9cc04897a>
8. Zhang, J., Khan, A., Liu, X., Lei, Y., Du, S., Lv, L., Zhao, H., and Luo, D., Research Progress of Anode-Free Lithium Metal Batteries, *Crystals*, 2022, vol. 12, no. 9, p. 1241.
<https://doi.org/10.3390/cryst12091241>
9. Qian, J., Adams, B. D., Zheng, J., Xu, W., Henderson, W. A., Wang, J., Bowden, M. E., Xu, S., Hu, J., and Zhang, J.-G., Anode-Free Rechargeable Lithium Metal Batteries, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, vol. 26, p. 7094.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201602353>
10. Mogi, R., Inaba, M., Iriyama, Y., Abe, T., and Ogumi, Z., In Situ Atomic Force Microscopy Study on Lithium Deposition on Nickel Substrates at Elevated Temperatures, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, no. 4, p. A385.
<https://doi.org/10.1149/1.1454138>
11. Mogi, R., Inaba, M., Iriyama, Y., Abe, T., and Ogumi, Z., Surface film formation on nickel electrodes in propylene carbonate solution at elevated temperatures, *J. Power Sources*, 2002, vol. 108, no. 1–2, p. 163.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00031-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00031-9)
12. Aurbach, D. and Gottlieb, H., The electrochemical behavior of selected polar aprotic systems, *Electrochim. Acta*, 1989, vol. 34, no. 2, p. 141.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(89\)87079-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(89)87079-3)
13. Иванов, А.Л., Мочалов, С.Э., Карасева, Е.В., Колосницын, В.С. Влияние природы растворителя на состав катодных осадков, образующихся на стальном электроде при электроосаждении и растворении металлического лития. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 569. [Ivanov, A.L., Mochalov, S.E., Karaseva, E.V., and Kolosnitsyn, V.S., Effect of the Solvent Nature on the Composition of Cathodic Deposits Formed on a Steel Electrode during Electrodeposition and Dissolution of Lithium Metal, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 798.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193522090087>
14. Колосницын, В.С., Кузьмина, Е.В., Шеина, Л.В., Карасева, Е.В., Яковлева, А.А. Определение содержания сульфидной серы в растворах полисульфидов лития в апротонных растворителях методом кислотно-основного титрования. *Изв. вузов. Сер. "Химия и хим. технология"*. 2012. Т. 55. № 3. С. 22. [Kolosnitsyn, V.S., Kuzmina, E.V., Sheina, L.V., Karaseva, E.V., and Yakovleva, A.A., Determination of the content of sulfide sulfur in solutions of lithium polysulfides in aprotic solvents by the acid-base method titration, *Izvestiya Vuzov. Ser. "Chemistry and Chemical Technology"*. 2012, vol. 55, no. 3, p. 22.]
15. Vincent, C.A. and Scrosati, B. *Modern Batteries: An introduction to electrochemical power sources. Second edition*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997. 351 p.
16. Osaka, T., Homma, T., Momma, T., and Yarimizu, H., In situ observation of lithium deposition processes in solid polymer and gel electrolytes, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 421, no. 1–2, p. 153.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(96\)04870-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(96)04870-X)
17. Tang, M., Albertus, P., and Newman, J., Two-Dimensional Modeling of Lithium Deposition during Cell Charging, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, no. 5, p. A390.
<https://doi.org/10.1149/1.3095513>
18. Колосницын, В.С., Карасева, Е.В., Шакирова, Н.В. Особенности циклирования литиевого электрода в электролитных системах, содержащих полисульфиды лития. *Сборник материалов VI Междунар. конф. "Фундаментальные проблемы*

- электрохимической энергетики". Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2005. С. 446. [Kolosnitsyn, V.S., Karaseva, E.V., and Shakirova, N.V., Features of Lithium Electrode Cycling in Electrolytes Containing Lithium Polysulfides, Collection of materials VI Intern. conf. "Fundamental problems of electrochemical energy" (in Russian), Saratov: Saratov University Press. 2005. P. 446.]
19. Колосницын, В.С., Карасева, Е.В., Иванов, А.Л. Электрохимия литиевого электрода в растворах полисульфидов лития. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 609. [Kolosnitsyn, V.S., Karaseva, E.V., and Ivanov, A.L., Electrochemistry of a Lithium Electrode in Lithium Polysulfide Solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 564.] <https://doi.org/110.1134/S1023193508050091>
20. Kuzmina, E., Karaseva, E., Ivanov, A., and Kolosnitsyn, V., On the Factors Affecting Aging and Self-Discharge of Lithium–Sulfur Cells. Effect of Positive Electrode Composition, *Energy Technol.*, 2019, article no. 1900134. <https://doi.org/110.1002/ente.201900134>
21. Rauch, R.D., Abraham, K.M., Pearson, G.F., Surprenant, J.K., and Brummer, S.B., A Lithium/Dis-solved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, no. 4, p. 523. <https://doi.org/110.1149/1.2129079>