

УДК 546.34:546.34»546.22.4:544.653

ВЛИЯНИЕ ПОЛИСУЛЬФИДОВ ЛИТИЯ НА ЦИКЛИРОВАНИЕ ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В 1М LiClO₄ В СУЛЬФОЛАНЕ

В. С. Колосницын, А. Л. Иванов, Е. В. Карасева, Е. В. Кузьмина, С. Э. Мочалов

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Россия

E-mail: karaseva@anrb.ru

Поступила в редакцию 25.07.13 г.

Изучено влияние полисульфидов лития на некоторые закономерности циклического катодного осаждения — анодного растворения металлического лития на инертном электроде из нержавеющей стали и металлическом литиевом электроде в сульфолане. Показано, что введение полисульфидов лития в сульфолановые растворы приводит к существенному увеличению длительности (в 2 и более раза) и эффективности циклирования металлического литиевого электрода и лития на электроде из нержавеющей стали, а также к снижению скорости коррозии катодных осадков лития. Позитивное влияние полисульфидов лития на электрохимическое поведение литиевого электрода объяснено образованием в присутствии полисульфидов лития на поверхности металлического лития «сульфидной» межфазной поверхностной плёнки, обладающей более высокой литий-ионной проводимостью и лучшими защитными свойствами по сравнению с поверхностными плёнками, формирующимися на литии в присутствии LiClO₄.

Ключевые слова: литиевый электрод, циклирование, полисульфиды лития, катодные осадки лития.

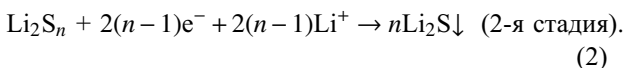
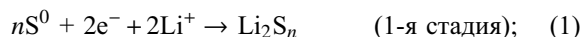
The effect of lithium polysulphides on the cyclic deposition/and dissolution of lithium metal on an inert stainless steel electrode and on a lithium metal electrode in sulfolane solutions has been studied. It has been shown that the addition of lithium polysulphides to sulfolane solutions leads to a significant increase in the cycle life (2 or more times) and cycling efficiency of a lithium metal electrode and a lithium metal on inert stainless steel electrode. It also results in the reduction of the corrosion rate of the lithium cathodic deposits. The positive influence of lithium polysulphides on the electrochemical behaviour of the lithium electrode is explained by the formation, in the presence of lithium polysulphides, of a «sulphide» surface film, which has a higher lithium-ion conductivity and better protection properties in comparison to the surface film formed on the lithium in the presence of LiClO₄.

Key words: lithium electrode, cycling performance, lithium polysulphides, lithium cathodic deposits.

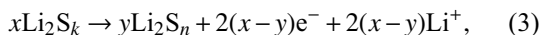
ВВЕДЕНИЕ

Влияние полисульфидов лития (Li₂S_n) на электрохимическое поведение литиевого электрода вызывает большой интерес в связи с разработкой батарей с высокой плотностью энергии на основе электрохимической системы литий—сера. Особенностью литий-серных батарей является то, что при их разряде (уравнения (1) и (2)) и заряде (уравнения (3)–(5)) образуются хорошо растворимые в электролитах промежуточные соединения — полисульфиды лития [1–6].

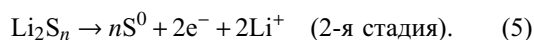
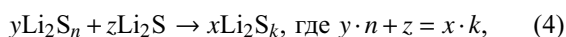
Разряд:



Заряд:



где $x \cdot k = y \cdot n$ (1-я стадия);

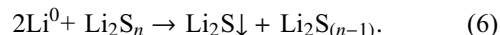


В уравнениях (3) и (4) коэффициент k является переменной, величина которой зависит от степени

заряда литий-серной батареи. В полностью разряженной батарее $k = 2$. По мере заряда батареи величина коэффициента k приближается к величине коэффициента n .

В процессе циклирования литий-серных батарей полисульфиды лития перемещаются к поверхности литиевого электрода и вступают во взаимодействие с металлическим литием, по отношению к которому обладают высокой реакционной способностью.

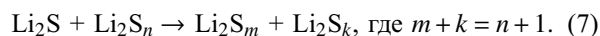
При взаимодействии полисульфидов лития с металлическим литием образуются сульфид лития и полисульфиды лития с меньшей длиной полисульфидной цепи, чем исходные полисульфиды лития (уравнение (6)):



Сульфид лития нерастворим в электролитных системах на основе апротонных диполярных растворителей и поэтому осаждается на поверхности лития, образуя поверхностную плёнку (solid-electrolyte interface, SEI).

Сульфид лития способен к взаимодействию с длинноцепными полисульфидами лития (уравнение (7)) с образованием растворимых в электролите

полисульфидов лития с меньшей длиной полисульфидной цепи:



Низко- и среднецепные полисульфиды лития могут образовывать плохо растворимые сольватные комплексы, которые также будут осаждаться на поверхности металлического лития.

Таким образом, в электролитных системах, содержащих полисульфиды лития, на поверхности литиевого электрода всегда существует плёнка, включающая сульфид лития и сольватные комплексы полисульфидов лития, находящаяся в динамическом равновесии с раствором полисульфидов лития в электролите.

Известно, что закономерности электрохимического поведения литиевого электрода, в том числе и способность к длительному циклированию, определяются свойствами поверхностной плёнки [7]. Присутствие сульфида лития и сольватных полисульфидных комплексов в составе поверхностной плёнки должно оказывать влияние на электрохимическое поведение литиевого электрода.

Целью настоящей работы была оценка влияния полисульфидов лития, растворённых в электролитной системе, на основные закономерности электрохимического поведения литиевого электрода.

Для более чёткого выявления влияния полисульфидов лития на циклирование литиевого электрода были изучены основные закономерности катодного осаждения и анодного растворения лития на «инертном» электроде, изготовленном из нержавеющей стали, и металлическом литиевом электроде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение циклируемости литиевого электрода проводили в герметичных ячейках, изготовленных из нержавеющей стали, с плоскопараллельными дисковыми электродами. Было изучено циклирование литиевого электрода в двух типах ячеек:

1-й тип: SS | сепаратор + электролит | Li,

2-й тип: Li | сепаратор + электролит | Li.

Рабочие электроды ($d = 2.85$ см, $S = 6.38$ см²) были изготовлены из полированной нержавеющей стали (SS) или литиевой фольги толщиной 78 мкм (98+wt.%, FMC Corp., USA). Вспомогательные электроды и электроды сравнения также изготавливали из литиевой фольги толщиной 78 мкм (98+wt.%, FMC Corp., USA).

В качестве сепаратора использовали комбинацию из двух слоёв сепарационного материала Celgard®3501 толщиной 25 мкм и четырёх сло-

ёв нетканого полипропилена, размещённых между сепараторами Celgard®3501 ($d = 2.85$ см, $S = 6.38$ см²). Электролитами служили растворы 1М LiClO₄ в сульфолане, 0.4М Li₂S₆ в сульфолане и 0.4М Li₂S₆ в 1М LiClO₄ сульфолане.

Растворы полисульфидов лития готовили прямым взаимодействием заданных количеств сульфида лития (Li₂S, 98%, Aldrich) и серы (S, sublimed, 99.5%, Acros) в сульфолане или 1М растворе LiClO₄ в сульфолане.

Для определения состава растворов полисульфидов лития устанавливали концентрацию сульфидной (S²⁻) и нейтральной (S⁰) серы. Концентрацию сульфидной серы устанавливали методом обратного кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией конечной точки [8], а также методом окислительно-восстановительного титрования. Содержание общей серы определяли методом осадительного титрования с потенциометрической индикацией конечной точки водными растворами нитрата свинца (Pb(NO₃)₂) в среде аскорбиновой кислоты [9].

Состав продуктов на поверхности рабочих электродов устанавливали методами прямого и обратного кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией, окислительно-восстановительного титрования и осадительного титрования водными растворами нитрата свинца в среде аскорбиновой кислоты с потенциометрической индикацией конечной точки титрования.

Все операции по изготовлению литиевых электродов, подготовке электролитов и сборке ячеек проводили в перчаточном боксе в атмосфере осушенного воздуха.

Гальваностатическую поляризацию ячеек осуществляли с помощью батарейных тестеров ВТ 4-1000 [10] и ВТ 2-100 [11]. Диапазон потенциалов катодной и анодной поляризации ограничивали значениями ± 500 мВ, плотность тока была 0.2 мА/см², количество электричества — 0.5 мА·ч/см². Циклирование ячеек прекращали при достижении величины перенапряжения катодного процесса $\eta \geq 500$ мВ.

Эффективность циклирования лития на электроде из нержавеющей стали (ЭЦ_{ss}) для каждого цикла рассчитывали по уравнению (8):

$$\text{ЭЦ}_{ss} = (Q_a/Q_k) \cdot 100\%, \quad (8)$$

где Q_a — количество электричества в анодном процессе, м·Ач/см²; Q_k — количество электричества в катодном процессе, м·Ач/см².

Для оценки изменения перенапряжений электродных процессов при циклировании лития рассчитывали средние значения перенапряжений для каж-

дого катодного (η_k , В) и анодного (η_a , В) циклов по уравнениям (9)–(10) [12]:

$$\eta_k = (E_{k1} + E_{k2} + \dots + E_{kx})/x, \quad (9)$$

$$\eta_a = (E_{a1} + E_{a2} + \dots + E_{ax})/x, \quad (10)$$

где

$E_{k1}, E_{k2}, \dots, E_{kx}$ — измеренные значения потенциала (vs. Li^+/Li) при катодной гальваностатической поляризации рабочего электрода через равные промежутки времени, В;

$E_{a1}, E_{a2}, \dots, E_{ax}$ — измеренные значения потенциала (vs. Li^+/Li) при анодной гальваностатической поляризации рабочего электрода через равные промежутки времени, В; x — количество экспериментальных точек.

Коррозионное поведение катодных осадков лития исследовали с помощью метода хронопотенциометрии [13]. Катодные осадки лития получали на электродах из нержавеющей стали с полированной поверхностью при плотности тока $i_k = 0.2 \text{ мА/см}^2$ (количество электричества было равным $1.0 \text{ мА}\cdot\text{ч/см}^2$). После катодного осаждения лития цепь размыкали и регистрировали изменение потенциала рабочего электрода во времени относительно литиевого электрода сравнения (мВ, vs. Li^+/Li). Время дезактивации катодного осадка лития, полученного на нержавеющей стали, определяли по точке перегиба на хронопотенциометрической кривой [14].

Для оценки воспроизводимости результатов исследований проводили 2–4 параллельных опыта.

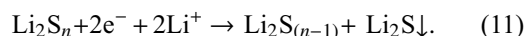
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние полисульфидов лития на циклирование лития на нержавеющей стали

Присутствие полисульфидов лития в электролитных системах оказывает существенное влияние на форму хронопотенциограмм катодного осаждения лития на электроды из нержавеющей стали (рис. 1).

Так, в растворе перхлората лития в сульфолане при первой катодной поляризации рабочего электрода происходит быстрое снижение его потенциала от 1.5 до 0 В, и затем начинается катодное осаждение лития. Первоначально перенапряжение катодного осаждения лития увеличивается, а затем снижается и стабилизируется. Такая форма поляризационных кривых характерна для катодного осаждения различных металлов на инородные подложки и вызвана возникновением фазового перенапряжения [15].

В присутствии полисульфидов лития наблюдается совершенно иная картина — при катодной поляризации на начальном участке хронопотенциограммы в диапазоне потенциалов 1.9–1.8 В появляется площадка. Мы полагаем, что появление этой площадки связано с восстановлением полисульфидов лития и образованием короткоцепных полисульфидов лития и сульфида лития (уравнение (11)):



Следует отметить, что на хронопотенциограмме отсутствуют какие-либо экстремумы, свидетельствующие о возникновении фазового перенапряжения при катодном осаждении металлического лития.

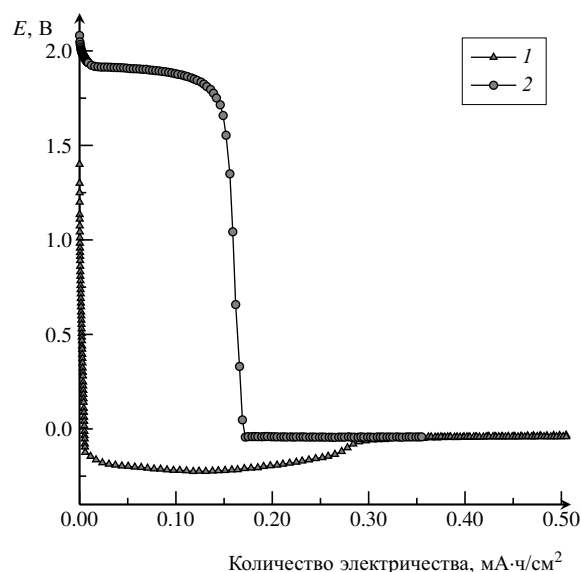


Рис. 1. Потенциограммы катодного осаждения лития на электроды из нержавеющей стали в сульфолановых растворах различных литиевых солей (1-й цикл): 1 — $0.4\text{M Li}_2\text{S}_6$ в сульфолане; 2 — 1M LiClO_4 в сульфолане. Плотность катодного тока 0.2 мА/см^2 ; количество электричества $0.5 \text{ мА}\cdot\text{ч/см}^2$, $t = +30^\circ\text{C}$

Присутствие полисульфидов лития в растворах LiClO_4 в сульфолане приводит к уменьшению перенапряжения электродных процессов и почти двукратному увеличению продолжительности циклирования (рис. 2). На первых 50–60 циклах перенапряжения электродных процессов не изменялись и составляли порядка $\approx 40 \text{ мВ}$ (рис. 2, б), что как минимум вдвое меньше перенапряжений, полученных в растворах LiClO_4 в сульфолане в отсутствие полисульфидов лития.

Эффективность циклирования лития в присутствии полисульфидов лития быстро увеличилась и стабилизировалась на уровне 70–75% (рис. 2, а). Суммарные значения количества электричества ($\sum Q_a$), полученные в анодном процессе в растворах перхлората лития в сульфолане, содержащих Li_2S_6 , в 2–3 раза превышают значения $\sum Q_a$, полученные в аналогичных растворах без полисульфидов лития.

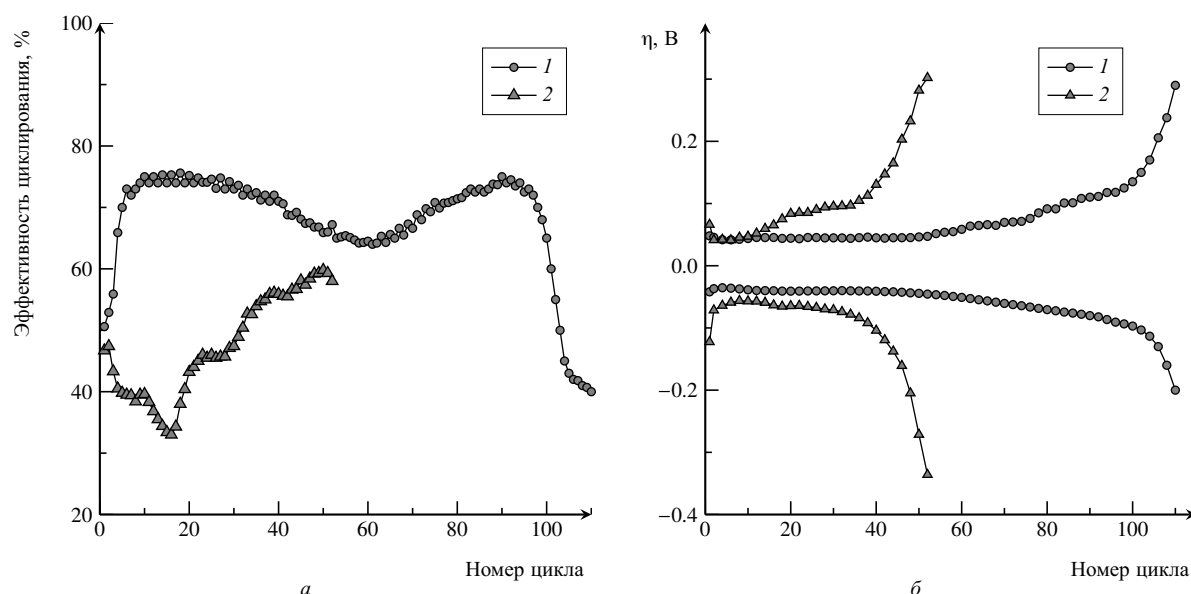


Рис. 2. Влияние полисульфидов лития на эффективность циклирования (а) и изменение перенапряжений электродных процессов (б) ячеек Li | электролит | SS в сульфолановых растворах: 1 – 0.4M Li₂S₆ в 1M LiClO₄ в сульфолане; 2 – 1M LiClO₄ в сульфолане. Плотность катодного и анодного тока 0.2 мА/см²; количество электричества 0.5 мА·ч/см², $t = +30^\circ\text{C}$

Как правило, катодные осадки лития на электродах из инертных металлов не обладают сплошностью и быстро корродируют в результате химического и электрохимического взаимодействия с наиболее активными компонентами электролитной системы [14, 16]. Хотя полисульфиды лития обладают высокой реакционной способностью по отношению к металлическому литию, их присутствие в электролите не только не увеличивает скорость коррозии катодных осадков лития, но, наоборот, приводит к их стабилизации (рис. 3).

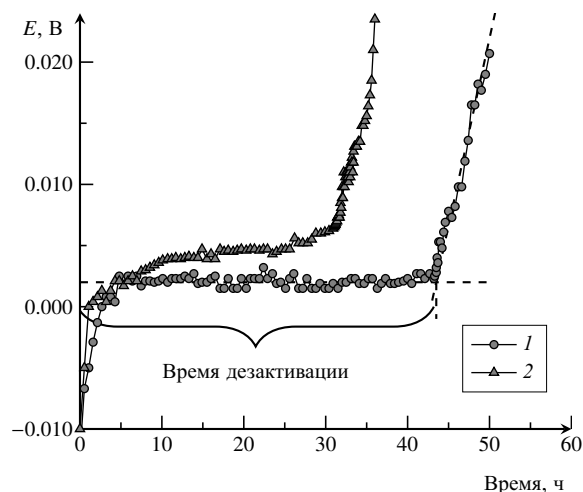


Рис. 3. Влияние литиевой соли на время дезактивации (растворения) катодных осадков лития на неполяризуемом стальном электроде в сульфолановых растворах: 1 – 0.4M Li₂S₆ в сульфолане; 2 – 1M LiClO₄ в сульфолане. Плотность катодного тока 0.2 мА/см²; количество электричества 1.0 мА·ч/см², $t = +30^\circ\text{C}$

Положительное влияние полисульфидов лития на циклирование лития на нержавеющей стали можно объяснить следующим образом. При катодной поляризации первоначально происходит восстановление полисульфидов лития, растворённых в электролите, приводящее к образованию короткоцепных полисульфидов лития и сульфида лития. Поскольку Li₂S плохо растворим в электролите, он осаждается на поверхности рабочего (в данном случае стального) электрода. Кроме того, на поверхности электрода, возможно, происходит осаждение плохо растворимых в электролите сольватов короткоцепных полисульфидов. Таким образом, в присутствии полисульфидов лития при катодной поляризации на поверхности рабочего электрода образуется «сульфидная» поверхностная плёнка сложного состава. Возможно, эта плёнка, помимо сульфида лития и сольватов низкомолекулярных полисульфидов лития, содержит и некоторое количество оксида лития, образующегося в результате восстановления сульфолана, а также других продуктов восстановления компонентов электролитной системы. Поверхностная «сульфидная» плёнка обладает высокой проводимостью по ионам лития и хорошими защитными свойствами. Поэтому присутствие «сульфидной» плёнки не препятствует протеканию электродных процессов [16, 17]. Более того, электродные процессы в электролитных растворах, содержащих Li₂S₆, протекают с большей эффективностью и меньшим перенапряжением по сравнению с раствором LiClO₄.

Для подтверждения этой гипотезы нами был изучен состав продуктов, образующихся на поверхности электрода из нержавеющей стали после длительного циклирования.

После окончания циклирования ячейку разбирали, и с поверхности рабочего электрода (электрода из нержавеющей стали) дистиллированной водой смывали образовавшиеся продукты. Полученный раствор анализировали на содержание сульфидной и общей серы. Предварительно нами было установлено, что в условиях анализа сера, входящая в состав молекул сульфолана, не определяется. Результаты анализов показали, что средний состав продуктов, присутствующих на поверхности электрода из нержавеющей стали, может быть описан формулой Li_2S_n , где $n \sim 1.5-2.5$. Низкие значения n указывают на то, что продукты на поверхности электродов включают сульфид лития и короткоцепные полисульфиды лития.

Наличие оксида лития в составе продуктов, присутствующих на поверхности рабочего электрода, подтверждается результатами их анализа методом прямого кислотно-основного титрования.

Влияние полисульфидов лития на циклирование металлического литиевого электрода

В апротонных электролитных системах на поверхности металлического литиевого электрода изначально присутствует «барьерная» межфазная плёнка (SEI) [18, 19]. Протекание тех или иных хи-

мических и электрохимических процессов на литиевом электроде полностью зависит от свойств SEI [20]. В одной и той же электролитной системе SEI, образованная на металлическом литиевом электроде, по составу и свойствам может отличаться от SEI, образующейся на свежесажённом литии при катодной поляризации электрода из инертного материала [21]. Поэтому циклирование металлического литиевого электрода существенно отличается от циклирования лития на электроде из нержавеющей стали.

В присутствии полисульфидов лития длительность циклирования металлического литиевого электрода существенно увеличивается, особенно при повышенной температуре (рис. 4). Вероятно, в электролитных системах, содержащих полисульфиды лития, в результате их взаимодействия с металлическим литием на поверхности литиевого электрода образуется межфазная «сульфидная» плёнка с хорошими защитными свойствами и высокой ионной проводимостью, которая сохраняется в процессе длительного циклирования. Эта плёнка ингибирует реакции металлического Li с компонентами электролитного раствора и, в частности, с молекулами сульфолана.

Основным фактором, ограничивающим длительность циклирования литиевого электрода, является скорость разложения растворителя и анионов фоновых солей в результате их восстановления свежесозданным металлическим литием

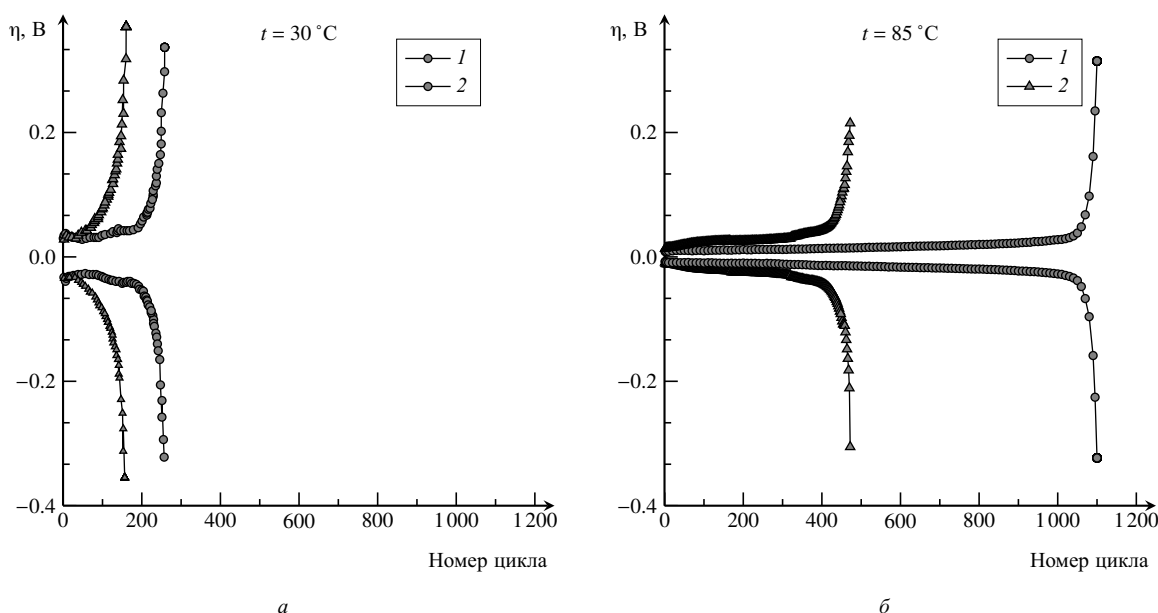


Рис. 4. Влияние полисульфидов лития на длительность циклирования ячеек Li | электролит | Li в сульфолановых растворах при различных температурах: 1 – 0.4M Li_2S_6 в 1M $LiClO_4$ в сульфолане; 2 – 1M $LiClO_4$ в сульфолане. Плотность катодного и анодного тока 0.2 мА/см²; количество электричества 0.5 мА·ч/см²

[22]. В присутствии полисульфидов лития поверхность катодно-осаждённого металлического лития быстро пассивируется сульфидом лития (уравнение (6)), в результате этого скорость взаимодействия металлического лития с компонентами электролитной системы (растворителем и анионами литиевых солей) снижается. Именно этим может быть объяснена более высокая длительность циклирования литиевого электрода в присутствии полисульфидов лития.

Увеличение температуры приводит к увеличению скорости взаимодействия металлического лития с полисульфидами лития, присутствующими в электролите. Поэтому увеличение температуры приводит к возрастанию длительности циклирования литиевого электрода.

Для установления состава поверхностной плёнки на литиевом электроде после длительного циклирования ячейки разбирали и с поверхности литиевого электрода с помощью ватного тампона осторожно снимали продукты, присутствующие на его поверхности, и подвергали их химическому анализу. Анализ показал, что состав этих продуктов, как и в случае с SS, может быть описан формулой Li₂S_n ($n \sim 1.5-2.0$).

Необходимо также отметить, что в процессе циклирования симметричной ячейки Li | электролит | Li с электролитами, содержащими полисульфиды лития, происходит постепенное восстановление Li₂S_n (уравнение (6)). В итоге полисульфиды лития, изначально присутствующие в электролите, практически полностью расходуются, что приводит к уменьшению длительности циклирования такой ячейки.

В литий-серных ячейках при заряде происходит регенерация полисульфидов лития в результате окисления короткоцепных и среднецепных полисульфидов лития до длинноцепных полисульфидов лития и серы (уравнения (3)–(5)). Поэтому следует ожидать, что длительность циклирования литиевого электрода в литий-серных ячейках будет значительно выше, чем в полужайках Li | электролит | Li.

ВЫВОДЫ

Продемонстрировано влияние полисульфидов лития в сульфолановых растворах на циклирование литиевого электрода. Установлено, что введение 0.4М Li₂S₆ в сульфолановые растворы увеличивает эффективность циклирования, длительность циклирования лития на нержавеющей стали и время дезактивации катодных осадков лития. В присутствии полисульфидов лития также увеличивается длительность циклирования металлического литиевого элект-

рода, особенно при высокой температуре (+85 °С). Полагаем, что положительное влияние полисульфидов лития на электрохимическое поведение литиевого электрода обусловлено формированием «сульфидной» межфазной плёнки, обладающей более высокой литий-ионной проводимостью и лучшими защитными свойствами по сравнению с аналогичной плёнкой, образующейся в присутствии LiClO₄.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rauh R. D., Abraham K. M., Pearson G. F., Surprenant J. K., Brummer S. B. // J. Electrochem. Soc. 1979. Vol. 126. P. 523–527.
2. Yamin H., Peled E. // J. Power Sources. 1983. Vol. 9. P. 281–287.
3. Yamin H., Gorenshtein A., Penciner J., Sternberg Y., Peled E. // J. Electrochem. Soc. 1988. Vol. 135. P. 1045–1048.
4. Колосницын В. С., Карасева Е. В. // Электрохимия. 2008. Т. 44, № 5. С. 548–552.
5. Li Y., Zhan H., Liu S., Huang K., Zhou Yu. // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 2945–2949.
6. Robert D., Rezan D.-C., Mathieu M., Tarascon Jean-Marie // Electrochem. Commun. 2011. Vol. 13. P. 117–120.
7. Peled E. // J. Power Sources. 1983. Vol. 9. P. 253–266.
8. Колосницын В. С., Кузьмина Е. В., Шеина Л. В., Карасева Е. В., Яковлева А. А. // Изв. вузов Сер. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55, № 3. С. 22–26.
9. Колосницын В. С., Кузьмина Е. В., Шеина Л. В., Карасева Е. В., Яковлева А. А. // Башкир. хим. журн. 2013. Т. 20, № 1. С. 143–148.
10. Мочалов С. Э., Колосницын В. С. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах : сб. материалов VIII Междунар. конф. Екатеринбург : Изд. дом «Земра», 2004. С. 180–181.
11. Мочалов С. Э., Антупин А. В., Колосницын В. С. // Научное приборостроение. 2009. Т. 19, № 3. С. 88–92.
12. Masashi I., Shin-ichi M., Masayuki M. // J. Electroanal. Chem. 1999. Vol. 473. P. 279–284.
13. Пат. 2148813 РФ, МКИ. G01N17/00, G01N17/02. Способ определения защитных свойств полимерных покрытий / Колосницын В. С., Черкасов Н. М., Гладких И. Ф., Субаев И. У., Деменева А. А. № 99106716/28; заявл. 26.03.1999; опубл. 10.05.2000.
14. Колосницын В. С., Карасева Е. В., Иванов А. Л. // Электрохимия. 2008. Т. 44, № 5. С. 609–614.
15. Vincent C. A., Scrosati B. Modern Batteries. An introduction to electrochemical power sources. 2nd ed. Oxford : Butterworth-Heinemann, 1997. 351 p.
16. Wagner M. W., Liebenow C., Besenhard J. O. // J. Power Sources. 1997. Vol. 68. P. 328–332.
17. Besenhard J. O., Wagner M. W., Winter M., Jannakoudakis A. D., Jannakoudakis P. D., Theodoridou E. // J. Power Sources. 1993. Vol. 44, № 1–3. P. 413–420.
18. Peled E. // J. Electrochem. Soc. 1979. Vol. 126, № 12. P. 2047–2051.
19. Aurbach D., Gofer Y., Langzam J. // J. Electrochem. Soc. 1989. Vol. 136, № 11. P. 3198–3205.
20. Kedrinsky I. A., Murygin I. V., Dmitrenko V. E., Abolin O. E., Sukhova G. I., Grudyanov I. I. // J. Power Sources. 1988. Vol. 22, № 2. P. 99–114.
21. Howlett P. C., Brack N., Hollenkamp A. F., Forsyth M., MacFarlane D. R. // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153, № 3. P. A595–A606.
22. Иванов А. Л. Электрохимия литиевого электрода в электролитных системах, содержащих полисульфиды лития : дис. ... канд. хим. наук / ИОХ УНЦ РАН. Уфа, 2011.