

УДК 541.135:546.34

**КАТОДНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЛИТИЯ НА НЕРЖАВЕЮЩУЮ СТАЛЬ
ИЗ СУЛЬФОЛАНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ****В. С. Колосницын, А. Л. Иванов, Е. В. Карасева***Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, г. Уфа, Россия*

Поступила в редакцию 22.12.08 г.

Изучено влияние природы фоновой соли на характеристики циклического катодного осаждения и анодного растворения лития (в дальнейшем циклирования) на электроде из нержавеющей стали в электролитах на основе сульфолана. Показано, что перенапряжения катодного и анодного процессов уменьшаются в ряду $\text{LiBF}_4 > \text{LiCF}_3\text{SO}_3 > \text{LiClO}_4 > \text{Li}_2\text{S}_n$. Наибольшая кулоновская эффективность и длительность циклирования лития достигаются при использовании в качестве фоновой соли полисульфидов лития.

The effect of different lithium salts on the lithium behavior — cyclic cathode deposition and anodic dissolution — (cycling life) on stainless steel in sulfolane electrolytes is studied. It is shown that the overvoltage of electrode processes decreases in series $\text{LiBF}_4 > \text{LiCF}_3\text{SO}_3 > \text{LiClO}_4 > \text{Li}_2\text{S}_n$. Maximum coulomb efficiency and cycling life of lithium are obtained in lithium polysulfides electrolyte solution.

ВВЕДЕНИЕ

Металлический литий обладает самой высокой удельной теоретической емкостью — 3680 мА·ч/г и представляет большой интерес для использования в качестве отрицательного электрода в энергоёмких аккумуляторах. Основной проблемой использования лития в перезаряжаемых литиевых источниках тока является его неудовлетворительная циклируемость.

Одна из причин низкой эффективности циклирования лития (ЭЦ) — образование дендритов при его катодном осаждении. При анодном растворении часть дендритного лития теряет электронный контакт с электродом и исключается из электрохимической системы. Другой причиной низкой эффективности циклирования лития может быть разложение электролита в результате химических реакций свежесозданного металлического лития с компонентами электролитной системы [1–3].

При контакте с электролитным раствором в результате коррозии на литиевом электроде образуется межфазная поверхностная пленка (ПП) (solid electrolyte interface — SEI) [4], свойства которой определяются природой растворителей, фоновых солей и примесей, присутствующих в электролитах. Высококачественные катодные осадки лития образуются лишь в тех случаях, когда пленка межфазного электролита обладает высокой ионной проводимостью и хорошими барьерными свойствами.

ЭЦ и качество осадков металлического лития зависят от многих факторов: режимов поляризации, материала электрода, на который осуществляется катодное осаждение лития, свойств поверхностной

пленки, химической активности компонентов электролитной системы по отношению к металлическому литию.

В процессе циклирования толщина поверхностной пленки на литиевом электроде неизбежно увеличивается, что вызывает возрастание перенапряжения электродных процессов и ухудшение качества катодных осадков лития. Поэтому для достижения длительного циклирования желательна авторегенерация поверхностной пленки на литиевом электроде, т. е. её постоянное обновление с сохранением свойств.

В предыдущих работах нами было показано благоприятное влияние полисульфидов лития на эффективность катодного осаждения лития на нержавеющую сталь [5–6]. Позитивное влияние полисульфидов лития мы связываем с образованием на поверхности электрода авторегенерирующейся ПП, обладающей низким межфазным сопротивлением и высокими защитными свойствами, в состав которой предположительно входят сульфид и/или полисульфиды лития.

Поскольку металлический литий является сильным восстановителем, следует ожидать, что наибольшее влияние на свойства катодных осадков лития будут оказывать окислительные свойства компонентов электролитных систем и свойства продуктов окисления лития. В качестве окислителей могут выступать как растворители, так и комплексные анионы фоновых солей. Особый интерес вызывает влияние химических свойств анионов на закономерности катодного осаждения лития.

Целью данной работы являлось исследование влияния природы аниона фоновой соли на эф-

фективность циклирования лития на электроде из нержавеющей стали.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методики подготовки и проведения экспериментов аналогичны описанным в работе [7].

Циклирование лития проводили в ячейках, изготовленных из нержавеющей стали, с плоскопараллельными электродами. Межэлектродное расстояние определялось толщиной сепаратора. В качестве сепаратора применяли комбинацию микропористого полипропилена Celgard 3501 (толщина 20 мкм, пористость 55%) со стороны рабочего электрода и нетканого полипропилена (толщина 160 мкм, пористость 75%).

В качестве электролитов использовали растворы литиевых солей — LiBF_4 (1 моль/л), $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ (1 моль/л), LiClO_4 (1 моль/л) и Li_2S_6 (0,4 моль/л) — в сульфолане. Содержание воды в электролитах не превышало 0.01%. Во всех экспериментах объем электролита в ячейках был одинаков и составлял 0.02 мл/см².

Циклирование ячеек проводили при температуре +30°C в гальваностатическом режиме с помощью батарейного тестера ВТ4-1000 [8]. Плотности токов катодного осаждения и анодного растворения лития были равны и составляли $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$. Количество электричества, пропускаемое через электрод при катодной поляризации (Q_k), во всех экспериментах было равным и составляло 0.5 мА·ч/см² (1.8 К/см²). Диапазон потенциалов катодной и анодной поляризации ограничивали $\pm 500 \text{ mV}$. Цик-

лирование прекращали при достижении величины перенапряжения катодного процесса $\eta \geq 500 \text{ mV}$ или при ЭЦ < 20%. Для оценки воспроизводимости результатов проводили 2–4 параллельных опыта. Разброс результатов не превышал $\pm 10\%$.

Эффективность циклирования лития для каждого цикла рассчитывали по уравнению (1):

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

где Q_a и Q_k — количество электричества, прошедшее через электрод в анодном и катодном процессах соответственно. За значение средней эффективности циклирования лития ($\overline{\text{ЭЦ}}$) принимали среднее арифметическое всех полученных значений ЭЦ на каждом из циклов.

Для оценки изменения перенапряжения процессов катодного осаждения и анодного растворения лития при циклировании брали значения перенапряжений (η , В) на середине поляризационных кривых каждого цикла.

После завершения электрохимических экспериментов все экспериментальные ячейки были разобраны и продефектированы. При дефектации ячеек был проведен качественный анализ продуктов, образованных на поверхности электрода из нержавеющей стали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны изменения величин ЭЦ лития (рис. 1, а) и перенапряжения процессов

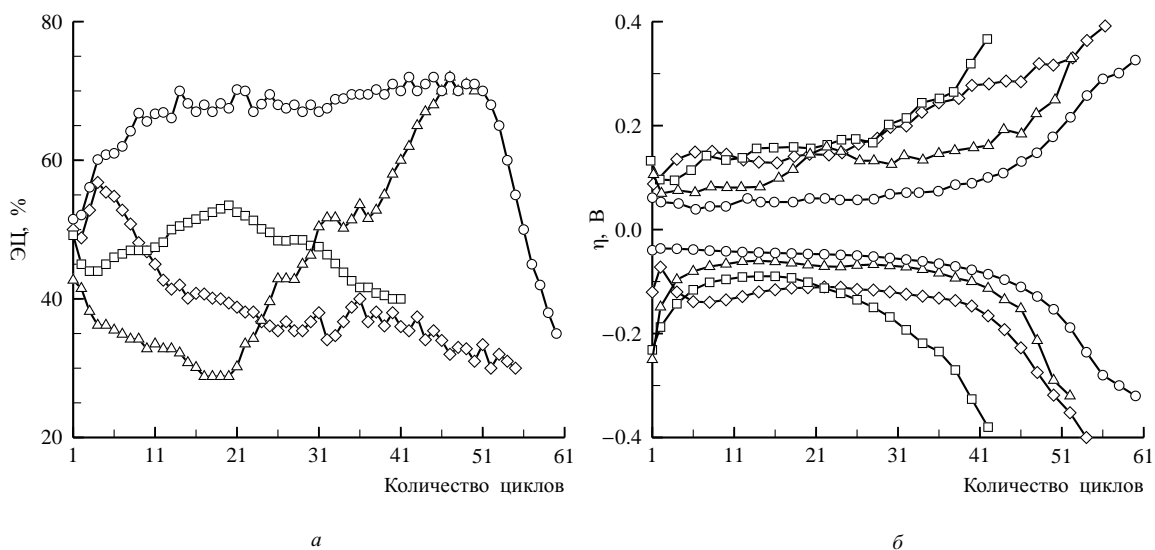


Рис. 1. Влияние природы аниона фоновой соли на эффективность циклирования (а) и изменение перенапряжения (η) процессов катодного осаждения и анодного растворения лития при циклировании (б). i : 0.2 мА/см²; $Q_k = 0.5 \text{ mA}\cdot\text{ч/см}^2$; T : +30 °С: -◇- — 1М LiBF_4 ; -□- 1М LiCF_3SO_3 ; -△- 1М LiClO_4 ; -○- 0.4М Li_2S_6

катодного осаждения и анодного растворения лития при циклировании (рис. 1, б) на фоне различных солей. Видно, что формы зависимостей величин перенапряжения от количества циклов для всех солей схожи. Первоначально по мере циклирования величины перенапряжений изменяются незначительно. Но после прохождения некоторого количества электричества они практически экспоненциально увеличиваются в результате быстрого увеличения сопротивления поверхностной пленки, образующейся на рабочем электроде в процессе циклирования. Наблюдаемую форму зависимостей величин перенапряжений от количества прошедшего через электрод электричества можно объяснить тем, что между эффективностью циклирования и сопротивлением поверхностной пленки существует положительная обратная связь. Возникновение положительной обратной связи обусловлено ухудшением качества катодного осадка лития по мере разрастания поверхностной пленки на рабочем электроде.

Параметры процессов циклирования лития на электроде из нержавеющей стали суммированы в таблице.

Количество циклов, ЭЦ и ΣQ_a , полученные при циклировании лития на электроде из нержавеющей стали

Фоновая соль	C, моль/л	Кол-во циклов	ЭЦ, %	ΣQ_a , мА·ч/см ²
LiBF ₄	1.0	55	40	11
CF ₃ SO ₃ Li		40	45	9
LiClO ₄		50	45	12
Li ₂ S ₆	0.4	60	65	20

Из полученных результатов следует, что наибольшие эффективность и длительность циклирования лития достигаются при использовании в качестве фоновой соли полисульфидов лития. Величины поляризационных сопротивлений как катодных, так и анодных процессов на начальных этапах циклирования уменьшались в ряду LiBF₄ > LiCF₃SO₃ > LiClO₄ > Li₂S₆. Кривые изменения перенапряжения катодных и анодных процессов в процессе циклирования в растворе полисульфидов лития симметричны, в то время как на фоне остальных солей подобная симметрия отсутствует. Следует отметить, что суммарное количество электричества, полученное в анодных циклах (ΣQ_a) в электролите, содержащем полисульфиды лития, почти вдвое превышает значения, полученные на фоне других солей (рис. 2).

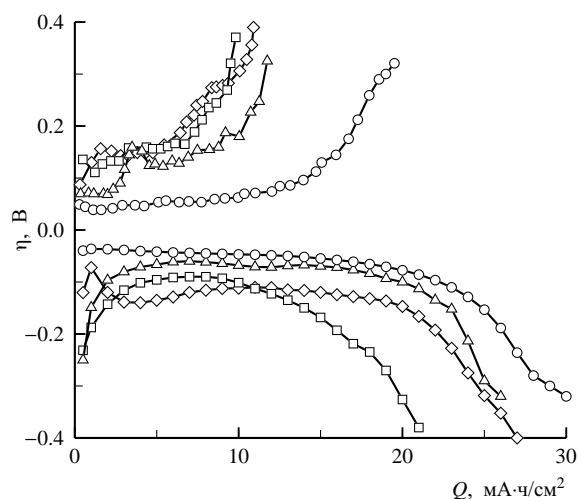


Рис. 2. Влияние природы аниона фоновой соли на изменение перенапряжения (η) процессов катодного осаждения и анодного растворения лития по мере увеличения количества электричества, прошедшего через электрод i : 0.2 мА/см²; Q_k = 0.5 мА·ч/см²; T : +30 °С: -◇- 1М LiBF₄; -□- 1М LiCF₃SO₃; -△- 1М LiClO₄; -○- 0.4М Li₂S₆

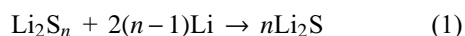
Совместное рассмотрение зависимостей изменения эффективности циклирования (см. рис. 1, а) и величин перенапряжений анодных процессов от количества циклов (см. рис. 1, б) показывает совпадение положения экстремальных точек на этих кривых. Данный факт подтверждает то, что эффективность циклирования лития в значительной степени определяется свойствами поверхностной пленки на электроде. Чем выше защитные свойства поверхностной пленки, тем выше эффективность циклирования и перенапряжение процесса анодного растворения.

Вне зависимости от природы фоновой соли на первом цикле эффективность катодного осаждения лития невелика и лежит в диапазоне 40–50% (рис. 1, а). При дальнейшем циклировании форма кривых эффективности катодного осаждения лития определяется природой фоновых солей.

Эффективности циклирования и величины перенапряжения определяются свойствами поверхностной пленки на рабочем электроде — её удельной ионной проводимостью, толщиной и площадью. В свою очередь, свойства поверхностной пленки во многом определяются природой аниона фоновой соли.

В случае полисульфидов лития эффективность циклирования первоначально монотонно возрастает, а затем практически стабилизируется. Однако после 50-го цикла эффективность катодного осаждения лития начинает резко снижаться, а перенапряжение — увеличиваться. Как показывают расчеты, резкое снижение эффективности катодного осаждения лития после прохождения определенного количества электричества через электрод может быть

объяснено полным расходом полисульфидов лития в результате их взаимодействия с дендритным литием по реакции 1:



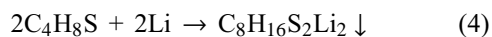
Эффективность циклирования на первых циклах также несколько возрастает и в случае LiCF_3SO_3 , но после 20-го цикла она начинает медленно снижаться.

На фоне LiBF_4 эффективность циклирования увеличивается лишь на нескольких первых циклах, а затем снижается.

В растворе перхлората лития первоначально эффективность циклирования плавно снижается, а затем начинает резко возрастать.

Совокупность полученных экспериментальных данных указывает на то, что природа аниона фоновой соли оказывает весьма существенное влияние на эффективность катодного осаждения лития.

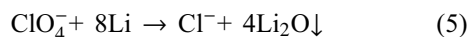
Поверхностная пленка на рабочем электроде образуется из нерастворимых продуктов восстановительной деструкции компонентов электролитной системы — растворителя и анионов фоновых солей. В данной работе в качестве растворителя используется сульфолан. Его восстановительная деструкция осуществляется по следующей схеме [9]:



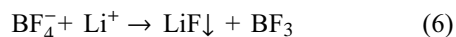
Таким образом, нерастворимыми продуктами восстановительной деструкции сульфолана являются оксид и меркапид лития.

Восстановительная деструкция анионов, вероятнее всего, осуществляется по следующим схемам:

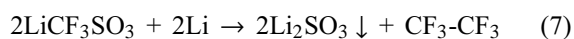
Перхлоратный анион



Тетрафторборатный анион

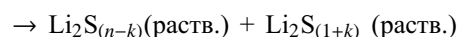
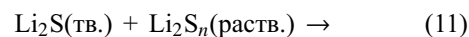


Трифторметансульфонатный анион



Таким образом, в состав поверхностных пленок на рабочем электроде могут входить Li_2O , LiF , Li_2SO_3 , Li_2S , $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{S}_2\text{Li}_2$ и углерод.

Состав поверхностной пленки будет определяться соотношениями скоростей восстановительной деструкции растворителя и фоновой соли. Судя по полученным экспериментальным результатам, наиболее реакционноспособными являются полисульфиды лития. Они быстро взаимодействуют с поверхностью свежесажденного лития (реакция 1). Образовавшийся сульфид лития пассивирует поверхность электрода и практически полностью предотвращает взаимодействие металлического лития с растворителем (сульфоланом). Так как сульфид лития способен к взаимодействию с длинноцепными полисульфидами лития, поверхностная пленка на литии постоянно регенерируется (реакция 11) [7]:



В растворе полисульфидов лития образующаяся ПП ингибирует, но полностью не исключает взаимодействие свежесажденного лития с сульфоланом. Поэтому поверхностная пленка на литии в растворах Li_2S_n состоит из сульфида лития с включением некоторого количества и оксида лития. По мере циклирования происходит снижение степени полисульфидности (длины полисульфидной цепи) полисульфидов лития, присутствующих в электролите, в результате чего скорость саморегенерации поверхностной пленки на литии снижается. Это приводит к увеличению относительной скорости взаимодействия свежесажденного лития с растворителем и изменению состава поверхностной пленки. По мере циклирования доля оксида лития в поверхностной пленке возрастает, а её защитные свойства снижаются.

В растворах перхлората лития поверхностная пленка, вероятнее всего, состоит из оксида лития. Защитные свойства такой пленки невелики, и поэтому в процессе циклирования ЭЦ лития снижается. Однако после достижения оксидной пленкой некоторой толщины происходит увеличение её защитных свойств, что проявляется в увеличении эффективности циклирования лития.

В растворах литиевых солей со фторсодержащими анионами (CF_3SO_3^- и BF_4^-) первичная поверхностная пленка, образующаяся на литии, обладает лучшими защитными свойствами по сравнению с пленкой, образующейся в растворах перхлората лития. Вероятнее всего, она состоит из смеси фторидов и оксидов лития (в случае CF_3SO_3^- поверхностная пленка может включать и сульфид лития). По мере циклирования толщина пленки увеличивается, а её состав изменяется. В результате восстановления растворителя она обогащается

оксидами лития, поэтому её защитные свойства снижаются и ЭЦ лития уменьшается.

После циклирования во всех электролитах, за исключением электролитов, содержащих Li_2S_6 , на поверхности рабочего электрода из нержавеющей стали образуется осадок серого цвета толщиной 300–450 мкм. В растворе полисульфидов лития поверхность стального электрода была равномерно покрыта слоем продуктов серого цвета с зеленоватым оттенком толщиной 150–250 мкм. Качественный анализ показал, что поверхностные пленки на электродах из нержавеющей стали представляли собой смесь мелкодисперсного металлического лития с продуктами разложения электролитных растворов.

Таким образом, проведенные нами эксперименты подтвердили, что природа анионов фоновой соли и, в частности, их окислительно-восстановительные свойства и состав оказывают весьма существенное влияние на эффективность и длительность циклирования литиевого электрода. Высокую эффективность и длительность циклирования литиевого электрода способны обеспечивать полисульфиды лития.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of battery materials / Ed. J.O. Besenhard. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1999. P. 339–357.
2. Lithium-ion batteries: Solid-electrolyte interphase / Eds. Perla B. Baluena, Yixuan Wang. London; New Jersey: Imperial College Press, 2004. P. 1–69.
3. Kang Xu. // Chemical Reviews. 2004. Vol. 104. P. 4303–4417.
4. Peled E., Gabano J.P. Lithium batteries. Academic Press, London, 1983. P. 43–72.
5. Колосницын В. С., Карасева Е. В., Шакирова Н. В. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Сб. материалов VI Междунар. конф. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2005. С. 446–448.
6. Колосницын В. С., Иванов А. Л., Карасева Е. В. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Сб. материалов IX Междунар. конф. Уфа: Реактив, 2006. С. 16–22.
7. Колосницын В. С., Карасева Е. В., Иванов А. Л. // Электрохимия. 2008. Т. 44, № 5. С. 609.
8. Мочалов С. Э., Колосницын В. С. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Сб. материалов VIII Междунар. конф. Екатеринбург: Издат. дом «Зебра», 2004. С. 180.
9. Aurbach D. Nonaqueous electrochemistry. New York: Marcel Dekker Inc., 1999. P. 602.