

На правах рукописи

ШАКИРОВА НАДЕЖДА ВАСИЛЬЕВНА

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ НА
МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ,
ПРОТЕКАЮЩИХ НА СЕРНОМ ЭЛЕКТРОДЕ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Уфа – 2008

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель: кандидат химических наук
Карасева Е.В.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Муринов Ю.И.

кандидат химических наук,
доцент Яковлева А.А.

Ведущая организация: Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
(г. Москва)

Защита состоится «20» июня 2008 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии Уфимского научного центра РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71, зал заседаний.
Тел./факс: +7 (347) 2355560, e-mail: chemorg@anrb.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского научного центра РАН.

Автореферат разослан «19» мая 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук,
профессор

Валеев Ф.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Электрохимия серы и её соединений в апротонных электролитных системах представляет большой теоретический и практический интерес, так как на основе системы Li-S могут быть разработаны аккумуляторы с рекордной удельной энергией, в 1,5-3 раза превышающей удельную энергию литий-ионных аккумуляторов. Но, несмотря на привлекательность электрохимической системы Li-S, попытки создания коммерчески пригодных литий-серных аккумуляторов (ЛСА) до сих пор не увенчались успехом. Во многих исследованиях показано, что, действительно, лабораторные прототипы литий-серных аккумуляторов обладают достаточно высокой удельной энергией. Однако им присущи и весьма серьезные недостатки: быстрое снижение емкости в процессе длительного циклирования, высокая скорость саморазряда, заниженная, по сравнению с ожидаемой, практическая удельная энергия. Именно эти недостатки являются главным препятствием выхода на рынок литий-серных аккумуляторов.

Недостатки литий-серных аккумуляторов обусловлены спецификой электрохимической системы литий-сера. Элементарная сера и конечный продукт её электрохимического восстановления - сульфид лития - это твердые вещества с низкой электропроводностью ($\approx 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), практически не растворимые в апротонных диполярных растворителях (АДР). Промежуточные продукты электрохимического восстановления серы и окисления сульфида лития - полисульфиды лития (Li_2S_n) – хорошо растворимы в электролитах. Вследствие этого закономерности электрохимического восстановления серы и окисления сульфида лития в существенной мере определяются физико-химическими свойствами электролитных систем и, прежде всего, растворимостью полисульфидов лития, вязкостью и электропроводностью образующихся растворов.

До настоящего времени химия и физическая химия растворов полисульфидов лития практически не изучены. Поэтому исследования закономерностей образования и физико-химических свойств растворов полисульфидов лития в апротонных диполярных растворителях и электролитных системах на их основе, влияния природы электролитных систем на электрохимические превращения серы и её соединений является *актуальной задачей*, поскольку расширяют наши представления о химии и электрохимии серы и позволят внести существенный вклад в развитие электрохимической энергетики и, в частности, создание энергоёмких аккумуляторов нового типа.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института органической химии Уфимского научного центра РАН по темам: «Электрохимия литиевого электрода, простых и сложных оксидов переходных металлов в жидких и полимерных электролитных системах» (№ гос. регистрации 01.99.00 11833) и «Ионный транспорт и электродные процессы в апротонных жидких и полимерных электролитных системах на основе новых растворителей и электролитных солей» (№ гос. регистрации 0120.0500 677).

Целью работы являлось изучение:

- влияния физико-химических свойств АДР и электролитных систем на их основе на образование полисульфидов лития;
- физико-химических свойств растворов полисульфидов лития в сульфолане;
- закономерностей электрохимических превращений полисульфидов лития в литий-серных ячейках.

Научная новизна и практическая значимость.

Найдена взаимосвязь растворимости полисульфидов лития с физико-химическими свойствами растворителей. Установлено, что полисульфиды лития образуются в растворителях с умеренной полярностью ($\epsilon \approx 4-60$), высокими акцепторными и донорными свойствами.

Изучены физико-химические свойства (электропроводность, вязкость, плотность) растворов полисульфидов лития в сульфолане. Обнаружено, что полисульфиды лития в растворах ассоциированы, хорошо диссоциируют на ионы и образуют растворы с высокой электропроводностью. Предполагается, что ассоциация полисульфидов лития приводит к возникновению ионотропного механизма переноса ионов.

Выявлены некоторые закономерности электрохимических превращений полисульфидов лития в литий-серных ячейках. Найдено, что процесс электрохимического восстановления и окисления полисульфидов лития преимущественно контролируется диффузией. Показано, что в процессе длительной циклической катодно-анодной поляризации твердого серного и пористого углеродного электродов в растворах полисульфидов лития происходит сужение зоны электрохимической реакции и её смещение на лицевую сторону электрода. Распределение электрохимических реакций по объему электрода и скорость её локализации определяется электропроводностью и транспортными свойствами растворов электролитов, насыщенных полисульфидами. Предполагается, что одной из причин снижения емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования является перераспределение активного материала серного электрода по его объему.

Разработаны методы увеличения удельной энергии и длительности циклирования литий-серных аккумуляторов.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались и обсуждались на I Всероссийской научной INTERNET-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и механики многофазных систем» (УГНТУ, Уфа, 2002), на VI Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 2005), на IV Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2006), на IX Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Уфа, 2006).

Публикации.

Основные научные результаты диссертации изложены в 4-х статьях и тезисах 7 докладов.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (главы 3-6), выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 170 страницах машинописного текста, включая 52 рисунка и 22 таблицы. Список литературы содержит 121 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**1. Физико-химические свойства растворов полисульфидов лития в сульфолане**

В процессе разряда и заряда литий-серных ячеек (аккумуляторов) образуются растворимые в электролитах соединения – полисульфиды лития (Li_2S_n). Полисульфиды лития, растворяясь в электролитных системах, изменяют их свойства (особенно вязкость и электропроводность) и тем самым оказывают весьма существенное влияние на электрохимические и физико-химические процессы, протекающие в литий-серных аккумуляторах при циклировании.

Полисульфиды лития в индивидуальном состоянии не существуют, поэтому под растворимостью полисульфидов лития мы понимаем максимально возможную концентрацию Li_2S_n в растворах, которую можно достигнуть при получении полисульфидов лития тем или иным способом.

Исследования показали, что растворимость полисульфидов лития весьма существенно зависит от физико-химических свойств растворителей. Нами качественно была оценена растворимость полисульфидов лития в растворителях различной природы - парафиновых, ароматических и хлорированных углеводородах, аминах, карбонатах, простых и сложных эфирах, сульфидах, сульфоксидах, сульфонах, амидах, нитрилах, кетонах, спиртах, воде. Анализ результатов оценки влияния физико-химических свойств растворителей на растворимость полисульфидов лития показал, что полисульфиды лития существуют лишь в растворителях с высокими акцепторными и донорными свойствами и умеренной полярностью.

Подробные исследования влияния концентрации полисульфидов лития на их состав были проведены на примере системы **сульфолан - S - Li_2S** . Выбор сульфолана в качестве модельного растворителя был обусловлен тем, что он рассматривается нами как один из наиболее перспективных компонентов электролитных систем для литий-серных аккумуляторов.

Исследования показали, что степень кажущейся полисульфидности в области малых концентраций полисульфидов лития в растворе достигает 13-14 и с ростом концентрации полисульфидов снижается и стабилизируется на уровне 5-6 (рис. 1).

Высокие значения кажущейся степени полисульфидности в области малых концентраций Li_2S_n и выход ее на постоянное значение с ростом концентрации

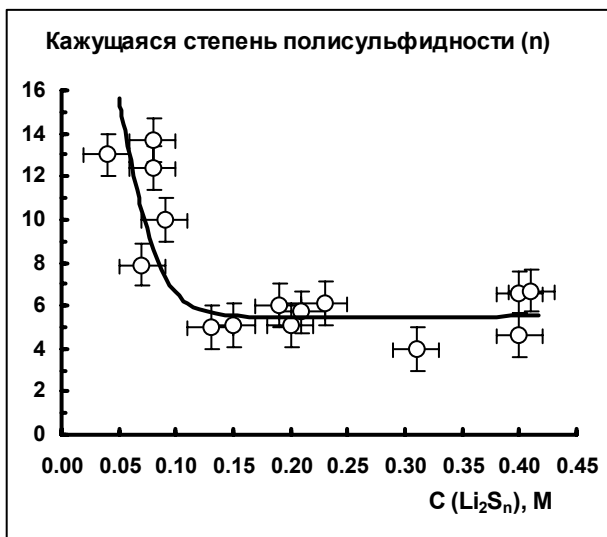


Рис. 1. Концентрационная зависимость кажущейся степени полисульфидности растворов полисульфидов лития в сульфолане.

полисульфидов лития в растворе может быть объяснен, с одной стороны, тем, что используемый метод определения содержания общей серы в растворе не позволяет отличить серу, входящую в состав полисульфида лития, и просто растворенную серу.

С другой стороны, причиной высоких значений степени полисульфидности Li_2S_n в растворах может быть ассоциация полисульфидов лития с растворенной серой при небольших концентрациях Li_2S_n (уравнение 1), вследствие которой увеличивается растворимость серы:



Затем, по мере увеличения концентрации полисульфидов лития в растворе возрастает доля реакции их ассоциации (уравнение 2):



Образование связей S-S между соседними молекулами полисульфидов лития может препятствовать ассоциации элементарной серы с полисульфидами лития.

Температурные зависимости плотности, динамической вязкости, удельной электропроводности растворов полисульфидов лития в сульфолане и рассчитанные значения коррелированной электропроводности приведены на рис. 2. В диапазоне невысоких концентраций полисульфидов лития изменение плотности невелико (рис. 2а), но при дальнейшем увеличении концентрации (выше 0,25 M) плотность растворов резко увеличивается, что, возможно, связано с ассоциацией полисульфидов лития в растворе. Изотерма удельной электропроводности растворов полисульфидов лития имеет необычную S-образную форму, а изотерма вязкости – традиционную выпуклую к оси концентраций форму (рис. 2б, в). При небольших концентрациях полисульфидов лития вязкость растворов практически не изменяется, а при последующем увеличении содержания Li_2S_n – резко возрастает в отличие от вязкости растворов литиевых солей с другими анионами (LiClO_4 и LiCF_3SO_3), значения которой увеличиваются незначительно.

Формы изотерм удельной (χ) и коррелированной ($\chi\eta$) электропроводностей полисульфидов лития и литиевых солей в сульфолане (рис. 2в, г) в области низких концентраций подобны, но в области высоких концентраций полисульфидов лития коррелированная электропроводность резко возрастает. Увеличение

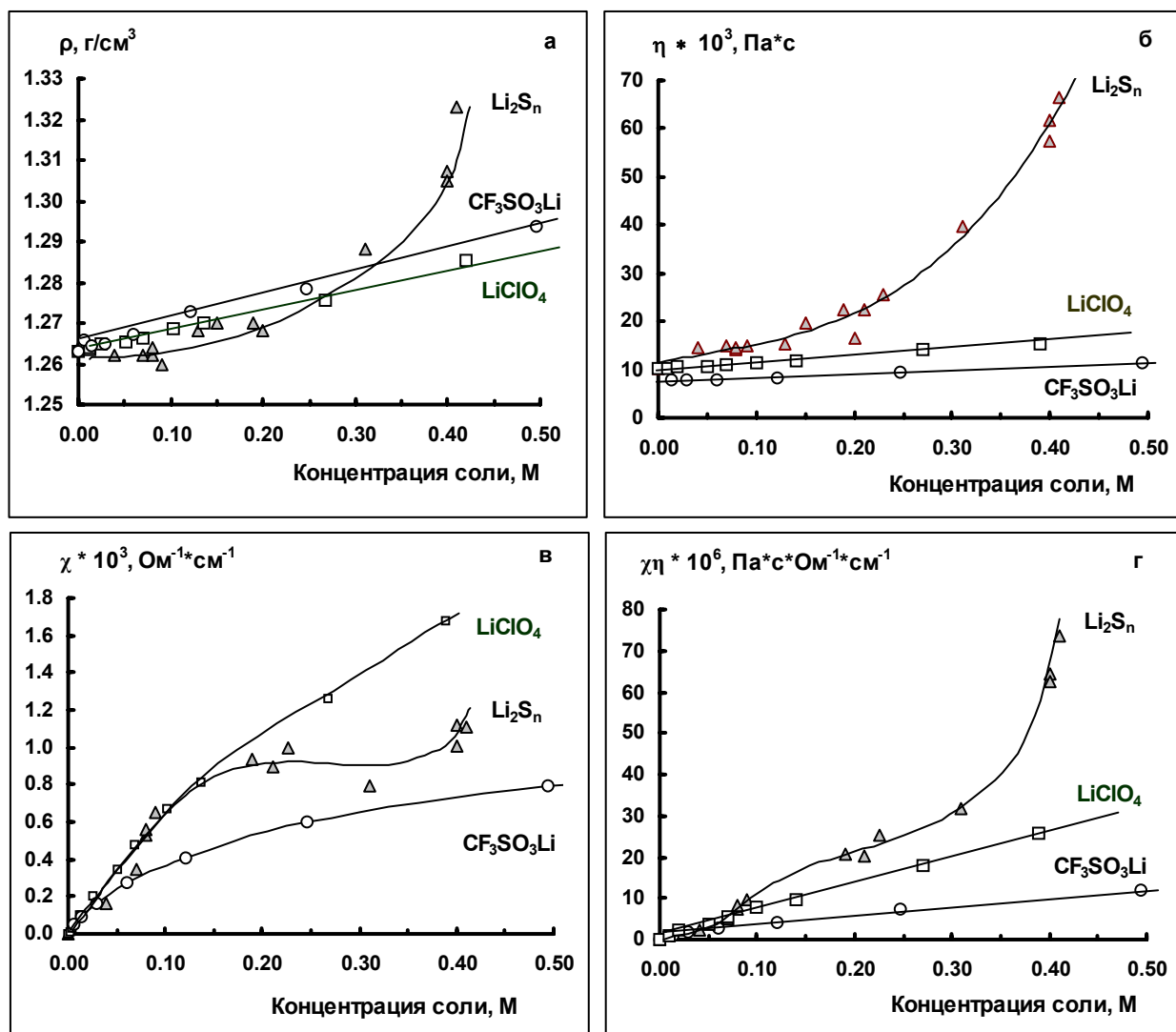


Рис. 2. Изотермы плотности (а), динамической вязкости (б), удельной (в) и скорректированной (г) электропроводностей растворов полисульфидов лития в сульфолане ($t = +30$ °С).

удельной электропроводности растворов полисульфидов лития при высоких концентрациях и необычная форма изотерм скорректированной электропроводности могут быть объяснены тем, что в растворах полисульфидов лития возможно одновременное осуществление ионотропного и ион-миграционного механизмов переноса заряда.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что растворы полисульфидов лития по своим физико-химическим свойствам существенно отличаются от растворов других литиевых солей, что, вероятно, вызвано сильной ассоциацией молекул полисульфидов лития даже при низких концентрациях.

2. Закономерности электрохимических превращений полисульфидов лития на пористых углеродных электродах

Некоторые закономерности электрохимических превращений полисульфидов лития были изучены на пористых углеродных электродах различного состава, являющихся удобной моделью положительных электродов литий-серных аккумуляторов.

Пористые углеродные электроды представляют собой слой углерода с высокоразвитой поверхностью, нанесенный на токопроводящую подложку (токовый коллектор). В качестве углерода чаще всего используют различные виды саж, (например, «ацетиленовую» сажу), имеющих высокоразвитую поверхность ($> 1000 \text{ м}^2/\text{г}$). Для обеспечения механической прочности и адгезии углерода к токовому коллектору в состав электрода вводят вещества, обладающие вяжущими свойствами. Чаще всего в качестве связующих применяют различные функциональные полимеры. Содержание связующего в активном слое пористого углеродного электрода может лежать в широких пределах и иногда достигать 70-80 %. Химические и физико-химические свойства полимеров, используемых в качестве связующих, часто достаточно сильно влияют на закономерности различного рода электрохимических процессов, протекающих на пористых электродах. Обычно это происходит в тех случаях, когда связующее способно набухать в электролитных растворах и образовывать на поверхности углеродных частиц тонкие пленки полимерных электролитов (ПЭ). Эти пленки оказывают существенное влияние на закономерности массопереноса в приэлектродном слое, а значит и на скорости электрохимических и сопутствующих им химических и физико-химических процессов. Особенно важна роль связующих

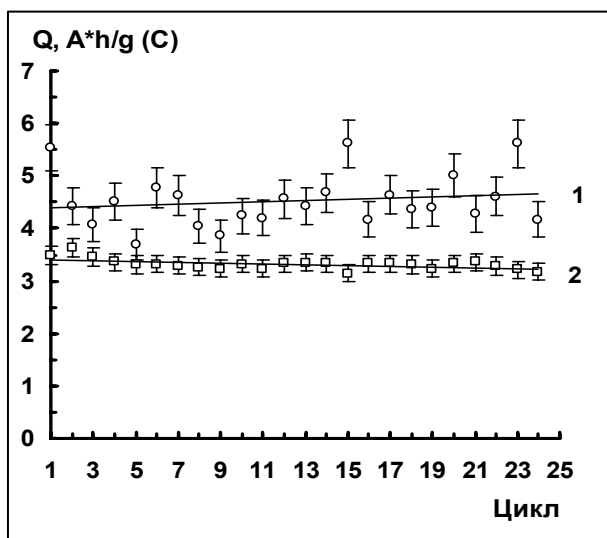


Рис. 3. Влияние природы связующего на изменение удельной разрядной емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования.

Состав углеродных электродов, %:

1: ПЭО – 50, Ketjenblack EC-600 JD – 50;

2: Ф-42Л – 50, Ketjenblack EC-600 JD – 50.

в электрохимических системах на основе жидких катодов (жидкофазных деполаризаторов).

Нами было изучено влияние содержания и свойств полимерных связующих на электрохимические превращения полисульфидов лития в растворах сульфолана. В качестве жидкого катода использовали 0,44 М раствор Li_2S_6 в 1,0 М растворе $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ в сульфолане. Плотность зарядного и разрядного тока составляла $0,3 \text{ мА}/\text{см}^2$, диапазон потенциалов циклирования – 1,5-2,8 В. Циклирование ячеек проводили при температуре $+30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Исследования показали, что электроды, в которых в качестве связующего использовали полиэтиленоксид (ПЭО) с молекулярной массой 4 млн., обладали большей емкостью по сравнению с элект-

тродами на основе фторопласта Ф-42 Л (рис. 3). Вероятно, это связано с тем, что пленки ПЭ на основе полиэтиленоксида на поверхности углеродных частиц обладают лучшими транспортными свойствами по отношению к полисульфидам лития, чем пленки ПЭ на основе Ф-42 Л.

Уменьшение количества связующего увеличивает разрядную емкость углеродного электрода (рис. 4) в расчете на углерод. Вероятно, это обусловлено увеличением величины поверхности углеродного электрода, доступной для электрохимических реакций.

Весьма существенное влияние на электрохимическую емкость углеродных электродов оказывает их пористость (рис. 5). Увеличение пористости электродов в 1,5 раза приводит к увеличению емкости в 3-4 раза. Мы полагаем, что при снижении пористости активного слоя углеродного электрода уменьшаются величина рабочей поверхности электрода, количество пор и их размер, что приводит к ухудшению процесса массопереноса.

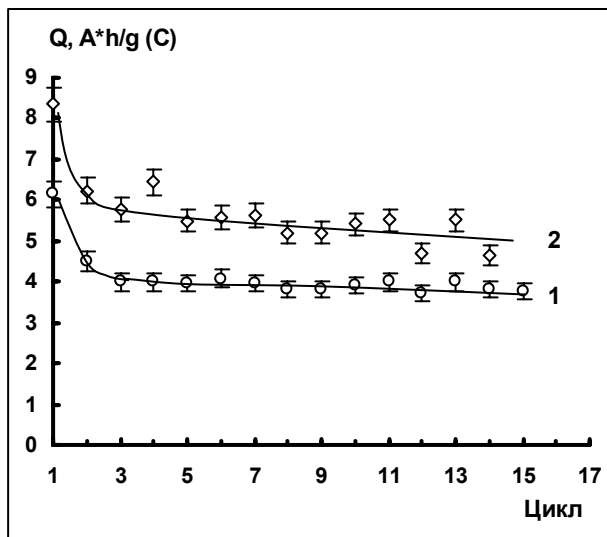


Рис. 4. Влияние содержания связующего на изменение удельной разрядной емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования.

Состав углеродных электродов, %:

1: ПЭО – 50, Ketjenblack EC-600 JD – 50;

2: ПЭО – 30, Ketjenblack EC-600 JD – 70.

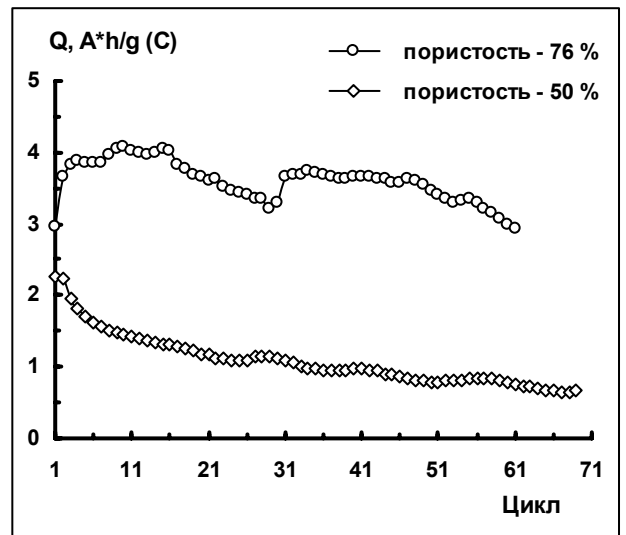


Рис. 5. Влияние пористости углеродных электродов на снижение удельной разрядной емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования

Состав углеродных электродов, %:

Ketjenblack EC-600 JD – 50, ПЭО – 50.

Важным параметром, характеризующим работу пористого электрода, является равномерность распределения электрохимической реакции по его объему. Глубина проникновения электрохимических реакций в поры электрода существенно зависит от соотношения удельной электропроводности электролитов и скоростей электрохимических реакций. Для оценки глубины проникновения реакций электрохимических превращений полисульфидов лития в объём пористого углеродного электрода нами было изучено влияние толщины его активного слоя на емкость.

Толщина активного слоя пористых углеродных электродов влияет на емкость и форму зарядно-разрядных зависимостей литий-серных ячеек (рис. 6). С увеличением толщины активного слоя положительных электродов происходит

уменьшение их емкости в расчёте на вес углерода. По мере циклирования несколько изменяется форма разрядных зависимостей ячеек. Так, на разрядных зависимостях ячеек с положительными электродами толщиной 4 и 8 мкм в процессе циклирования наблюдается появление высоковольтных площадок (рис. 6 б). Причем длина этих площадок уменьшается с ростом толщины активного слоя положительного электрода.

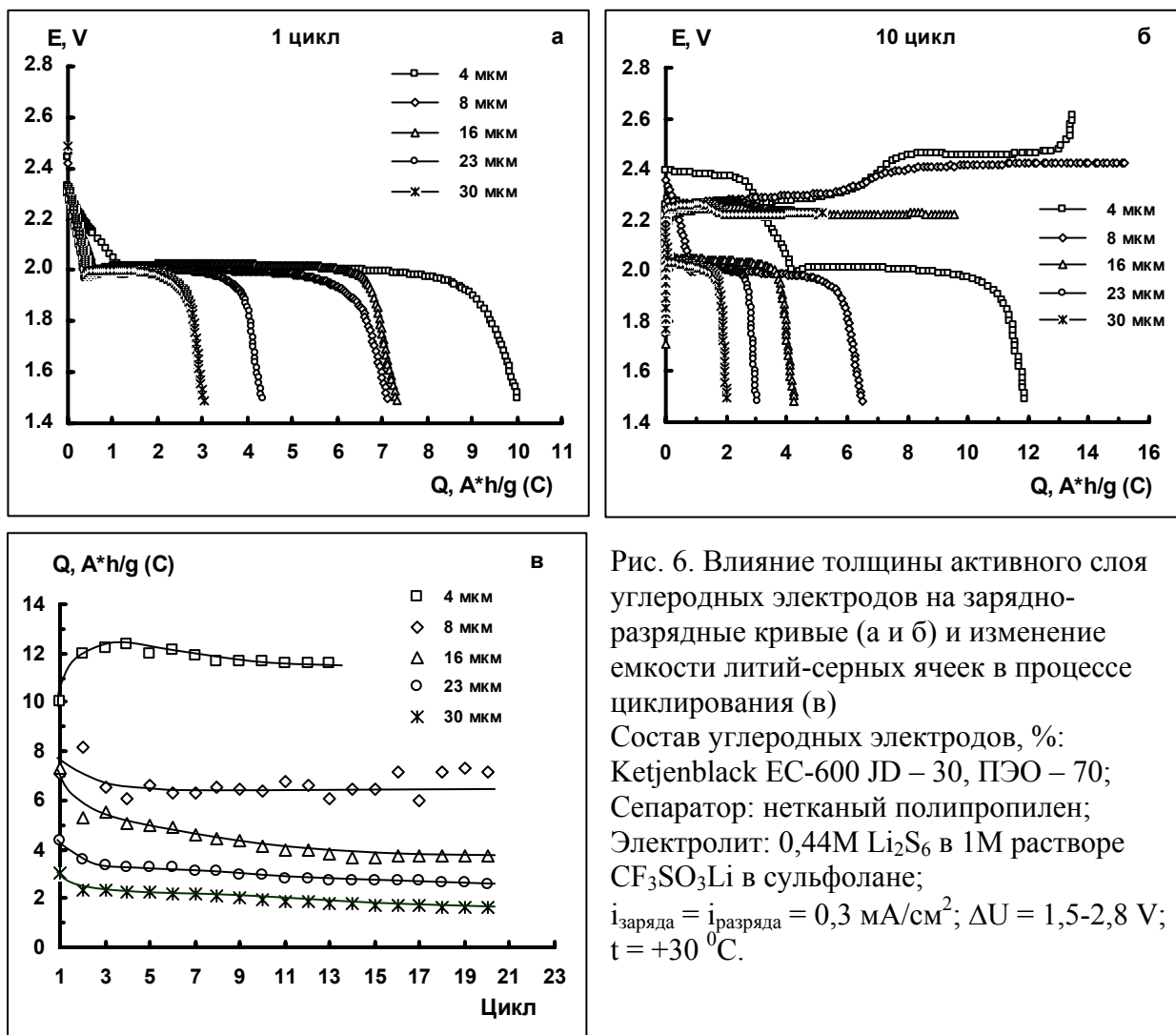


Рис. 6. Влияние толщины активного слоя углеродных электродов на зарядно-разрядные кривые (а и б) и изменение емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования (в)

Состав углеродных электродов, %:

Ketjenblack EC-600 JD – 30, ПЭО – 70;

Сепаратор: нетканый полипропилен;

Электролит: 0,44M Li_2S_6 в 1M растворе CF_3SO_3Li в сульфолане;

$i_{заряда} = i_{разряда} = 0,3 \text{ mA/cm}^2$; $\Delta U = 1,5-2,8 \text{ V}$;
 $t = +30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Величины зарядных емкостей и формы зарядных зависимостей литий-серных ячеек (ЛСЯ) также зависят от толщины активного слоя углеродных электродов.

На зарядных зависимостях ячеек с тонкими углеродными электродами (с толщиной активного слоя 4 мкм) наблюдалось две площадки. В конце заряда этих ячеек происходило резкое увеличение напряжения. Для ячеек с более толстыми электродами резкого увеличения напряжения в конце заряда не наблюдалось. Причем по мере увеличения толщины активного слоя электродов потенциалы высоковольтных площадок на зарядных кривых снижались. На зарядных кривых ячеек с электродами толщиной 16 мкм высоковольтной площадки не наблюдалось, а с электродами толщиной 23 и 30 мкм по мере заряда происходило уменьшение потенциала. В процессе циклирования разрядная ем-

кость литий-серных ячеек несколько снижалась (рис. 6в). По мере увеличения толщины активного слоя углеродных электродов их удельная поверхностная емкость первоначально увеличивалась, а затем стабилизировалась (рис. 7а). Удельная весовая емкость в расчете на вес углерода с ростом толщины углеродного слоя снижалась (рис. 7б). По перегибу на зависимости удельной поверхностной емкости углеродных электродов от их толщины можно оценить глубину проникновения электрохимической реакции.

Для изученной нами системы глубина проникновения реакции электрохимических превращений полисульфидов лития в объем углеродного электрода составила 15-16 мкм.

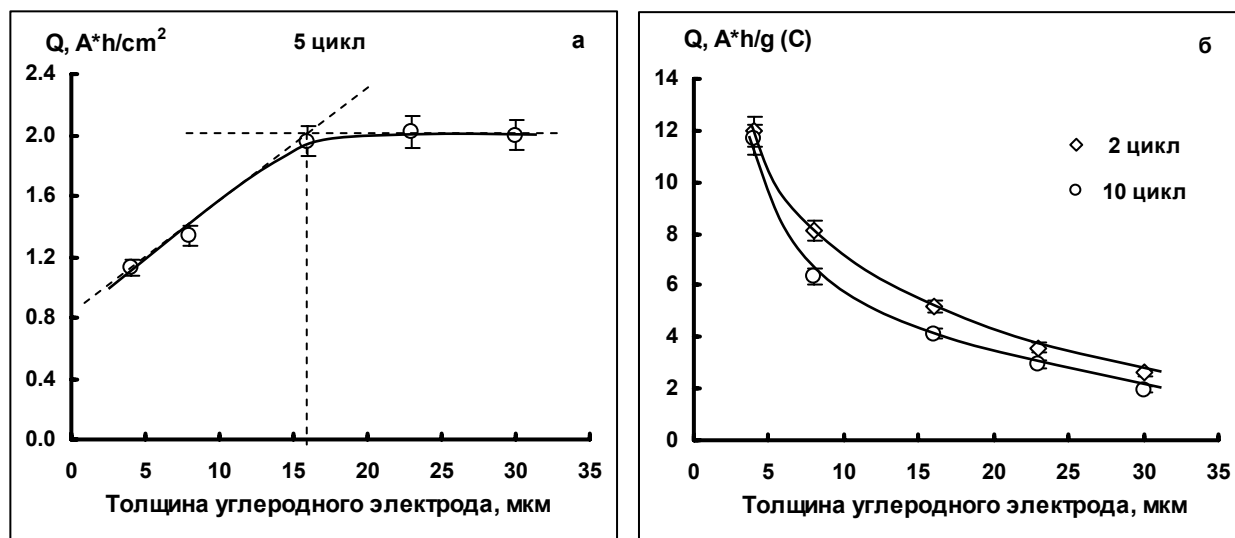


Рис. 7. Влияние толщины пористого углеродного электрода на удельную поверхностную (а) и удельную весовую (б) разрядные емкости литий-серных ячеек

Состав углеродных электродов, %: Ketjenblack EC600-JD – 30, ПЭО (4 млн.) – 70;

Сепаратор: нетканый полипропилен;

Электролит: 0,44М Li_2S_6 в 1М растворе $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ в сульфолане;

$i_{\text{заряда}} = i_{\text{разряда}} = 0,3 \text{ mA/cm}^2$; $\Delta U = 1,5-2,8 \text{ V}$; $t = +30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Несколько необычно влияние толщины положительных электродов на форму зарядных кривых. Наиболее вероятно, что это явление связано с процессами, происходящими при заряде ЛСЯ, на отрицательном электроде. Так как заряд ячеек вне зависимости от толщины активного слоя положительного электрода производился при одной и той же плотности тока, время заряда было пропорционально толщине электрода. Эффективность катодного осаждения лития из сульфидных систем - менее 100 %, поэтому по мере заряда поверхность металлического лития увеличивалась из-за образования дендритного лития. Увеличение поверхности металлического лития приводило и к возрастанию плотности коррозионных токов. Когда плотность коррозионных токов достигала плотности тока заряда, заряд ячеек останавливался. Дальнейший заряд ячеек приводил к потере емкости ячеек, так как плотность токов коррозии превышала плотность зарядного тока. Все эти явления и приводили к изменениям формы зарядных кривых ЛСЯ с увеличением толщины положительных электродов.

При заряде и разряде литий-серных ячеек происходит образование полисульфидов лития (Li_2S_n), которые растворимы в электролите и способны образовывать высококонцентрированные растворы. В случае диффузионного контроля реакций электрохимических превращений полисульфидов лития на форму зарядно-разрядных кривых литий-серных ячеек с жидкими сульфидными катодами должно оказывать влияние содержание полисульфидов лития в электролитах. Исследования показали, что концентрация полисульфидов лития в электролите действительно оказывает влияние как на форму зарядных и разрядных зависимостей, так и на емкость углеродного электрода (рис. 8а и 8б).

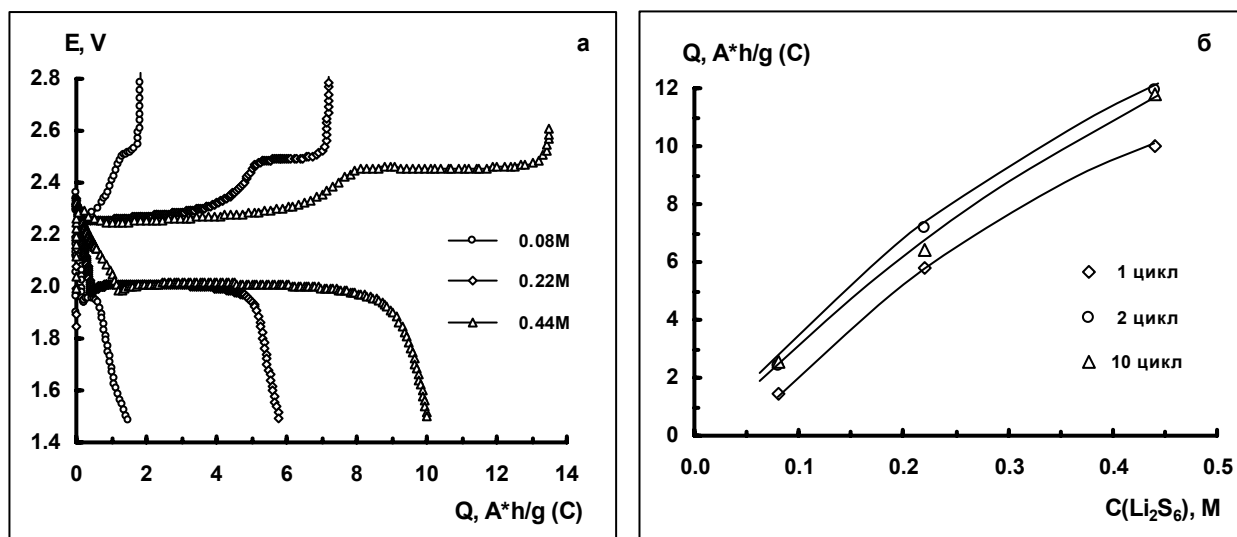


Рис. 8. Влияние концентрации полисульфидов лития (Li_2S_6) в 1М растворе $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ в сульфолане на зарядно-разрядные кривые 1-го цикла (а) и удельную весовую разрядную емкость пористых углеродных электродов
 Состав углеродных электродов, %: Ketjenblack EC600-JD – 30, ПЭО (4 млн.) – 70;
 Толщина активного слоя углеродных электродов: 4 мкм;
 Сепаратор: нетканый полипропилен;
 $i_{\text{заряда}} = i_{\text{разряда}} = 0,3 \text{ mA/cm}^2$; $\Delta U = 1,5-2,8 \text{ V}$; $t = +30 \text{ }^\circ\text{C}$.

С увеличением концентрации полисульфидов лития в электролите происходит:

- увеличение потенциалов низковольтных и высоковольтных площадок на разрядных кривых;
- уменьшение потенциалов низковольтных и высоковольтных площадок на зарядных кривых;
- увеличение соотношения длин низковольтной и высоковольтной площадок на разрядных кривых литий-серных ячеек.

Зависимости удельной емкости углеродных электродов от содержания полисульфидов лития в электролитах не линейны (рис. 8б). Экстраполяция этих кривых на ось абсцисс дает пересечение при концентрации Li_2S_6 , близкой к 0,05 М.

На основании проведенных исследований можно сделать некоторые общие заключения:

- электрохимические процессы, происходящие на серном электроде при заряде и разряде литий-серных ячеек, контролируются диффузией;
- глубина проникновения реакций электрохимических превращений полисульфидов лития в объем положительного электрода не велика и составляет для изученной электролитной системы около 15 мкм;
- при заряде литий-серных ячеек не происходит полного окисления полисульфидов лития до серы. Их остаточная концентрация в электролите составляет около 0,05 М;
- с увеличением времени заряда возрастают коррозионные токи на литиевом электроде. При выравнивании коррозионного и зарядного токов заряд ячеек прекращается. Дальнейший заряд литий-серных ячеек приводит к потере емкости из-за превышения тока коррозии над зарядным током;
- при всех концентрациях полисульфидов лития в электролитных растворах в процессе циклирования литий-серных ячеек происходит снижение как зарядной, так и разрядной емкости. Снижение емкости происходит даже в тех случаях, когда общее содержание полисульфидов в ячейках на порядок выше, чем полисульфидов, вступивших в реакцию на электроде. Снижение емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования вызвано увеличением коррозионных токов и уменьшением глубины проникновения электрохимических реакций в объем положительного электрода по мере циклирования.

3. Закономерности электрохимического поведения литий-серных ячеек с твердым серным электродом

При изучении закономерностей поведения литий-серных ячеек необходимо рассматривать процессы, протекающие как на положительном, так и отрицательном электродах, поскольку они тесным образом взаимосвязаны. Как показали наши исследования, весьма сильное влияние на циклируемость литий-серных ячеек оказывает состояние поверхности литиевого электрода.

Влияние состояния поверхности литиевого электрода на циклируемость литий-серных ячеек

Полисульфиды лития, образующиеся в процессе циклирования литий-серных ячеек, хорошо растворимы в электролитных системах и обладают высокой химической активностью по отношению к металлическому литию. Скорость химического взаимодействия металлического лития с растворами полисульфидов лития и эффективность катодного осаждения лития определяются состоянием поверхности литиевого электрода (наличием на его поверхности пассивирующей пленки). Поэтому нами было изучено влияние состояния поверхности литиевых электродов на поведение литий-серных ячеек. Для экспериментов использовали литиевую фольгу со свежесформированной поверхностью (свежесформированный литиевый электрод), и литиевую фольгу, выдержанную перед началом циклирования в атмосфере сухого воздуха (точка росы < -45 °С) в течение различных периодов времени. Также часть литиевых электродов была выдержана в атмосфере влажного воздуха (с точкой росы > -10 °С).

Исследования показали, что состояние поверхности литиевого электрода действительно оказывает влияние на форму зарядно-разрядных зависимостей ЛСЯ (рис. 9).

На первом цикле по мере увеличения времени экспозиции литиевого электрода в среде сухого воздуха потенциалы площадок на разрядных кривых литий-серных ячеек увеличиваются, разрядная емкость первоначально возрастает, а затем несколько снижается (рис. 9а). Этот факт указывает на то, что наиболее «запассивирована» поверхность свежесформованного лития. Вероятно, сильная пассивация свежесформованной поверхности лития происходит в результате взаимодействия с наиболее реакционноспособными примесями в электролите. С увеличением времени экспозиции литиевого электрода в сухой воздушной среде защитные свойства оксидной пленки на поверхности лития возрастают, и он более медленно реагирует с примесями в электролите.

Разрядная емкость литий-серных ячеек в данном случае определяется скоростью коррозии лития в результате взаимодействия с полисульфидами. Вероятно, наибольшей коррозионной активностью обладает литий, на котором поверхностная пленка образована продуктами его взаимодействия с компонентами электролитной системы.

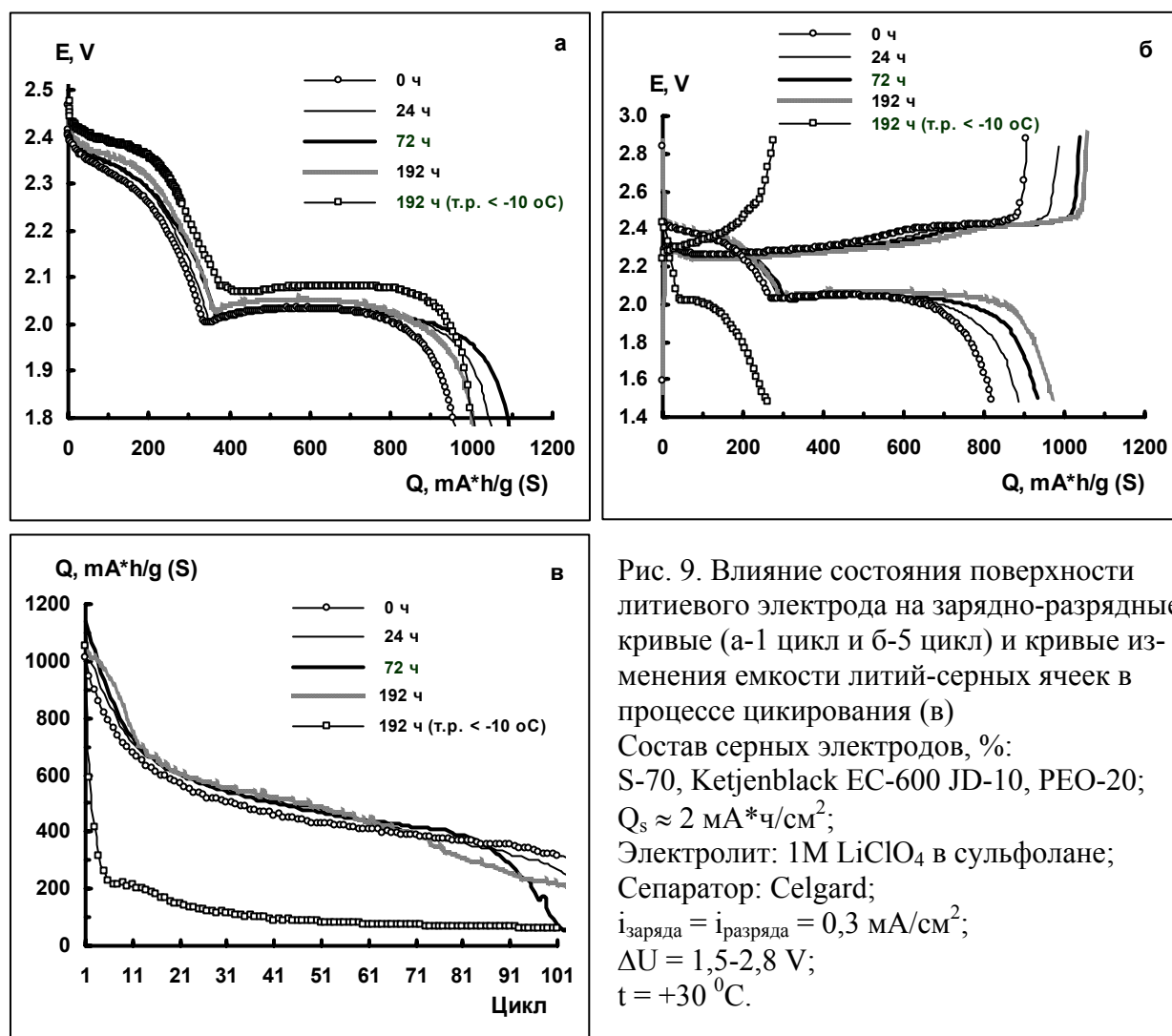


Рис. 9. Влияние состояния поверхности литиевого электрода на зарядно-разрядные кривые (а-1 цикл и б-5 цикл) и кривые изменения емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования (в)

Состав серных электродов, %:
S-70, Ketjenblack EC-600 JD-10, PEO-20;

$Q_s \approx 2 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$;

Электролит: 1M LiClO₄ в сульфолане;

Сепаратор: Celgard;

$i_{\text{заряда}} = i_{\text{разряда}} = 0,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$;

$\Delta U = 1,5-2,8 \text{ V}$;

$t = +30^\circ\text{C}$.

Время экспозиции лития в среде сухого воздуха слабо сказывается на характере изменения емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования. Исключение составляют ячейки с литиевым электродом, выдержанном в среде «влажного воздуха».

Следует отметить интересный факт - эффективность циклирования выше и токи коррозии ниже в ячейках с литиевым электродом, выдержанном во влажном воздухе, чем в ячейках со слабоокисленным исходным литиевым электродом (рис. 10). Так, эффективность циклирования литий-серных ячеек с окисленным литиевым электродом достигает 95 % и более, а скорость коррозии составляет около $0,005 \text{ mA/cm}^2$ (рис. 10б, в). Вероятно, в этом случае на поверхности литиевого электрода образуется поверхностная пленка с высокими защитными свойствами.

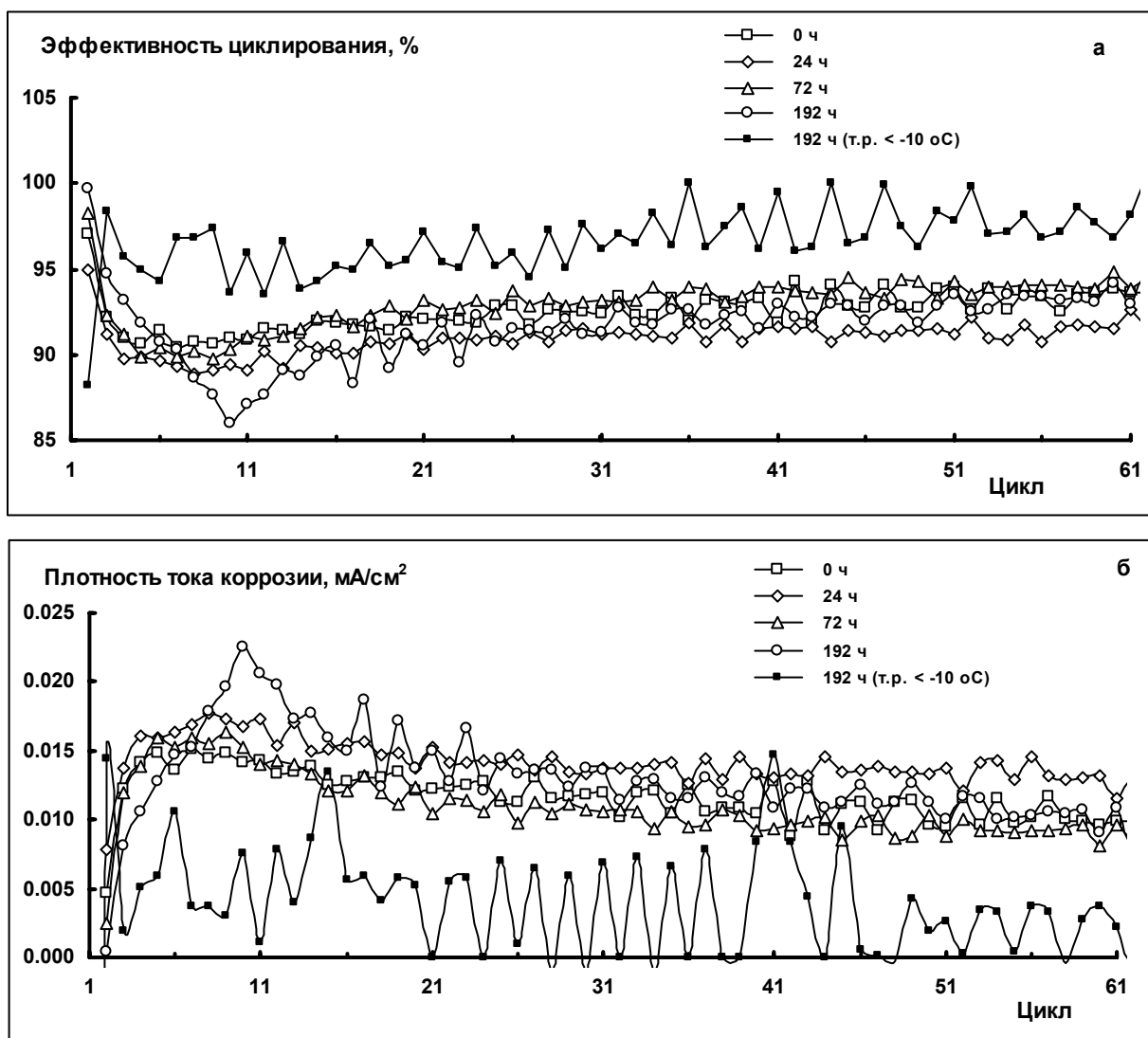


Рис. 10. Влияние состояния поверхности литиевого электрода на эффективность циклирования (а) и ток коррозии (б) литий-серных ячеек в процессе циклирования

Состав серных электродов, %: S-70, Ketjenblack EC-600 JD-10, PEO-20;
 $Q_s \approx 2 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{cm}^2$;

Электролит: 1M раствор LiClO_4 в сульфолане; Сепаратор: Celgard;

$i_{\text{заряда}} = i_{\text{разряда}} = 0,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $\Delta U = 1,5-2,8 \text{ V}$; $t = +30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Влияние концентрации перхлората лития в сульфолане на электрохимическое поведение литий-серных ячеек

При заряде и разряде литий-серных аккумуляторов происходит образование промежуточных соединений - полисульфидов лития (Li_2S_n), которые хорошо растворимы в электролитах и обладают высокой реакционной способностью по отношению к металлическому литию. Образование растворимых промежуточных соединений приводит к ряду негативных последствий – перераспределению серы в объеме положительного электрода литий-серных ячеек и необратимому переносу серы с положительного электрода на отрицательный. Все это в совокупности ограничивает длительность циклирования литий-серных ячеек. Одним из способов увеличения длительности циклирования литий-серных ячеек может быть снижение подвижности электрохимически активных серосодержащих частиц в электролитах.

В электролитных системах сера может входить в состав нейтральных (S , Li_2S_n) или заряженных частиц (LiS_n^- , S_n^{2-}). Нейтральные частицы способны переноситься лишь в результате диффузии, а заряженные - в результате диффузии и миграции. Поэтому можно ожидать, что скорость переноса серы будет определяться формами ее существования в растворах.

Форма нахождения полисульфидов лития в растворах будет определяться природой и концентрацией фоновой соли. С ростом концентрации фоновой соли доля ионных форм полисульфидов лития будет снижаться, а молекулярных – возрастать.

Как показали наши исследования, действительно, концентрация фоновой соли оказывает весьма существенное влияние на форму зарядно-разрядных зависимостей (рис. 11), зависимости снижения зарядной и разрядной емкости в

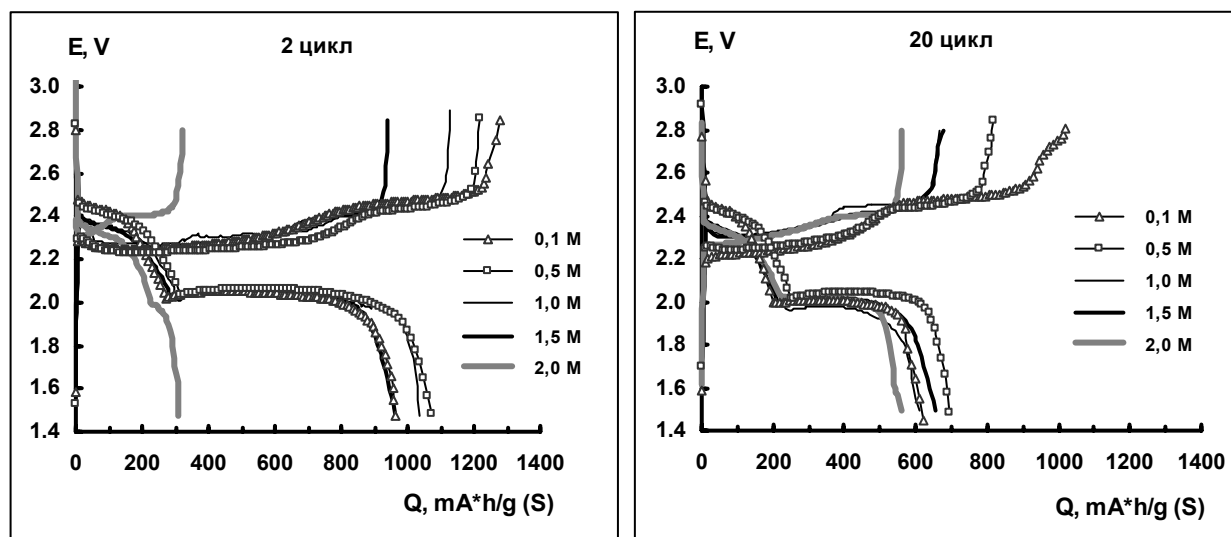


Рис. 11. Влияние концентрации перхлората лития в сульфолане на зарядно-разрядные кривые литий-серных ячеек в процессе циклирования

Состав серных электродов, %: S - 70, Ketjenblack EC-600 JD - 10, PEO - 20;

$Q_s \approx 2 \text{ mA} \cdot \text{ч} / \text{cm}^2$;

Сепаратор: Celgard;

$i_{\text{заряда}} = i_{\text{разряда}} = 0,3 \text{ mA} / \text{cm}^2$; $\Delta U = 1,5\text{-}2,8 \text{ V}$; $t = +30 \text{ }^\circ\text{C}$.

процессе циклирования, а также на эффективность циклирования и скорость коррозии (рис. 12).

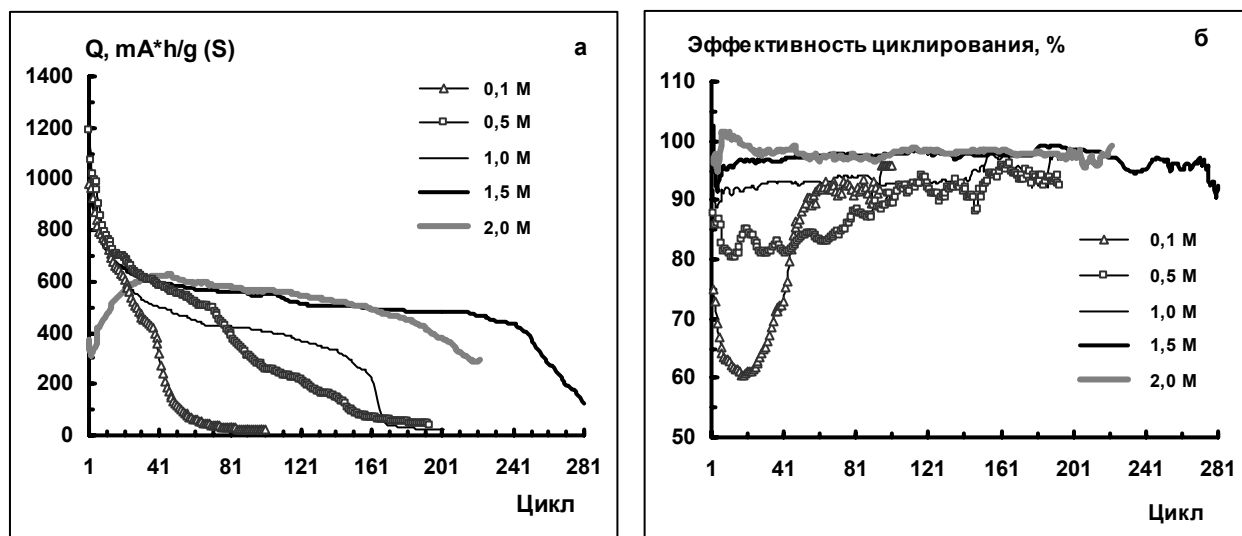


Рис. 12. Влияние концентрации перхлората лития в сульфолане на изменение удельной разрядной емкости (а) и эффективности циклирования (б) литий-серных ячеек в процессе циклирования

Состав серных электродов, %: S - 70, С - 10, РЕО - 20; ($Q_s \approx 2,0 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{cm}^2$);

Сепаратор: Celgard;

$i_{\text{заряда}} = i_{\text{разряда}} = 0,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $\Delta U = 1,5\text{-}2,8 \text{ V}$; $t = +30 \text{ }^\circ\text{C}$.

На начальных этапах циклирования при концентрации фоновой соли от 0,1 до 1,5 М зарядные и разрядные зависимости литий-серных ячеек имеют классический вид. При увеличении концентрации до 2 М на разрядных зависимостях наблюдается некоторое уменьшение потенциала и длины высоковольтной площадки и существенное сокращение длины и потенциала низковольтной площадки. Также происходит существенное уменьшение длины первой площадки и на зарядной зависимости (рис. 11).

По мере циклирования зарядные и разрядные емкости литий-серных ячеек с умеренным содержанием перхлората лития снижаются, а зарядно-разрядные емкости литий-серных ячеек с 2 М раствором LiClO_4 в сульфолане увеличиваются и достигают максимума на 40-45 циклах.

Зарядно-разрядные емкости литий-серных ячеек с электролитами, содержащими 0,1 М перхлората лития в сульфолане, быстро уменьшаются в процессе циклирования. При умеренном содержании перхлората лития в электролите (0,5-1,5 М) в процессе циклирования зарядно-разрядные емкости первоначально быстро снижаются, затем скорость уменьшения емкости стабилизируется, а далее емкости начинают вновь резко снижаться. Наиболее длительная стабилизация емкости литий-серных ячеек наблюдается с электролитами, содержащими 1,5 М перхлората лития. Зарядно-разрядные емкости литий-серных ячеек с электролитами, содержащими 2 М перхлората лития в сульфолане первоначально увеличиваются, затем стабилизируются и начинают быстро снижаться через 180-190 циклов.

В растворах с низкой концентрацией LiClO_4 (0,1 и 0,5 М) полисульфиды лития преимущественно находятся в ионной форме, быстрый межэлектродный перенос серы приводит к высокой скорости коррозии литиевого электрода и к низкой эффективности циклирования (рис. 12). При умеренной концентрации фоновой соли (1,0 и 1,5 М) полисульфиды преимущественно находятся в молекулярной форме, межэлектродный процесс осуществляется в основном в результате диффузии и более медленно, чем в первом случае, что приводит к меньшим значениям токов коррозии и к более высокой эффективности циклирования. В высоко концентрированных растворах перхлората лития в сульфолане полисульфиды лития находятся исключительно в молекулярной форме. Скорость межэлектродного переноса серы мала и скорость электрохимических процессов снижается, что приводит к снижению скорости коррозии лития и повышению эффективности циклирования.

Таким образом, наши исследования показали, что электрохимическое поведение литий-серных ячеек с твердым серным электродом весьма существенно определяется как свойствами отрицательного электрода, так и свойствами электролита. Для достижения максимальной емкости и длительной циклируемости литий-серных ячеек необходимо обеспечить эффективную защиту литиевого электрода от коррозии.

4. Влияние физико-химических свойств электролитов на электрохимию твердого серного электрода

Процессы, происходящие при циклировании литий-серных ячеек, контролируются диффузией и сопровождаются объемными химическими реакциями, поэтому весьма существенное влияние на скорость и механизм оказывают транспортные свойства электролитных систем. Растворы полисульфидов лития облают высокой вязкостью из-за их сильной самоассоциации. Механизм ассоциации до конца не ясен, но можно предположить, что некоторый вклад в ассоциацию дает ионная сшивка полисульфидных цепей ионами лития.

Обычно для снижения вязкости в электролитные системы вводят маловязкие растворители различной природы, например, простые и сложные эфиры, линейные карбонаты, ароматические углеводороды. Если предположить некоторый вклад ионной сшивки в ассоциацию полисульфидов лития, вязкость их растворов может быть уменьшена и введением высокополярных растворителей.

Для оценки возможных механизмов влияния физико-химических свойств растворителей на электрохимические превращения полисульфидов лития нами были изучены физико-химические свойства электролитных систем на основе растворов перхлората лития в смесях сульфолана с ароматическими углеводородами (с толуолом, о- и м-ксилолами) и пропиленкарбонатом. Исследования показали, что системы сульфолан – ароматический углеводород однофазны во всем диапазоне концентраций. При введении перхлората лития гомогенность системы LiClO_4 – сульфолан – ароматический углеводород сохраняется. Введение ароматических углеводородов увеличивает электропроводность сульфано-

вых электролитных систем и снижает их вязкость (рис. 13). Формы изотерм электропроводности зависят от природы ароматического соразтворителя. Изотермы электропроводности 1М растворов LiClO_4 в смесях сульфолана с толуолом представляют собой кривые, слегка выпуклые относительно оси состава, а изотермы электропроводности 1М растворов LiClO_4 в смесях сульфолана с ксилолами – проходят через максимум и выходят на насыщение. Формы изотерм динамической вязкости 1М растворов LiClO_4 в смесях сульфолана с толуолом и ксилолами схожи (рис. 13б).

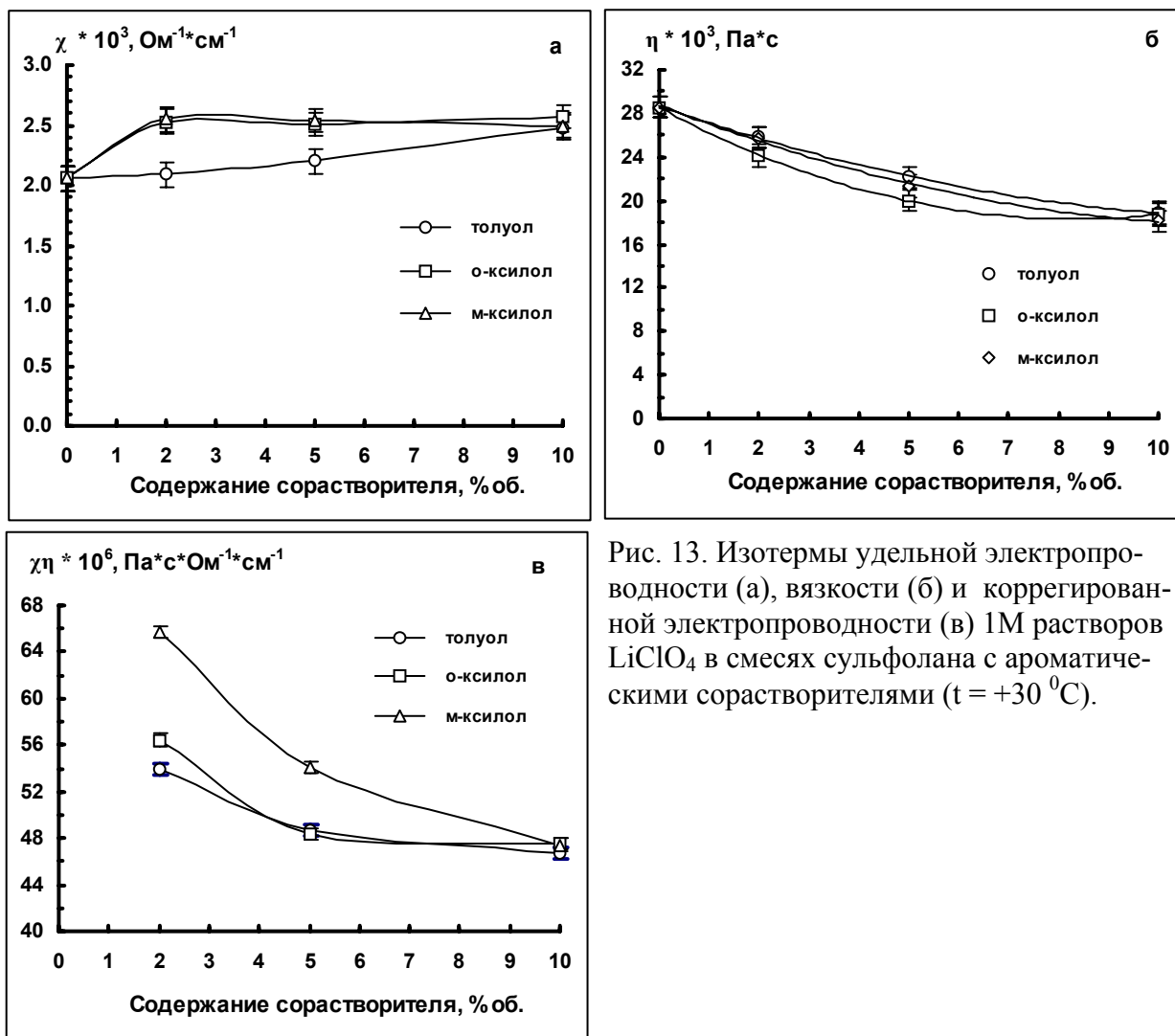


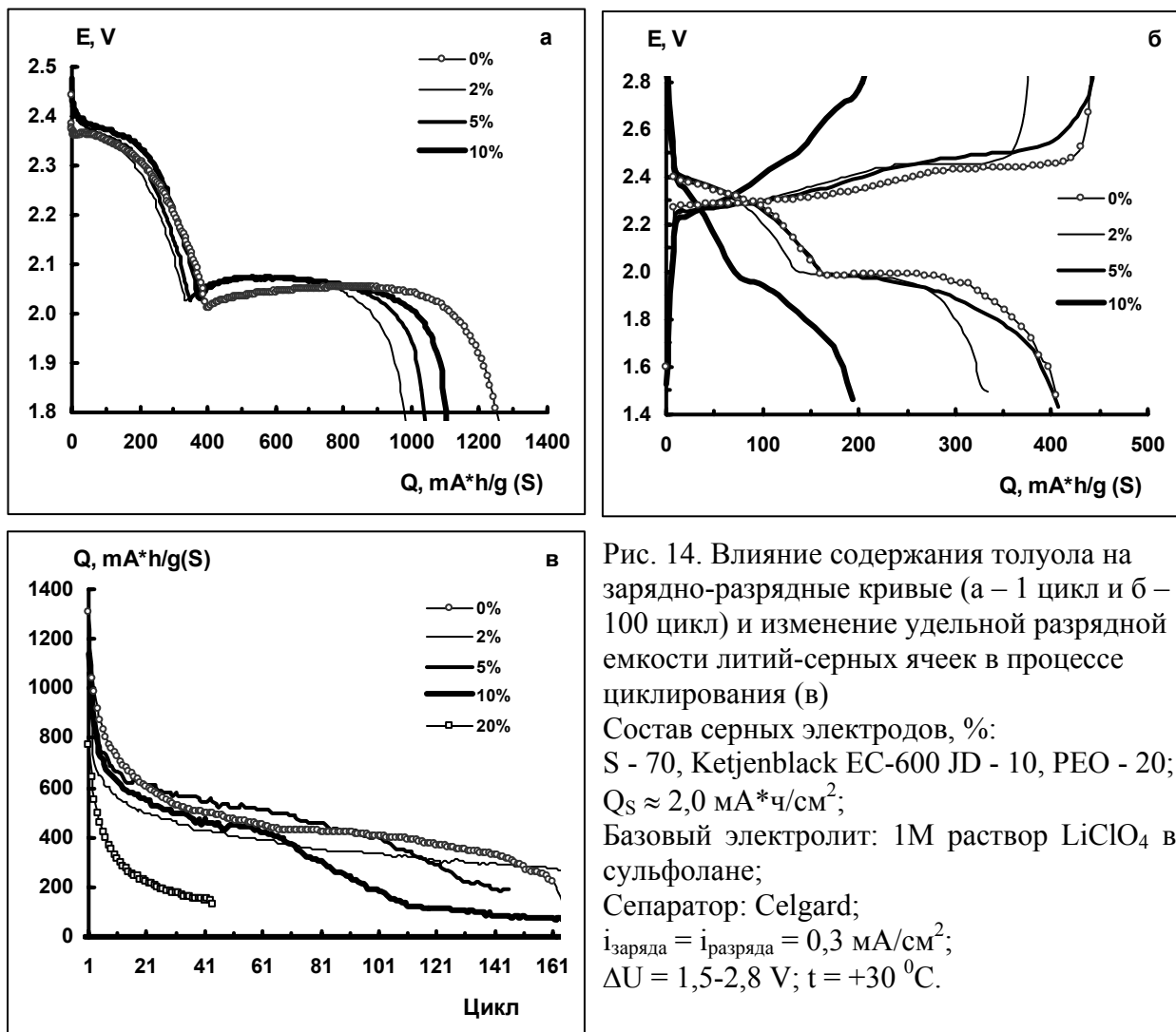
Рис. 13. Изотермы удельной электропроводности (а), вязкости (б) и скорректированной электропроводности (в) 1М растворов LiClO_4 в смесях сульфолана с ароматическими соразтворителями ($t = +30^\circ\text{C}$).

Для всех электролитных растворов изотермы скорректированной электропроводности не линейны и имеют нисходящий характер, т.е. с увеличением содержания соразтворителя скорректированная электропроводность уменьшается. Однако крутизна изотерм скорректированной электропроводности 1М растворов LiClO_4 в смесях сульфолана с толуолом меньше, чем в смесях сульфолана с ксилолами. Анализ форм изотерм вязкости и скорректированной электропроводности показывает, что увеличение электропроводности сульфоновых электролитных систем вызвано снижением их вязкости. Уменьшение величины скорректированной электропроводности с ростом содержания ароматического сораз-

творителя указывает на снижение степени электролитической диссоциации перхлората лития.

Концентрация соразтворителей и их физико-химические свойства влияют на электрохимическое поведение литий-серных ячеек. Содержание толуола в электролите практически не сказывается на форме зарядных и разрядных зависимостей литий-серных ячеек, но оказывает влияние на величины потенциалов площадок, значения получаемой емкости и характер её изменения в процессе циклирования (рис. 14). С ростом содержания толуола увеличиваются значения потенциалов площадок на разрядных кривых, разрядная емкость первоначально резко снижается, а затем постепенно возрастает.

В процессе циклирования происходит уменьшение длины и снижение величины потенциалов площадок на хронопотенциограммах серного электрода. Форма зависимостей изменения емкости литий-серных ячеек от количества зарядно-разрядных циклов (рис. 14в) также зависит от состава электролита. С ростом содержания толуола длина участка стабилизации емкости уменьшается. Величина емкости, отдаваемой на участке стабилизации емкости, слабо изменяется от содержания ароматического соразтворителя. Также увеличение содержания толуола в электролите приводит к уменьшению эффективности циклирования литий-серных ячеек.



Эти факты указывают на то, что с увеличением содержания толуола в электролите происходит некоторое увеличение скорости электрохимического восстановления серы и полисульфидов лития, а также скорости сопутствующих химических реакций - реакций диспропорционирования полисульфидов лития, приводящие к образованию сульфида лития при разряде или серы при заряде. Увеличение скоростей реакций диспропорционирования приводит к быстрой пассивации электродной поверхности твердофазными продуктами, что в конечном итоге ограничивает длительность циклирования литий-серных ячеек.

Введение пропиленкарбоната (ПК) увеличивает электропроводность электролитных систем на основе 1М растворов LiClO_4 в сульфолане (примерно на 30 -35 % при содержании пропиленкарбоната 10 % об.). Увеличение содержания пропиленкарбоната в электролите приводит к тому, что площадки на зарядных зависимостях литий-серных ячеек становятся более короткими (особенно при содержании 5 и 10 % об. ПК), а потенциалы этих площадок достаточно сильно снижаются (рис. 15а-б). При увеличении содержания пропиленкарбоната происходит и снижение удельной разрядной емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования (рис. 15в). При добавлении в 1М растворы в сульфолане 2 и 5 % об. ПК снижение емкости составляет примерно 20-30 %, а при добавлении 10 % об. (после 11 цикла) - примерно 50-60 % от начального

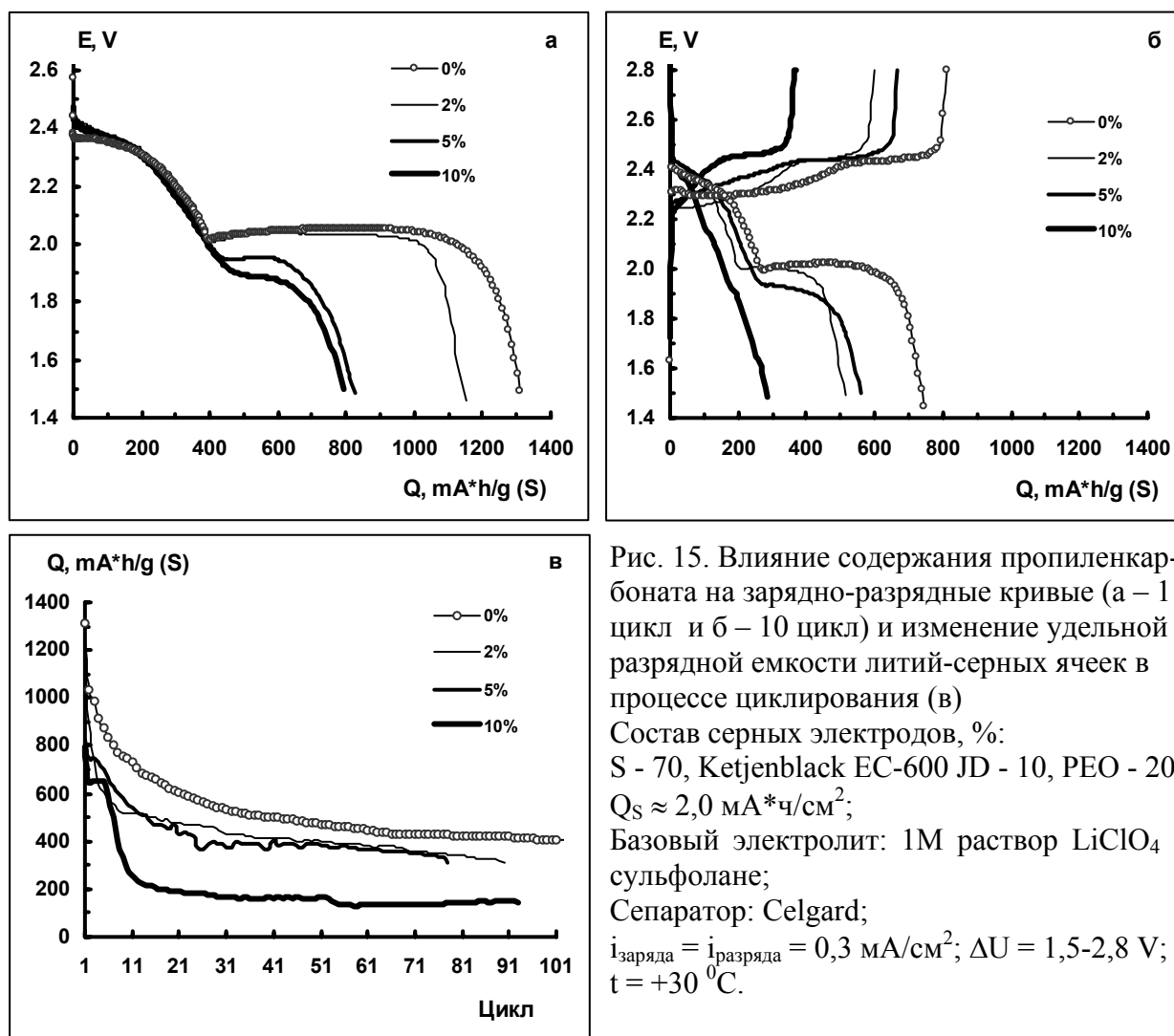


Рис. 15. Влияние содержания пропиленкарбоната на зарядно-разрядные кривые (а – 1 цикл и б – 10 цикл) и изменение удельной разрядной емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования (в)
 Состав серных электродов, %:
 S - 70, Ketjenblack EC-600 JD - 10, PEO - 20;
 $Q_S \approx 2,0 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{cm}^2$;
 Базовый электролит: 1М раствор LiClO_4 в сульфолане;
 Сепаратор: Celgard;
 $i_{\text{заряда}} = i_{\text{разряда}} = 0,3 \text{ mA}/\text{cm}^2$; $\Delta U = 1,5\text{-}2,8 \text{ V}$;
 $t = +30 \text{ }^\circ\text{C}$.

значения.

Как показали наши исследования, необычное влияние пропиленкарбоната на электрохимические свойства литий-серных ячеек объясняется тем, что в присутствии даже небольших количеств ПК растворимость полисульфидов лития в электролитах резко снижается. Снижение растворимости полисульфидов лития может быть объяснено либо разрушением ассоциатов полисульфидов лития, либо образованием плохо растворимых комплексов полисульфидов лития с пропиленкарбонатом. Комплексообразованием может быть объяснено и снижение скорости электрохимического восстановления полисульфидов лития.

Проведенные исследования показали, что механизм влияния физико-химических свойств электролитных растворов на закономерности процессов в литий-серных ячейках сложен и неоднозначен. Для достижения максимальной емкости и длительности циклирования литий-серных ячеек должны быть учтены все факторы, влияющие на термодинамические, транспортные и фазовые свойства растворов полисульфидов лития и серы в электролитных системах.

ВЫВОДЫ

1. Оценено влияние физико-химических свойств растворителей на способность образовывать растворы полисульфидов лития. Обнаружено, что полисульфиды лития образуются в растворителях с высокими акцепторными и донорными свойствами и умеренной полярностью ($\epsilon \approx 4 - 60$).

2. Изучены физико-химические свойства растворов полисульфидов лития в сульфолане. Установлено, что сульфолан стабилизирует полисульфиды лития с максимальной длиной полисульфидной цепи равной 6. Сульфолановые растворы Li_2S_6 обладают высокой электропроводностью и вязкостью. Предположено, что полисульфиды лития в сульфолановых растворах сильно ассоциированы. Ассоциация полисульфидов лития приводит к возникновению ионотропного механизма ионного переноса.

3. Найдены закономерности электрохимических превращений полисульфидов лития в растворах $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ в сульфолане на пористом углеродном электроде. Установлено, что процессы электрохимического восстановления и окисления Li_2S_n контролируются диффузией. Глубина проникновения реакций электрохимических превращений Li_2S_n в объем пористого углеродного электрода на начальных стадиях циклирования составляет $\approx 15-16$ мкм. Уменьшение емкости электрода в процессе циклирования происходит в результате пассивации его лицевой поверхности твердофазными продуктами электрохимических реакций и определяется характером и динамикой их перераспределения по объему электрода.

4. Выявлены закономерности электрохимических процессов в литий-серных ячейках с твердым серным электродом и электролитными системами на основе растворов литиевых солей в сульфолане и его смесях с органическими растворителями. Установлено, что наиболее существенное влияние на электрохимические характеристики литий-серных ячеек оказывают транспортные и

сольватирующие свойства электролитов по отношению к полисульфидам лития.

5. Обнаружено, что скорость уменьшения емкости литий-серных ячеек в процессе циклирования существенно зависит от состояния поверхности литиевого электрода. Наличие на поверхности литиевого электрода оксидной пленки увеличивает эффективность циклирования литий-серных ячеек, но приводит к быстрому снижению их емкости в процессе циклирования. Обнаруженные явления объяснены особенностями анодных и катодных процессов, протекающих на металлическом литиевом электроде в сульфидных электролитных системах.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Шакирова Н.В., Сынг Д.Я., Чо М.Д. Циклирование серного электрода в электролитных системах на основе сульфолана и линейных эфиров (глимов) на фоне трифлата лития // Электрохимия. – 2002. – Т.38. – № 12. – С. 1501-1504.
2. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Шакирова Н.В., Мочалов С.Э. Влияние природы полимерного связующего положительных электродов на циклирование Li-S аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. – 2004. – Т.4. – №1. – С. 55-57.
3. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Шакирова Н.В., Мочалов С.Э., Иванов А.Л. Влияние состава серного электрода на циклирование Li-S аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. – 2005. – Т.5. – № 1. – С. 30-33.
4. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Шакирова Н.В., Кузьмина Е.В., Иванов А.Л., Аминова Н.А. Физико-химические и электрохимические свойства растворов полисульфидов лития в сульфолане // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т.14. - № 1. – С. 65-70.
5. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Шакирова Н.В. Li-S аккумуляторы. Новое направление развития электрохимической энергетика. // Тезисы докладов I Всероссийской научной INTERNET-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и механики многофазных систем» УГНТУ – Уфа. – 2002. – С. 102-103.
6. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Шакирова Н.В. Особенности циклирования литиевого электрода в электролитных системах содержащих полисульфиды лития // в книге Материалов VI международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетика» – Саратов. – 2005. – С. 446-448.
7. Колосницын В.С., Кузьмина Е.В., Шакирова Н.В., Карасева Е.В., Аминова Н.А. Физико-химические и электрохимические свойства растворов полисульфидов лития в сульфолане // Сборник материалов IV Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» – Томск. – 2006. – Т.2. – С. 69-70.
8. Колосницын В.С., Кузьмина Е.В., Шакирова Н.В., Карасева Е.В., Аминова Н.А. Некоторые свойства системы $Li_2S - S$ – сульфолан // Материалы IV

- Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» – Томск. – 2006. – Т.2 . – С. 70-72.
9. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Кузьмина Е.В., Шакирова Н.В., Шеина Л.В. Исследования механизмов ионного переноса в растворах полисульфидов лития в сульфолане // в книге Материалов IX международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» – Уфа. – 2006. – С. 161-167.
 10. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Шакирова Н.В., Кузьмина Е.В. Физико-химические свойства растворов полисульфидов лития в сульфолане и диглиме // в книге Материалов IX международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» – Уфа. – 2006. – С. 168-173.
 11. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Шакирова Н.В. Влияние составов электролитов и толщины электродов на свойства литий-серных аккумуляторов // в книге Материалов IX международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» – Уфа. – 2006. – С. 266-270.

Автор выражает глубокую благодарность заведующему лабораторией электрохимии ИОХ УНЦ РАН доктору химических наук, профессору Колосницыну Владимиру Сергеевичу за научные консультации, внимание и помощь, оказанные при выполнении работы.

Соискатель

Шакирова Н.В.