

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

На правах рукописи

Ушакова Елена Евгеньевна

Исследование интерфейсов лития с полимерными электролитами

1.4.15 – химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Иткис Даниил Михайлович

Москва – 2024

Оглавление

Список условных обозначений	6
Введение	7
Глава 1. Обзор литературы	14
1.1. Литий - металлические химические источники тока	14
1.1.1. Металлический литий, как материал отрицательного электрода	14
1.1.2. Проблемы использования литиевых ХИТ с жидкими электролитами.....	15
Защитный слой SEI.....	16
1.1.3. Электролиты для литиевых ХИТ	18
Жидкие электролиты	20
Твердые полимерные электролиты	24
1.2. Методы исследования SEI	26
1.3. Строение и свойства SEI.....	31
1.3.1. Строение и свойства SEI в жидких электролитах	31
Вакансионная модель	33
Модель двухслойного SEI.....	34
Мозаичная модель.....	35
Модель кулоновского взаимодействия	35
Термодинамика образования SEI	36
Современные представления о SEI: обобщение теорий	38
1.3.2. Строение и свойства SEI в полимерных электролитах.....	39
1.3.3. Требования к SEI и составу электролита для формирования стабильной пленки	41
1.4. Общие экспериментальные подходы к «стабилизации» SEI.....	42
1.4.1. Стабилизация SEI в жидких электролитах	43
Модификация «естественного» SEI	43

Использование фонового электролита для подавления электродиффузии.....	46
«Искусственные» защитные покрытия.....	47
Использование концентрированных электролитов типа «растворитель в соли»	49
1.4.2. Стабилизация SEI в твердых электролитах.....	54
Использование ТПЭ на основе ПЭО.....	54
Использование катион-проводящих ТПЭ.....	55
1.5. Исследование строения и свойств SEI на границе лития с твердыми полимерными электролитами.....	57
Выводы из литературного обзора.....	60
Глава 2. Материалы и методы.....	62
2.1. Приготовления электролитов.....	62
2.1.1. Приготовление жидких карбонатных электролитов с различной концентрацией соли.....	62
2.1.2. Приготовление полимерных электролитов типа ПЭО и ПЭО-ПВДФ методом литья из полимерного раствора.....	63
2.2. Электрохимические измерения.....	64
2.2.1. Исследование эволюции SEI на литиевом электроде в жидких и полимерных электролитах типа ПЭО методом импедансной спектроскопии.....	64
2.2.2. Исследование окислительно-восстановительных процессов в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли методом циклической вольтамперометрии.....	67
2.2.3. Определение формальных потенциалов Li^+/Li и расчет коэффициентов активности ионов лития в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли	69
2.2.4. Циклическое осаждение/растворение лития в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли при помощи потенциометрии.....	70
2.2.5. Исследование эволюции SEI на литиевом электроде в полимерных электролитах типа ПЭО методом импедансной спектроскопии.....	70

2.2.6. Мониторинг эволюции SEI на литиевом электроде в полимерных электролитах типа ПЭО методом циклической вольтамперометрии.....	71
2.2.7. Измерение проводимости и чисел переноса в полимерных электролитах на основе смесей ПЭО-ПВДФ.....	71
2.2.7. Режимы электроосаждения лития в карбонатном электролите в ячейке для нейтронной рефлектометрии	72
2.3. Инструментальные методы исследования	74
2.3.1. Исследование формирования SEI и электроосаждения лития методом нейтронной рефлектометрии в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли	74
2.3.2. Исследование структуры полимерных электролитов на основе ПЭО-ПВДФ методом рентгеновской дифракции (РД)	77
2.3.3. Определение температур фазовых переходов электролитов на основе ПЭО-ПВДФ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)	77
2.3.4. Идентификация полимерных электролитов на основе ПЭО-ПВДФ методом ИК-Фурье спектроскопии (ИК)	78
2.3.5. Исследование механических свойств методом температурного динамомеханического анализа (ДМА)	78
2.3.6. Получение слоев лития на поверхности ПЭО методом <i>in situ</i> физического осаждения из паровой фазы (PVD)	78
2.3.7. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия поверхности ПЭО “до” и “после” осаждения лития (РФЭС)	79
2.3.8. Спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (БТС РСП) поверхности ПЭО “до” и “после” осаждения лития	79
2.4. Квантово-химическое моделирование	80
2.4.1. Расчет энергии комплексообразования для составов LiTFSI-ПЭО-ПВДФ с использованием метода функционала электронной плотности	80
2.4.2. Метод функционала электронной плотности для моделирования пути реакции Li-ПЭО	80

Глава 3. Влияние SEI на процессы электроосаждения лития в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли	81
3.1. Анализ влияния SEI на процессы электроосаждения лития в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли электрохимическими методами	81
3.1.1. Влияние концентрации соли на стабилизирующие свойства SEI на границе литиевого электрода с жидким электролитом LiTFSI/ПК	81
3.1.1. Исследование эволюции SEI на литиевом электроде в жидких электролитах на основе LiTFSI/ПК с различной концентарцией соли методом импедансной спектроскопии	81
3.1.2. Влияние концентрации соли в электролите LiTFSI/ПК на величину формального потенциала Li^+/Li и потенциалов окисления/восстановления компонентов электролита	84
3.1.3. Определение коэффициентов активности γ_{Li^+} в растворах LiTFSI/ПК с различной концентрации соли	91
3.1.4. Влияние концентрации электролита на процессы циклического осаждения/растворения лития	92
3.2. Исследование эволюции структуры/состава SEI и однородности формирования осадков в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли методом <i>in situ</i> нейтронной рефлектометрии	96
3.2.1. Исследование формирования SEI в жидких электролитах с использованием метода вариации контраста	96
3.2.2. Исследование электроосаждения лития методом нейтронной рефлектометрии в разбавленных и высококонцентрированных электролитах	99
Глава 4. Получение и свойства полимерных электролитов на основе смесей ПЭО-ПВДФ-LiTFS	103
4.1. Зависимость проводимости и механических свойств полимерных электролитов LiTFSI-ПЭО-ПВДФ от содержания соли LiTFSI и полимерной добавки ПВДФ	103
4.2. Роль полимерных цепей ПВДФ в сольватации катионов лития (методами ТФП и ИК)	109

4.3. Зависимость чисел переноса по катиону лития от содержания соли LiTFSI и полимерной добавки ПВДФ	112
4.4. Контроль наличия микрофазовых расслоений	112
Глава 5. Образование SEI на границе лития с полимерными электролитам.	114
5.1. Исследование эволюция SEI на литиевом электроде в полимерных электролитах типа ПЭО методом импедансной спектроскопии	114
5.2. Результаты исследования процессов взаимодействия ПЭО с металлическим литием в модельных экспериментах	117
5.3. Моделирование пути реакции Li-ПЭО в рамках теории функционала электронной плотности.....	121
6. Заключение.....	125
7. Выводы.....	128
8. Список литературы	131
Благодарности	148

Список условных обозначений

БТС РСП - спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения

ДМА - динамический механический анализ

ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия

ЛМБ - литий-металлический аккумулятор

ЛИА-литий-ионный аккумулятор

НЖЭ - неводные жидкие электролиты

НР – нейтронная рефлектометрия

ПК – пропиленкарбонат

ПЭО – полиэтиленоксид

ПВДФ – поливинилиденфторид

РВС – электролиты типа «растворитель в соли»

РД – рентгеновская дифракция

РФЭС - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ТПЭ – твердые полимерные электролиты

ХИТ - химический источник тока

ЦВА - циклическая вольтамперометрия

ЭЯ – электрохимическая ячейка

LiTFSI - бис-трифторсульфонимид лития

SEI – твердофазная пленка электролита

Введение

Широко распространенные на сегодняшний день литий-ионные аккумуляторные батареи оказали глубокое влияние на нашу повседневную жизнь, однако ввиду ряда эксплуатационных ограничений они уже не могут полностью компенсировать возрастающие потребности в сфере портативной электроники, электромобилей и при масштабном хранении запасаемой энергии в возобновляемых источниках питания. В настоящее время широко исследуются и развиваются перезаряжаемые аккумуляторные системы «нового поколения» в попытке увеличить выдаваемую ими энергию и мощность на единицу объема и массы [1–3]. Одним из возможных вариантов является то, что такие аккумуляторы будут использовать металлический литий, как материал отрицательного электрода в литий-металлических, литий-серных или литий-кислородных перезаряжаемых источниках тока. В частности, переход от литий-ионных аккумуляторов к литий-серным или литий-кислородным позволит увеличить удельную энергию, выдаваемую литий-ионными аккумуляторами, в несколько раз [3].

Одна из основных причин, препятствующих успешному развитию перезаряжаемых литий-металлических батарей (ЛМБ) с неводными жидкими электролитами (НЖЭ), связана с формированием межфазного слоя твердого электролита (“*solid electrolyte interface*” SEI) на поверхности металлического лития при контакте с электролитом [2,4–8]. С одной стороны, SEI необходим, так как это ионопроводящая и электрон-изолирующая пленка (толщиной около 15-25 Å до десятков нанометров в зависимости от среды), обеспечивающая транспорт ионов лития к электроду и в то же время предотвращающая дальнейшую реакцию жидкого электролита с высоко реакционноспособным металлом - литием [2,4–8]. С другой стороны, SEI на границе лития с неводным жидким электролитом, как правило, неоднороден по составу и структуре, хрупок и неустойчив к механическим воздействиям, поэтому он может быть легко нарушен при циклировании электрохимической ячейки (ЭЯ). Процесс образования трещин в SEI сопровождается дальнейшей реакцией электролита со свежим металлом, что приводит к неоднородному осаждению лития и способствует расходу как самого электролита, так и материала литиевого электрода. Все это снижает кулоновскую эффективность и число циклов заряда/разряда, т.е. сроки эксплуатации батареи. Кроме того, при прорастании литиевых осадков различной формы до противоположного электрода возникает опасность короткого замыкания катода и анода и последующего возгорания аккумулятора [2,4–8].

В настоящее время развиваются различные подходы по стабилизации SEI и управления его свойствами. Один из таких подходов – использование нового класса неводных жидких электролитов типа «растворитель в соли» (PBC или “*solvent - in - salt*”») [9], с повышенной концентрацией соли. Предполагается, что электролиты такого типа имеют ряд преимуществ перед стандартными электролитами. С одной стороны, повышенная концентрация соли способствует быстрой пассивации лития и дальнейшей защите от реакции с электролитом при циклировании, с другой, – позволяет уменьшить число катионов Li^+ , окруженных объемной сольватной оболочкой, что обеспечивает их доступность за счет высокой координации Li^+ анионами растворителя, облегчая их транспорт к аноду. В результате, числа переноса, α , следовательно, и проводимость по катионам лития в таких системах могут быть достаточно велики, несмотря на высокую вязкость. Предполагается, что применение высоко концентрированных электролитов позволит повысить стабильность литиевой системы в процессе работы.

Другой подход – применение твердых полимерных электролитов (ТПЭ), которые рассматриваются как одни из наиболее перспективных в сочетании с литий-металлическим анодом благодаря возможности формирования стабильных слоев SEI на их границе [8,10,11]. На это позволяет надеяться более низкая реакционная способность ТПЭ по отношению к металлическому литию и их относительно высокая механическая стабильность [12–14]. Предполагается, что более глубокое понимание химии поверхности литий-полимерных ХИТ поможет разработать новые стратегии повышения производительности и стабильности функционирования ЛМБ.

Несмотря на то, что свойства SEI в жидких электролитах были детально изучены [6,15,16], сведения о составе и структуре SEI в полимерных электролитах неполны и противоречивы [17–20]. Причина заключается в невозможности отделения объемной пленки ТПЭ от слоя SEI на поверхности лития перед исследованием, а также – в высокой реакционной способности лития, что требует особой техники эксперимента.

Целью данной диссертационной работы являлось исследование реакционной способности лития по отношению к твердым и жидким электролитам, в частности установление возможности стабилизации интерфейсных слоев в контакте с жидким электролитом с высокой концентрацией соли на основе LITFSI в пропиленкарбонате (ПК), а также твердым полимерным электролитом на основе LITFSI в матрице полиэтиленоксида (ПЭО).

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка методики *in situ* определения количественных характеристик структуры и состава SEI в жидких карбонатных электролитах при помощи нейтронной рефлектометрии.
2. Выявление влияния концентрации электролита на процессы формирования SEI и циклического осаждения/растворения лития. Изучение формальных потенциалов пары Li^+/Li в зависимости от концентрации соли.
3. Выбор и модификация состава твердого полимерного электролита с целью улучшения механических свойств без потерь ионной проводимости.
4. Выявление характера взаимодействия металлического лития с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) на основе ПЭО электрохимическими и спектроскопическими методами и определение состава SEI на границе раздела $\text{Li}/\text{ПЭО}$;

В качестве **объектов исследования** в работе были выбраны: металлический литий, жидкие электролиты на основе соли бистрифторсульфонимида лития (LiTFSI) в пропиленкарбонате, полимерные пленки на основе полиэтиленоксида (ПЭО), ПЭО с солью LiTFSI и смеси на основе ПЭО-LiTFSI с поливинилиденфторидом (ПВДФ) с контролируемым содержанием воды.

Исследование протекающих процессов в модельных электрохимических и химических системах проводили с использованием **комплекса современных методов**: циклической вольтамперометрии (ЦВА), импедансной спектроскопии, оптической микроскопии с поляризованным светом, рентгеновской дифракции (РД), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), динамического механического анализа (ДМА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в том числе РФЭС высокого давления до 1 мбар), спектроскопии ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (БТС РСП), нейтронной рефлектометрии (НР).

Научная новизна работы сформулирована в следующих положениях, которые выносятся на защиту:

1. Использование электролитов с повышенной концентрацией соли от 4М LiTFSI (3.33 моль/кг) в ПК приводит к образованию слоя SEI с меньшим удельным сопротивлением, который стабилизирует поверхность лития, предотвращая дальнейшую реакцию с электролитом. При

этом ионная проводимость электролита падает с увеличением концентрации, поэтому оптимальная концентрация соли находится в диапазоне от 4М до 5М (от 3.33 до 4.17 моль/кг).

2. Впервые метод нейтронной рефлектометрии (НР), позволяющий получать усредненную информацию о поверхности на границах раздела сред, применен для *in situ* мониторинга процессов формирования SEI и электроосаждения лития в жидких карбонатных электролитах.
3. Разработанная методика замены протонированного растворителя (h-ПК) на дейтерированный (d-ПК) повышает чувствительность метода НР, что позволяет детектировать SEI и литиевые осадки нанометровой толщины, а также оценивать их пористость, шероховатость и косвенно судить о составе.
4. Согласно результатам НР в электролите с высокой концентрацией соли 5М (4.17 моль/кг), в сравнении с разбавленным 0.1М (0.08 моль/кг), образуется более тонкий SEI, а в дальнейшем при осаждении лития формируются более гладкие слои, шероховатость которых меняется незначительно по мере увеличения толщины слоя.
5. Согласно расчетам, разработанная методика *in situ* НР с применением контрастов может быть адаптирована для мониторинга формирования SEI и электроосаждения лития в полимерных электролитах на основе дейтерированного полиэтиленоксида (d-ПЭО).
6. Добавление поливинилиденфторида (ПВДФ) к смеси соли лития с полиэтиленоксидом (LiTFSI/ПЭО) позволяет получать механически стабильные свободно стоящие (т.е. без подложки) аморфные пленки ТПЭ в широком диапазоне весовых фракций ЭО:Li и ПВДФ. Пленки с мольным соотношением этиленоксида лития к литию в соли ЭО:Li = 6:1 и содержанием ПВДФ 30%масс. ((ПЭО₆LiTFSI*30%ПВДФ) имеют наибольшую проводимость из всех составов (0,1 мСм/см при 25°C и 0,3 мСм/см при 60°C).
7. Добавление ПВДФ к смеси LiTFSI/ПЭО способствует диссоциации LiTFSI за счет координации ионов Li⁺ атомами фтора аналогично атомам кислорода в ПЭО, что позволяет достичь рабочих значений проводимости ТПЭ при нагревании.
8. При контакте лития с полимерным электролитом ПЭО₂₀LiTFSI без наложения потенциала на поверхности металла формируется пассивирующий слой SEI. Согласно предложенному механизму, реакция восстановительного расщепления ПЭО литием протекает с разрывом связи С-О в молекуле полимера и образованием фрагментов алкоксида ROLi и оксида лития Li₂O, а также алкильных радикалов с последующей рекомбинацией последних и образованием

резистивных фрагментов полиэтилена. Согласно расчетам по методу ТФП, процесс является термодинамически благоприятным для молекул, состоящих из 5 или более звеньев окиси этилена.

Достоверность и обоснованность результатов определяется использованием комплекса современных экспериментальных методов мирового уровня, согласием результатов анализа образцов независимыми методами исследования, воспроизводимостью полученных экспериментальных данных для различных образцов, а также сопоставлением некоторых данных с результатами работ других авторов, выполненных для аналогичных систем.

Практическая значимость работы:

1. Проверена возможность стабилизации интерфейсов лития с жидкими электролитами типа «растворитель в соли» и полимерными электролитами на основе полиэтиленоксида во времени и при наложении потенциала.
2. Разработана новая методика мониторинга формирования пассивирующего слоя SEI и литиевых осадков при контакте лития с жидким электролитом *in situ* в модельной экспериментальной ячейке при помощи нейтронной рефлектометрии.
3. Разработан новый ТПЭ, обладающий одновременно высокой проводимостью при комнатной температуре и способный выдерживать механические нагрузки как при комнатной температуре, так и при нагревании.
4. Разработаны новые методики исследования химических процессов на поверхности металлического лития при контакте с полимерным электролитом *in situ* в модельной экспериментальной ячейке при помощи методов РФЭС и БТС РСП.

Знания, полученные в результате исследования, будут полезны при разработке полимерных электролитов для литий- полимерных аккумуляторов нового поколения.

Личный вклад автора

Все представленные результаты получены при непосредственном участии автора. Личный вклад автора состоит в подготовке образцов, в обработке большинства полученных данных, их анализе, систематизации, а также в участии в подготовке публикаций. Часть экспериментальных результатов была получена на установках *Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi* ресурсного центра «Физические методы исследования поверхности» (Санкт-Петербург, Россия), линии RGBL

синхротронного центра BESSY II (Берлин, Германия), линии GRAINS нейтронного реактора ИБР-2 (Дубна, Россия) при участии сотрудников данных установок А.А. Ревенгук, И.В. Гапона, В.И. Петренко, М.В. Авдеева, а также А.А. Рулева, А.С. Фролова. При этом автор принимал непосредственное участие в подготовке и проведении измерений, а также самостоятельно обрабатывал экспериментальные данные. Расчёты в рамках теории функционала плотности (ТФП) были проведены А.С. Фроловым и А.В. Сергеевым

Апробация работы и публикации

Материалы диссертации опубликованы в 17 работах, в том числе в 6 статьях в зарубежных научных журналах и в 11 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Результаты работы представлены на международных конференциях: The XXIV International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2020); конкурс на соискание Премий ОИЯИ для молодых ученых и специалистов., Дубна, Россия, 4 декабря 2019; 3rd International conference of young scientists "Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science", Московская область, Воздвиженское, Россия, 23-26 сентября 2018; 14-ая Конференция с международным участием «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» RE2018, Черноголовка, Россия, 13-16 сентября 2018; The XXII International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2018), Joint Institute for Nuclear Research, Россия, 23-27 апреля 2018; II Международная конференция молодых ученых "Актуальные проблемы современной электрохимии и электрохимического материаловедения", Воздвиженское, Россия, 17-19 декабря 2017; XXIV Научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых специалистов, Университет "Дубна", г. Дубна, Россия, 20-31 марта 2017; XIV Международная конференция "Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах", Суздаль, Россия, 11-15 сентября 2017; RACIRI SUMMER SCHOOL 2016 "Convergent Science and Technology for Society", Репино, Санкт-Петербург, Россия, 21 августа 2016 - 28 декабря 2017; 10TH CENTRAL EUROPEAN TRAINING SCHOOL on neutron techniques, KFKI, Венгрия, 2-6 мая 2016

Список опубликованных работ

1. M.V. Avdeeva, A.A. Rulev, E.E. Ushakova, L.V. Yashina, D.M. Itkis./ Monitoring of lithium plating by neutron reflectometry // Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 424. P. 378–382.

2. V. I. Petrenko, I. V. Gapon, A. A. Rulev, E. E. Ushakova, E. Y. Kataev, L. V. Yashina, D. M. Itkis, M. V. Avdeev/ Studies of electrochemical interfaces by TOF neutron reflectometry at the IBR-2 reactor // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. Vol. 994, № 1. P. 012006.

3. M. V. Avdeev, A. A. Rulev, E.E. Ushakova, Y. N. Kosiachkin, V. I. Petrenko, I. V. Gapon, D.M. Itkis./ On nanoscale structure of planar electrochemical interfaces metal/liquid lithium ion electrolyte by neutron reflectometry // *Appl Surf Sci.* 2019. Vol. 486. P. 287–291.

4. E. E. Ushakova, A. V. Sergeev, A. Morzhukhin, F. S. Napol'skiy, O. Koval'chuk, A. V. Chertovich, L. V. Yashina and D. M. Itkis./ Free-standing Li⁺-conductive films based on PEO–PVDF blends // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10, № 27. P. 16118–16124.

5. Y. N. Kosiachkin, I. V. Gapon, A. A. Rulev, E.E. Ushakova, D. G. Merkel, L. Bulavin./ Structural Studies of Electrochemical Interfaces with Liquid Electrolytes Using Neutron Reflectometry: Experimental Aspects // *J. Surf. Investig.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2021. Vol. 15, № 4. P. 787–792.

6. E. Ushakova, A. Frolov, A. Revenguk, D. Usachov, D. Itkis, L. Yashina./Solid electrolyte interface formation between lithium and PEO-based electrolyte // *Appl. Surf. Sci.* 2022. Vol. 589. P. 153014.

Глава 1. Обзор литературы

В обзоре кратко рассмотрены общие сведения о составе и свойствах SEI в жидких и твердых электролитах, а также основные методы исследования и подходы к стабилизации SEI на литиевом электроде в различных средах.

1.1. Литий - металлические химические источники тока

1.1.1. Металлический литий, как материал отрицательного электрода

С тех пор как литий-ионные аккумуляторы были введены в эксплуатацию в 1991 году, требования к перезаряжаемым источникам питания возросли в связи с развитием новых технологий и возникновением потребности перехода к аккумуляторным батареям нового типа, более мощным и энергоемким. Одним из подходов к совершенствованию современных перезаряжаемых источников питания может быть замена графитового анода литий-ионных аккумуляторов более энергоемким материалом, например, литием [21,22].

Металлический литий является уникальным материалом для отрицательных электродов аккумуляторов: самый легкий ($\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$, $M = 6,94 \text{ г/моль}$), с самым низким окислительно-восстановительным (ОВ) потенциалом среди всех металлов ($-3,04 \text{ В}$ отн. стандартного водородного электрода (СВЭ)), с максимально возможным значением удельной емкости среди всех анодных материалов (удельная емкость лития составляет $3861 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$), а аккумуляторы, изготовленные на его основе, – характеризуются максимально возможной плотностью энергии. Кроме того, литий весьма экономичен и относительно широко распространен в природе [1–3].

Использование металлических литиевых анодов позволит добиться серьезных улучшений в направлении уменьшения объема и массы устройства, в том числе и за счет снижения содержания электрохимически неактивных компонентов. При этом такие важнейшие характеристики, как плотность энергии и удельная энергия ячейки могут возрасти более чем на 200% [3]. Для сравнения, плотность энергии современных литий - ионных аккумуляторов составляет 250 Вт/кг , что на порядок ниже, чем у бензиновых двигателей внутреннего сгорания (ДВС). При замене графитового анода на литий, в системе литий – металл - оксид, Li-LMO, плотность энергии может повыситься до $\sim 440 \text{ Вт/кг}$ [3,23].

В последнее время резко возрос интерес к литиевым аккумуляторам «нового поколения» с различными вариантами высокоемких катодных материалов – это литий - серные, Li-S, и литий -

воздушные, Li-O₂ системы. Как показывают теоретические расчеты, по плотности энергии, удельной емкости и выдаваемому рабочему напряжению они способны превосходить в разы не только лучшие современные литий-ионные аккумуляторы, но и литий-металлические типа Li-LMO (с катодом из соединений внедрения лития). Переход на литий - серные и литий – воздушные системы может способствовать увеличению плотности энергии (от 440 для Li-LMO) до ~650 Вт/кг и ~950 Вт/кг, соответственно. По удельной энергии лучшие современные литий - ионные аккумуляторы достигают сравнительно высоких значений до ~700 Вт/л, что, однако, ниже, чем у литий - воздушных систем, для которых она сравнима с бензином ~1100 Вт/л (рис.1.1.) [23].

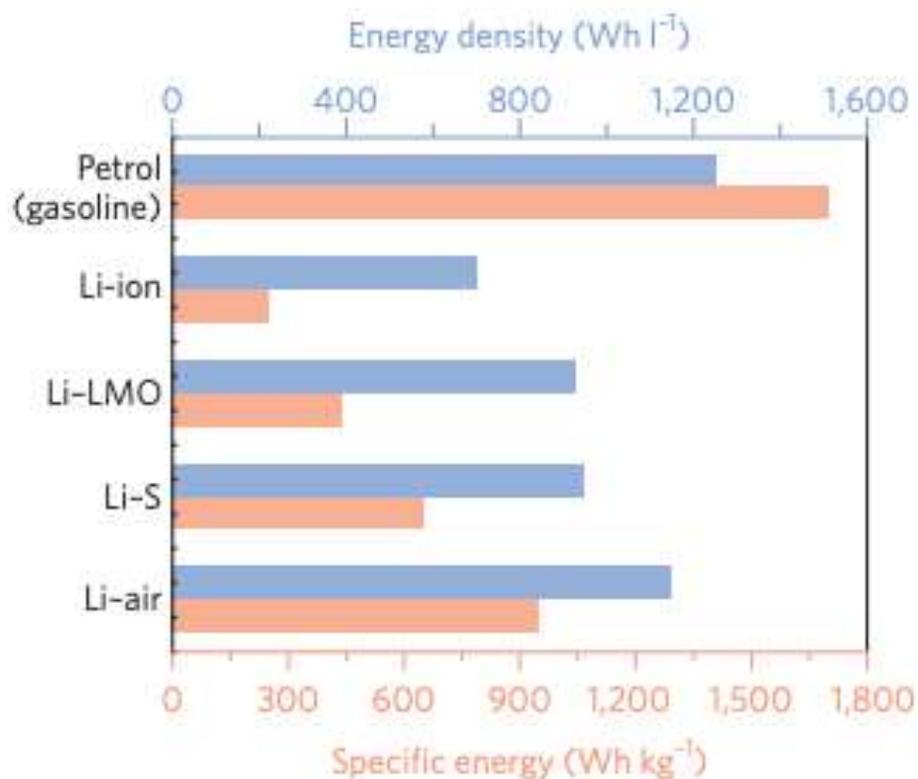


Рис. 1.1. Сравнение известных на сегодняшний день литий - ионных и литий-металлических источников энергии и бензина по показателям удельной энергии по массе (красный) и по объему (синий) [23].

1.1.2. Проблемы использования литиевых ХИТ с жидкими электролитами

Несмотря на все преимущества литиевых ХИТ, существует ряд нерешенных к настоящему моменту проблем. Основная проблема связана с необратимостью процессов осаждения-растворения

лития на аноде при циклировании, что мешает успешному внедрению в эксплуатацию литий-металлических аккумуляторов.

Литий осаждается на отрицательном электроде в виде анизотропных и изотропных структур: нитей (“вискеров”), зерен или гранул (преимущественно при низкой температуре) и их агломератов различной морфологии с развитой поверхностью («мох», «кусты» и т.д.). Это вызывает резкое снижение Кулоновской эффективности и числа рабочих циклов устройства. В худшем случае, значительное увеличение площади поверхности и проращение осадков различной формы через сепаратор до противоположного электрода приводит к возникновению короткого замыкания, а иногда – пожарам или взрывам (из-за сильного локального разогрева и плавления лития в местах контакта проросших вглубь осадков с катодом или вскипания электролита с выделением газов)[3,23].

Защитный слой SEI

Одна из причин неравномерного электроосаждения лития связана с его высокой реакционной способностью. Металлический литий термодинамически неустойчив при контакте с любыми видами органических растворителей, полимеров, а также анионам солей лития, входящим в состав электролитов литиевых перезаряжаемых источниках тока[4,6–8,16,24–26]. Изначально до взаимодействия с электролитом металлический литий покрыт пассивирующей поверхностной пленкой, состоящей из окиси лития (внутренний слой), гидроксида лития, карбоната лития (внешний слой)[6]. Приведение металлического лития в контакт с электролитом запускает целый каскад реакций с образованием нерастворимой твердоэлектролитной поверхностной пленки SEI (*solid electrolyte interface*) на межфазной границе электрод/электролит, толщиной (от 15-25 Å до десятков нанометров) со сложносоставной неоднородной структурой. Пленка SEI, сформированная в среде электролита, ведет себя как твердый электролит межфазной поверхности, который представляет собой электронный изолятор. Такой слой SEI способен проводить лишь катионы лития Li^+ , что одновременно обеспечивает защиту активного металла от коррозии, не препятствуя при этом протеканию ионного транспорта под действием электрического поля [4,6–8,16,24–26].

При циклическом переосаждении лития морфология поверхности электрода существенно меняется: формирование неоднородных литиевых осадков различной формы (нитевидных, мохообразных, кустообразных) ведет к увеличению общей площади поверхности, и все более значительная доля лития подвергается воздействию электролита с образованием нового слоя SEI (рис.1.2). Основная проблема, связанная с образованием SEI, заключается в сильном различии

механических свойств слоя SEI и металлического лития, нарастающего под ним. С увеличением объема литиевого осадка на поверхности стягивающего слоя SEI возникают разрывы. При этом образуется более тонкий слой SEI за счет взаимодействия поверхности разрыва с новой порцией электролита, вызывая, дальнейшее его разложение. Такие восстановительные процессы начинают происходить из-за значительной разницы потенциалов на границе металл/раствор, включающие восстановление растворителя, соли и всех прочих компонентов при потенциалах приблизительно на 1В выше, чем у пары Li/Li^+ [27]. Этот процесс известен как «самовосстановление», который мгновенно стабилизирует поверхность литий - металлического анода. Однако, на неоднократное формирование/разрушение SEI слоя расходуется как металлический литий, так и сам электролит. В случае использования жидкого электролита защитная функция SEI реализуется не в полной мере из-за его некоторой пористости, что не позволяет полностью пассивировать поверхность литиевого анода и предотвратить проникновение электролита к поверхности лития, что сопровождается дальнейшей реакцией с непокрытыми SEI участками литиевого электрода.

Все указанные выше процессы приводят к утрате части электролита в ходе непрерывного образования/растворения SEI, что приводит к неуклонному снижению Кулоновской эффективности (в растворителе эфире – 90-95%; в карбонатном растворителе – 80-90%) и сокращению числа рабочих циклов ячейки [23].

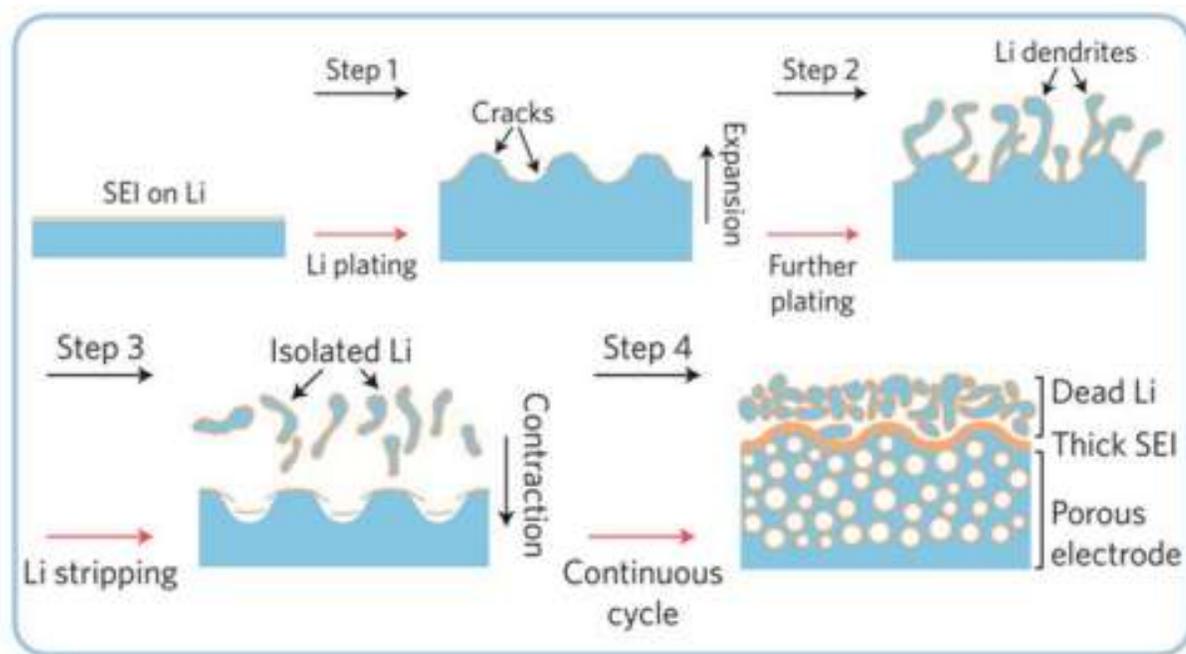


Рис.1.2. Схема, иллюстрирующая процессы деградации системы во время электроосаждения и растворении лития на аноде [23].

Кроме того, неоднородное осаждение лития может сопровождаться потерей электрического контакта осажденного и далее растворенного «вискера» с активным материалом анода, такой литий перестает участвовать в электрохимических процессах и называется «мертвым» (рис.1.2). Процесс образования неактивных аморфных осадков в объеме раствора сопровождается постоянной потерей массы активного материала анода, а также вызывает постоянный расход электролита на реакцию с «мертвым» литием. На этом фоне наблюдается непрерывное увеличение импеданса ячейки [23]. Все это приводит к необратимой потере емкости аккумулятора и также существенно сокращает срок жизни устройства.

1.1.3. Электролиты для литиевых ХИТ

Известно, что металлический литий существенно более реакционноспособен даже по сравнению с литированным графитом, нергафитируемым углеродом (*hard carbon*) или кремнием. К примеру, для формирования межфазного гетерогенного слоя SEI на углеродном отрицательном электроде в жидких карбонатных электролитах, его необходимо литировать до достижения потенциала близкого к 1,0 В[27]. Данный процесс связан с необратимой потерей емкости на первом цикле заряда литий-ионного аккумулятора. В то время как на литиевом электроде SEI начинает формироваться уже при контакте металла с раствором электролита при потенциале разомкнутой цепи (ПРЦ). В этот момент на литиевой поверхности протекают конкурентные реакции восстановления солей, растворителей, примесей и добавок. Скорости восстановления всех компонентов электролита зависят от плотности обменного тока, величины перенапряжения, температуры и прочих факторов[7]. Таким образом, при описании процессов электроосаждения лития необходимо учитывать образование SEI при контакте металла с конкретным электролитом. Далее будет рассмотрено понятие «электролит» и основные типы электролитов, наиболее распространенных в литиевых ХИТ.

Электролит представляет собой среду для переноса заряда в форме ионов между парой **электродов**. В общем случае можно выделить следующие основные типы электролитов, используемых для аккумуляторов [28–31]:

- жидкие электролиты -растворы солей в безводных органических растворителях, и находятся в жидком состоянии в диапазоне рабочих температур,

- полимерные электролиты, в которых соль растворена в твердой полимерной матрице, и гели – полимерные электролиты, пропитанные жидким растворителем - пластификатором)
- электролиты на основе ионных жидкостей и солей лития,
- неорганические твердые электролиты,
- различные композитные электролиты (полимеры с керамическими наполнителями или полимерно-неорганические смеси ионных проводников).

Тогда как электродные материалы определяют общую емкость, т.е. плотность энергии, а также число рабочих циклов ячейки, электролит, находясь в тесном контакте со всеми другими компонентами системы, определяет плотность тока (мощность), стабильность работы и безопасность ЭЯ[30,32]. В то же время возникновение границ раздела электролита с электродами порождает дополнительные требования к химической стабильности и значительно ограничивает потенциал применения материалов. В общем случае, при выборе электролита для литиевых ХИТ руководствуются следующими критериями [28,31–33]:

- высокая ионная проводимость и близкая к нулю электронная проводимость, что позволяет обеспечить быстрый перенос ионов лития и препятствовать саморазряду;
- широкое окно электрохимической стабильности (ОЭХС) (т.е. большая разница между самой низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО) и высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) электролита); для избежания деградации электролита необходимо, чтобы катодный μ_c и анодный μ_a электрохимические потенциалы находились ниже НСМО и выше ВЗМО электролита соответственно;
- инертность по отношению ко всем компонентам ячейки, включая сепаратор, токосъемники электродов и упаковочные материалы для ячеек;
- термостойкость (для жидких электролитов как точки плавления, так и точки кипения должны находиться далеко за пределами температуры эксплуатации);
- экологичность;
- простота производства и низкая себестоимость.

Жидкие электролиты

К наиболее распространенным типам электролитов для литиевых ХИТ относят жидкие электролиты, – растворы соли в безводном растворителе, которые обладают значительными преимуществами: высокой проводимостью и прекрасной смачиваемостью поверхностей электродов[33].

Идеальный *растворитель* для электролита должен соответствовать следующим критериям[28,31–33]:

- иметь высокую диэлектрическую проницаемость, т.е. растворять соли до достаточной концентрации,
- иметь низкую вязкость (η), чтобы обеспечивать легкий перенос ионов,
- оставаться инертным ко всем компонентам элемента, особенно к заряженным поверхностям катода и анода, во время работы элемента,
- его температура плавления должна быть низкой, а температура кипения – высокой, чтобы оставаться жидким в широком диапазоне температур,
- иметь высокую температур вспышки, т.е. быть безопасным,
- быть нетоксичным и экономичным.

Разнообразие упомянутых выше требований сложно удовлетворить одновременно при помощи одного растворителя, например, обеспечить высокую текучесть и высокую диэлектрическую проницаемость. Поэтому большинство литиевых электролитов для аккумуляторов основаны на растворах соли лития в смесях двух или более растворителей.

Одним из подходящих растворителей для литиевых ХИТ могла бы быть вода (с диэлектрической проницаемостью 78.5, низкой вязкостью 0.89 МПа*с и высокой полярностью) или другие протонные растворители. Однако высокий восстановительный потенциал лития является причиной бурной реакции лития с водой, присущей щелочным металлам, протекающей с образованием водорода и гидроксида лития LiOH. Поэтому вместо воды в литиевых элементах при температуре окружающей среды обычно используются безводные растворители, способные растворять достаточное количество соли лития, т.е. имеющие полярные группы, такие как карбонильные (C=O), нитрильные (C=N), сульфонильные (S=O) и эфирные связи (-O-) [28,31–33]:.

В качестве основного растворителя для жидкого электролита в ЛМБ чаще всего выбирают алкилкарбонаты: этиленкарбонат (ЭК), пропиленкарбонат (ПК), диметилкарбонат (ДМК) и диэтилкарбонат (ДЭК) и их смеси[30,31,34].

Несмотря на то, что алкилкарбонаты также термодинамически нестабильны при контакте с литием, они реагируют с ним с образованием защитного пассивирующего слоя SEI, который действует как барьер для переноса электронов между анодом и электролитом, что приводит к кинетической стабильности лития. Недостатки карбонатных растворителей проявляются в том, что слой SEI является рыхлым и недостаточно стабильным при циклировании, что приводит к короткому сроку службы ячейки, особенно при более высокой плотности тока ($>1-2 \text{ mA/cm}^2$)[31]. Эфирные растворители, такие как 1,2-диметоксиэтан (ДМЭ) и 1,3-диоксолан (ДОЛ), обладают высокой устойчивостью к восстановлению, в частности, ДОЛ разлагается на металлическом Li аноде и образует защитную пассивирующую полимерную пленку высокой эластичности, предотвращающую дальнейшее разложение электролита[35]. Однако эфирные растворители не обладают устойчивостью к окислению ($<4 \text{ В}$ отн. Li/Li⁺). Фторированные растворители, такие как фторэтиленкарбонат (ФЭК), как правило, легче восстанавливаются, но устойчивы к окислению из-за высокой электроотрицательности фтора, и считаются хорошим соразтворителем для увеличения содержания LiF в SEI [31]. В результате электролиты для литиевых ХИТ обычно включают смеси этиленкарбоната (ЭК), пропиленкарбоната (ПК) с диоксоланом (ДОЛ) и диметоксиэтаном (ДМЭ) или фторэтиленкарбонатом (ФЭК) и т.д [30,31,34].

Соли, используемые в составе электролитов, должны удовлетворять следующим минимальным требованиям [29–31]:

- полностью диссоциировать в неводной среде, а сольватированные ионы (особенно катион лития) должны иметь возможность перемещаться в среде с высокой подвижностью,
- анион должен быть устойчивый к окислительному разложению на катоде и должен быть инертен к растворителям электролита,
- как анион, так и катион должны оставаться инертными по отношению к другой ячейке компоненты, такие как сепаратор, подложка электрода и упаковочные материалы для ячеек,

- анион должен оставаться устойчивым к термически индуцированным реакциям с растворителями электролита и другими компонентами элемента.

Растворимость соли лития обычно является определяющим критерием при выборе соли для электролита. В то время как в протонных растворителях (вода, аммиак) растворение происходит за счет образования водородных связей с катионами лития Li^+ , в апротонных взаимодействие молекул растворителя с катионами соли идет за счет образования координационных связей между ионами Li^+ и электронными парами молекул растворителя. Большинство солей лития, которые соответствуют стандарту минимальной растворимости, основаны на сложных анионах, которые состоят из простого анионного ядра, стабилизированного агентом кислоты Льюиса. Например, анион гексафторфосфата лития (LiPF_6) можно рассматривать как F-комплекс, образованный кислотой Льюиса PF_5 . Такие анионы, известные как анионы суперкислот, имеют структуру, в которой формальный отрицательный заряд хорошо распределен между сильно электроноакцепторными лигандами кислоты Льюиса ($-\text{F}$, $-\text{CF}_3$ и т.д.), а соответствующие комплексные соли обычно имеют более низкую плавкость и лучше растворимы в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, чем их исходные соли с простыми анионами типа LiX (где X: Cl^- и F^-). К наиболее распространенным солям, соответствующим минимальным критериям относят: LiTFSI , LiClO_4 , LiIm , LiBOB , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 [29–31].

Для получения электролита с максимальной ионной проводимостью необходимо выбрать соль максимальной константой диссоциации и минимальной подвижностью анионов. По этим критериям литиевые соли можно расположить в следующем порядке [31]:

Средняя ионная подвижность: $\text{LiTFSI} > \text{LiBF}_4 > \text{LiClO}_4 > \text{LiPF}_6 > \text{LiAsF}_6 > \text{LiTf} > \text{LiIm}$,

Константа диссоциации: $\text{LiTf} < \text{LiBF}_4 < \text{LiClO}_4 < \text{LiPF}_6 < \text{LiAsF}_6 < \text{LiIm} < \text{LiTFSI}$.

Соли также вносят свой вклад в формирование защитных пассивирующих слоев SEI на литиевом электроде. Так, наиболее используемые литиевые соли можно расположить в порядке способности к восстановлению и влиянию на формирование стабильных интерфейсов и гладких литиевых осадков: $\text{LiBOB} > \text{LiTFSI} > \text{LiAsF}_6 > \text{LiPF}_6$ [29–31].

Термический разгон

Хотя алкилкарбонаты менее реакционноспособны, чем водные растворы, они вступают в реакцию с материалами ячейки [36–38]. При комнатной температуре алкилкарбонаты реагируют с

анодным материалом – литием (1), с образованием защитного пассивирующего слоя и выделением газа (этилена):



Другие возможные процессы могут приводить к образованию органических солей типа $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ (2):



Повышение температуры выше критической может спровоцировать *термический разгон* - каскад самовоспроизводящихся экзотермических реакций с активным выделением газа, создающего избыточное давление в ячейке. Тепловой разгон может произойти из-за внутреннего короткого замыкания, вызванного неравномерным осаждением лития, физическим повреждением или плохим обслуживанием батареи. Такой же сценарий может привести и к внешнему короткому замыканию, которое также может запустить цепную реакцию.

Состав продуктов реакций взаимодействия алкилкарбонатов с литием варьируется в зависимости от состава электролита.

При нагревании процессы (1) и (2) протекают с более высокой скоростью и с выделением тепла. Кроме того, при температурах 90-120 °С органические соли лития типа $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ подвергаются термическому разложению (3) с образованием аналогичных уравнению (1) продуктов:

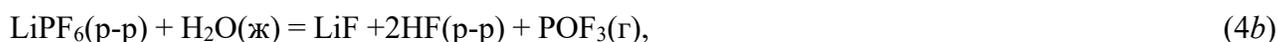


При температурах в диапазоне от 160°С до 200°С начинается реакция алкилкарбонатного растворителя с солью лития, и это происходит параллельно с описанными выше реакциями разложения анодного пассивирующего слоя.

Что касается солей, известно, что LiPF_6 разлагается по схеме:



где PF_5 представляет собой сильную кислоту Льюиса, которая может вступать в реакцию со многими алкилкарбонатами вместе со следами воды, образуя реакционноспособный HF [39]:



Как показывают модели, начало самонагрева электрохимической происходит из-за разложения поверхности раздела твердого электролита (SEI)[40,41]. Поэтому, стабилизация SEI за

счет модификации или кардинальной смены состава электролита может стать одним из потенциальных подходов к повышению безопасности и надежности систем литиевых аккумуляторов.

Твердые полимерные электролиты

Очевидными и неизбежными недостатками жидких электролитов являются возможность утечки, а также электрохимическая и термическая нестабильность, которая может привести к возгоранию и даже взрыву органических компонентов с низкой температурой кипения. Решением проблемы может переход к более безопасным и экологичным твердым полимерным электролитам (ТПЭ) [20,42–46].

Существующие на сегодняшний день ПЭ можно разделить на два основных типа: гелевые полимерные электролиты (ГПЭ) – полимерная матрица, пропитанная жидким электролитом – пластификатором, и твердые полимерные электролиты (ТПЭ) – полимерная матрица (без жидкого пластификатора) с растворенной в ней солью лития, аналогичной той, что используют в жидких электролитах[47]. ТПЭ могут быть легко получены методами литья из раствора, горячего формования или экструзии[48].

Идеальная полимерная матрица должна соответствовать некоторым существенным критериям для ее применения в качестве ТПЭ[49]:

- наличие полярных групп в полимере (-O-, -S-, -NH-), способствующих диссоциации соли посредством сольватации катионов
- высокая диэлектрическая проницаемость полимерного носителя для эффективного разделения зарядов;
- высокая гибкость каркаса, приводящая к снижению энергетического барьера для вращения связей, что облегчает сегментарное движение полимерных цепей;
- высокая молекулярная масса для обеспечения механической прочности.

В качестве полимерной матрицы в классических ТПЭ наибольшее распространение получил полиэтиленоксид $[-OCH_2CH_2-]_n$ (ПЭО). Выбор полиэтиленоксида обусловлен его особыми свойствами. Атомы кислорода ПЭО способствуют диссоциации соли без участия растворителя, а гибкость цепи (в аморфном состоянии) обеспечивает транспорт ионов лития от одного электрода к другому за счет координации ионов лития четырьмя кислородными атомами ПЭО. Как показано на

рисунке (рис.1.3), ионы диссоциируют от противоионов и координируются электронодонорными группами в полимерном носителе [49]. Это подтверждается в результате исследования структуры кристаллического комплекса $\text{P}(\text{ЭО})_6 - \text{LiAsF}_6$, в котором ионы Li^+ сольватированы кислородами ПЭО [49]. Под действием электрического поля эти катионы имеют тенденцию перемещаться из одного координационного центра (обычно состоящего из более чем трех группы доноров электронов) к другому. Такому скачкообразному перемещению ионов способствует либо сегментарное движение полимерных цепей, при котором происходит временная повторная ассоциация с противоионом перед повторной сольватацией электроно-донорными группами в полимере. Таким образом, считается, что транспорт ионов происходит по гибкоцепному механизму в аморфной части матрицы ПЭО и описывается уравнением (5.2), в то время как кристаллическая часть обеспечивает очень ограниченное движение ионов по прыжковому механизму, описываемому уравнением Аррениуса (5.1) [49,50]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \quad (5.1)$$

$$\sigma = \sigma_0 T^{-1/2} \exp(-V/(T - T_0)) \quad (5.2)$$

где E_a и V – энергия активации, k – постоянная Больцмана, T_0 – температура стеклования, σ – проводимость.

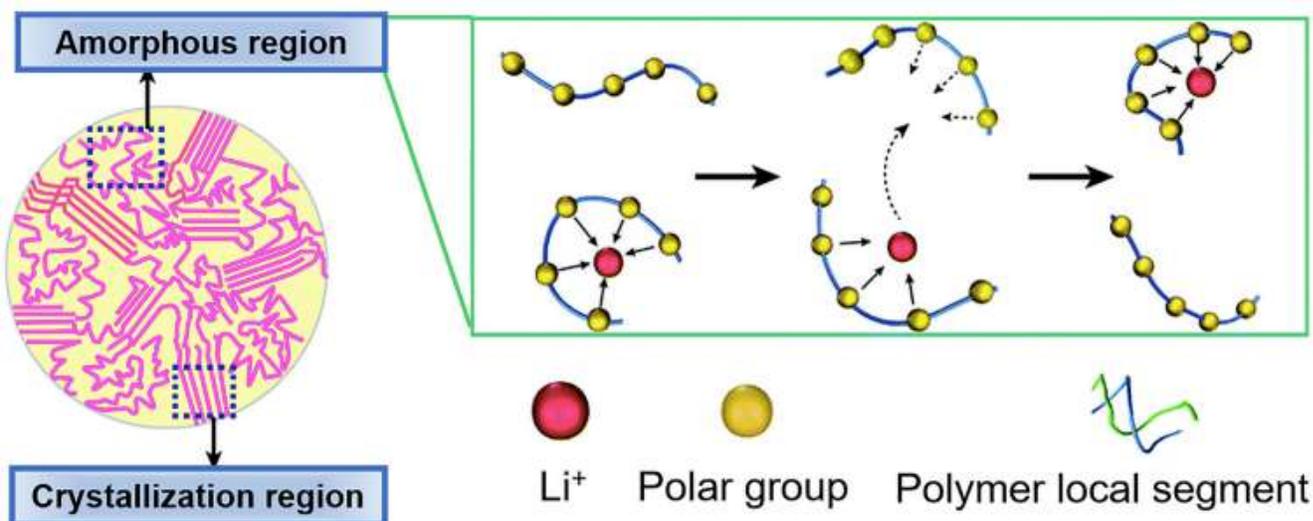


Рис.1.3. Схематическая иллюстрация механизма переноса ионов Li в ТПЭ на основе ПЭО[49]

Следовательно, ионная проводимость ТПЭ на основе ПЭО сильно зависит от соотношения кристаллической и аморфной фазы. Поскольку ПЭО находится преимущественно в кристаллической форме при температуре ниже температуры плавления 65°C , ТПЭ на его основе

обычно имеют низкую ионную проводимость порядка 10^{-7} С/см при комнатной температуре и 10^{-4} С/см при нагревании выше 65°C , когда полимер полностью аморфен, но имеет плохие механические свойства. Данное ограничение препятствует более широкому распространению ТПЭ. Для улучшения ионной проводимости SPE на основе ПЭО применяются стратегии модификации, включая изменение структуры, концентрации соли, введение органических пластификаторов или неорганических наполнителей и т.д. [49,50].

1.2. Методы исследования SEI

На границе раздела между электродами и электролитом происходит разделение заряда и протекают химические реакции, приводящие к формированию пленки SEI. Свойства SEI и их эволюция влияют на все функциональные параметры ЭХ ячейки, включая мощность, длительность и стабильность работы. Отсюда следует необходимость изучения состава, структуры и механизмов формирования SEI. Однако, электрохимические границы раздела оказываются практически недоступны для большинства инструментальных методов. По этой причине большинство экспериментов по исследованию SEI проводят *ex situ*. Исследования осложняются тем, что литий нельзя приводить в контакт с воздухом, поэтому большинство экспериментов по изучению SEI проводят на графитовом электроде и экстраполируют результаты на металлический литий. Однако это является слишком упрощенной моделью.

Химические реакции на поверхности изучают при помощи таких аналитических методов, как инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК)[51–55], рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)[56–61], спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)[62,63], оже-электронная спектроскопия (ОЭС)[56,61] и ядерный магнитный резонанс (ЯМР)[64,65]. *Морфологию поверхности* исследуют при помощи электронной микроскопии (SEM)[66], просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) [67–69] и атомно-силовой микроскопии (AFM) (структура, толщина и механические свойства)[70–72], сканирующей зондовой микроскопии (SPM)[73], а также оптической спектроскопии высокого разрешения[74].

Комплексное описание SEI может быть получено путем рационального сочетания различных методов[55,56,73], как дополняющих друг друга. В таблице 1 перечислены компоненты, образующие SEI на поверхности металлического Li анода в зависимости от состава электролита, обнаруженные различными группами исследователей.

Таблица 1. Результаты исследований состава SEI, образующегося на металлическом аноде Li в зависимости от среды.

Номер исследования	Среда/электролит	Состав SEI	Метод	Ссылка
1.1	Поверхность лития до контакта с электролитом (нативная пленка)	Внешний слой: LiOH или Li ₂ CO ₃ , углеводород Внутренний слой: Li ₂ O, LiC	РФЭС, ИК	[75]
1.2	LiBF ₄ (1.0 М) в ПК	LiF, LiOH или Li ₂ CO ₃ , углеводород		
1.3	LiBF ₄ (1.0 М) в ГБЛ (γ-бутиролактоне)	LiF, LiOH или Li ₂ CO ₃ , углеводород		
1.4	LiBF ₄ (1.0 М) в ТГФ (тетрагидрофуране)	LiF, углеводород		
2	LiClO ₄ (1.0 М) и HF (5.0 М) в ПК	Внешний слой: LiF, LiOH (Li ₂ CO ₃ или LiOCO ₂ R), внутренний слой: Li ₂ O	РФЭС, SEM	[76]
3	LiAsF ₆ в ДМК, ЭК-ДМК (1:1), и ЭК-ДЭК (1:1 об.долей)	ROCO ₂ Li, ROLi, Li ₂ CO ₃	РФЭС, <i>in situ u</i> <i>ex situ</i> ИК	[77]
4	LiPF ₆ (1 М),винилкарбонат (2 об.%), LiNO ₃ (0.1 М), ЭК/ДМК (1:1 об.долей)	ROCO ₂ Li, (-CH ₂ CH ₂ O-) _n , Li ₂ CO ₃ , Li ₃ N, LiNO ₂ , LiF, C-F	РФЭС	[78]

Номер исследования	Среда/электролит	Состав SEI	Метод	Ссылка
5.1	LiNO ₃ в ДОЛ/ДМЭ	LiN _x O _y	РФЭС, SEM	[79]
5.2	Li ₂ S ₆ в ДОЛ/ДМЭ	Li ₂ S, Li ₂ S ₂		
5.3	LiNO ₃ и Li ₂ S ₆ в ДОЛ/ДМЭ	Li ₂ S ₂ O ₃ , Li ₂ SO ₄ , LiN _x O _y , Li ₂ S, Li ₂ S ₂	РФЭС, SEM	[79] [80]
6	LiTFSI (0.8 M), Li ₂ S ₆ (0.2 M) in ДОЛ/ДМЭ (1:1 по объему)	Внешний слой: Li ₂ S ₂ O ₃ , Li ₃ N, – NSO ₂ CF ₃ Внутренний слой: Li ₂ S, Li ₂ S ₂	РФЭС, SEM	
7	LiTFSI (0.5 M), LiFSI (0.5 M) в ДОЛ/ДМЭ (2:1 по объему)	Li ₂ NSO ₂ CF ₃ , Li _y C ₂ F _x , LiF, Li ₂ S ₂ O ₄ , Li ₂ S и т.д.	РФЭС	[81]

Помимо РФЭС и ИК, химический состав слоя SEI может быть определен, например, с помощью комбинации взаимодополняющих методов ИК и спектроскопии КР, позволяющих регистрировать полярные и неполярные функциональные группы (включая двойные и тройные связи) соответственно[82]. Данные методы не требуют особой пробоподготовки, однако следует учитывать необходимость проведения исследований в инертной атмосфере.

Другой комбинированный подход - определение характеристик SEI методами РФЭС и ОЭС[83]. Эксперименты проводятся в условиях сверхвысокого вакуума, которые сильно отличаются от тех, в которых находится металлический литиевый анод внутри ЭХ ячейки. Следует отметить, что проведение количественного анализа компонентов SEI с высокой точностью (при помощи ИК, РФЭС, ОЭС или ЯМР) является довольно сложной задачей, так как при регистрации спектров наблюдаются некоторые пики перекрытия или низкое соотношение сигнал/шум.

Применение *ex situ* методов может приводить к потере информации о ряде промежуточных стадий и даже исказить результаты определения конечных продуктов электрохимических реакций на границе лития с электролитом. Между тем отсутствие прямой химической и структурной

информации часто препятствует разработке новых технологий и способствует распространению технологических подходов путем проб и ошибок. По этой причине много усилий сосредоточено на адаптации поверхностных методов для исследования интерфейсов *operando* или *in situ* в электрохимических ячейках или модельных системах. Далее речь пойдет о современном состоянии и перспективах развития данных методов исследования.

Метод **ЯМР** [84], который традиционно использовался для исследования объема материалов с помощью радиочастотных фотонов, сегодня представляется мощным методом для изучения локальной атомной структуры и межфазных явлений переноса в системах накопления и преобразования энергии. Для избирательной регистрации сигнала, поступающего от межфазной области, может быть применен ряд подходов, включая изотопную маркировку, перенос поляризации в гетероядерных системах и регистрацию сигнала спинового эха (сигнала ядерной индукции). Широкий разброс соответствующих химических сдвигов ЯМР позволяет добиться удовлетворительного спектрального разрешения даже без быстрого вращения образца. Таким образом, при определенных условиях ЯМР может быть использован для исследования электрохимических границ раздела лития с электролитом, а также эволюции SEI в процессе работы ЭХ ячейки [84–86]. Однако до сих пор о прямых *operando* наблюдениях ЭХ границ раздела с использованием методов ЯМР не сообщалось.

Исследование при помощи фотонов в инфракрасном диапазоне дает ценную информацию о структуре и ориентации химических связей на границах раздела. Межфазная чувствительность достигается за счет явление генерации суммарной частоты (**ГСЧ**)[87,88] на границе раздела и поверхностного усиления комбинационного рассеяния (**ПУКР**)[62]. Интенсивности лазерного или синхротронного излучения, как правило, достаточно, чтобы обеспечить приемлемый сигнал, регистрируемый после отражения пучка от границы раздела и прохождения через электролит. Колебательные спектроскопии ГСЧ и ПУКР уже активно используются для межфазных исследований, и в ряде работ – для исследования формирования ДЭС, окислительно-восстановительных промежуточных продуктов кислорода и других[89–95]. Однако, о каких-либо *operando* исследованиях электрохимических интерфейсов пока не сообщалось.

Большие усилия направлены на развитие *operando* и *in situ* РФЭС[96–98] спектроскопии для извлечения информации о химическом составе, степенях окисления и локальных потенциалах. Однако, на применение рентгеновского излучения для анализа поверхности литиевого электрода в собранной ЭХ ячейке накладывается ряд ограничений:

- затрудненность доступа к границе раздела электрод/электролит, обусловленного малой средней длиной неупругого свободного пробега электронов в конденсированном веществе (от нескольких ангстрем до нанометров).
- необходимость проведения измерения в чрезвычайно чистой среде в условиях сверхвысокого вакуума (от 10^{-8} до 10^{-10} мбар), несовместимого с жидкостями

В силу ограничений измерения проводят в основном в модельных электрохимических ячейках. Доступ к интерфейсу осуществляется со стороны электрода или электролита, максимальная толщина которых определяется кинетической энергией фотоэлектронов, пропорциональной энергии рентгеновских фотонов. Используя фотоны с соответствующей энергией и яркие синхротронные источники, можно проводить *operando* или *in situ* РФЭС и РАС (рентгеновская абсорбционная спектроскопия) исследования электрохимических интерфейсов на границе с двумя типами материалов:

- прозрачными для фотонов *монослойными электродами из графена*[96,97] или *металлического лития*. Использование графена в качестве “окна” для получения спектров фотоэмиссии от границы раздела с жидкостью исключает наблюдения электрохимических явлений. Проблемы радиолиза электролита, образования пузырьков под графеном и другие осложняют проведение экспериментов.
- *ион-проводящими мембранами толщиной в несколько десятков нанометров* (такими, как *Nafion*[99], *NASICON*[100], кислород проводящий оксид циркония, стабилизированный иттрием[101], нитрид кремния [102], ионные жидкости с низким давлением паров [103]), покрытых электропроводящими пленками для предотвращения подзарядки. При этом толстые мембраны необходимо сочетать с жестким рентгеновским излучением

Еще одна группа методов поверхностного анализа - методы **рентгеновского рассеяния**, позволяет извлекать структурную информацию о распределении атомов (центров рассеяния) внутри материалов на масштабах от 0,1 до 100 нм.

Метод поверхностной рентгеновской дифракции (ПРД) на источниках синхротронного излучения используется с начала 1990-х годов [104–106] для *in situ* анализа кристаллической структуры на границе монокристалл/жидкий электролит под контролем потенциала. Для этого проводят анализ зависимости интенсивности рассеянных фотонов от переданного импульса (т.е. разницы между волновыми векторами падающей и рассеянной волн), полученной в режиме

дифракции Фраунгофера. Кристаллическая структура поверхностных слоев электрода, ее эволюция в электрохимических процессах и образование фаз SEI могут быть проанализированы в различных плоскостях с использованием методов дифракции [105–108]. Это позволяет определить атомные координаты в элементарной ячейке кристалла, т.е. извлечь информацию в масштабе от 0,1 – 1 нм. Метод поверхностной рентгеновской дифракции ПРД может быть использован для исследования двойного электрического слоя (ДЭС), например, как это было сделано в работе [109] в специальных ячейках с каплющим ртутным электродом.

Близкий экспериментальный метод - рентгеновская рефлектометрия (РР), при которой угол скольжения находится между углом полного внешнего отражения (критическим углом) и областью брэгговской дифракции. Метод позволяет определить толщину, плотность и шероховатость однослойных и многослойных наноструктур размером от 1 до 100 нм (кристаллических и аморфных) на границе электрода с электролитом при помощи анализа усредненных данных о распределении плотностей длин рассеяния по глубине образца [107,108,110,111]. Для анализа интерфейса электрода с жидким электролитом методом РР, измерения проводят в двух режимах: отражения и пропускания в ячейках с соответствующей геометрией [108]. В режиме отражения увеличение толщины слоя электролита выше 10 микрон может привести к снижению потенциала электрода из-за невозможности скомпенсировать омическое падение (IR). В режиме пропускания данная проблема частично решена за счет измененной геометрии ячейки, в которой рентгеновский луч проходит через специальные окна, перпендикулярны интерфейсу. Однако, во избежание падения интенсивности пропущенного луча, необходимо также проводить оптимизацию толщины слоя электролита [108].

1.3. Строение и свойства SEI

Ввиду отсутствия надежных аналитических методов контроля формирования SEI в режиме реального времени, моделирование протекающих гетерогенных процессов, сопровождающихся транспортом ионов через границу неоднородной пленки SEI, представляется сложной задачей. Поэтому общепринятой теории, описывающей механизм образования, состав, структуру и транспортные свойства слоя SEI между электролитом и литием, по-прежнему нет. Тем менее разработан ряд моделей, которые рассмотрены в данном разделе.

1.3.1. Строение и свойства SEI в жидких электролитах

Для лучшего понимания роли SEI на границе металл/жидкий электролит в ЛМБ необходимо учитывать состав электролита. Неводные растворители можно разделить на три группы [4]:

- **тип А** – водоподобные системы, где активный металл не покрыт твердофазной пленкой SEI (например, в гальванических ваннах для анодирования алюминия); в эту группу не входят щелочные металлы; в таких системах происходит прямой обмен электронами между электродом и ионами в растворе, при электроосаждении образуют компактные гладкие покрытия, кулоновская эффективность близка к 100%
- **тип В** – системы, образующие сольватированные электроны (например, щелочные металлы в очищенных аммиаке, аминах или простых эфирах). При контакте с растворителем щелочной металл активно корродирует с образованием раствора сольватированных электронов:



Равновесие достигается, когда потенциал электрода с сольватированными электронами становится равен потенциалу щелочного металла:

$$E_M^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{M^+} = E_{e^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{e^-}, \quad (8)$$

- **тип С** – аккумуляторные системы, в которых активный металл (щелочной или щелочноземельный) покрыт защитной твердофазной пленкой SEI.

Системы типа В (щелочной металл/инертный растворитель) не могут быть использованы в составе реальных ХИТ из-за быстрого растворения электродного материала и низкой Кулоновской эффективности процессов осаждения/растворения.

Следовательно, лишь системы типа С с щелочным металлическим электродом, способные образовывать SEI при контакте с растворителем, применимы в первичных и вторичных источниках тока. Электролит должен содержать по крайней мере один компонент, который быстро реагирует с литием (или с анодом из щелочного металла) с образованием нерастворимой твердофазной пленки (SEI). Для этого в состав электролита должны входить компоненты, обладающие высоким стандартным электродным потенциалом (E^0) и высокой плотностью обменного тока (i_0) для быстрого восстановления. По сути, именно такие системы входят в состав современных коммерческих первичных литиевых ХИТ.

Механизм стабилизации поверхности щелочного металла, погруженного в жидкий электролит, был впервые исследован для первичных элементов Li–графит и Li–SO₂ в 1970-х

годах[112]. *Deu* и др. обнаружили, что стабильная работа литий–металлических батарей с жидким электролитом (в основном первичных литий-ионных батарей) основана на образовании поверхностной защитной ион-проводящей пленки, состоящей из продуктов разложения электролита, например, Li_2CO_3 – для лития, погруженного в раствор пропиленкарбоната[112]. Пассивирующий слой на поверхности металла качественно описывается как поликристаллический слой, содержащий кристаллиты различных размеров [113]. *Deu* и др также предположил, что этот слой проводит катионы лития. В 1975 году при изучении электрохимии магния в растворах тионилхлорида *Peled* и др. пришли к выводу, что магниевый электрод покрывается пассивирующим слоем, который является электронным изолятором, но ионным проводником [114]. В 1977 году *Moshtev* и его коллеги [115] заключили, что стадией, определяющей скорость осаждения лития в растворах тионилхлорида, является миграция лития в пассивирующем слое. На следующем этапе своих исследований *Peled* предложил усовершенствованную модель SEI на границе щелочного металла с ЖЭ, включающую описание состава, свойств и механизма проводимости такого слоя [116]:

Вакансионная модель

Согласно данной модели [116] в реальных ХИТ с металлическим анодом щелочные и щелочноземельные металлы мгновенно покрываются поверхностным слоем SEI толщиной не менее 15-25 Å при контакте с раствором электролита. Толщина этого свежесформированного слоя определяется диапазоном туннелирования электронов. Поверхностная пленка состоит из некоторых нерастворимых и малорастворимых продуктов реакции металла с раствором и обладает свойствами твердого электролита и электронного изолятора.

Для полуэлемента с электродом, покрытым SEI, разность потенциалов ($\Delta\varphi$) на границе металл/раствор складывается из нескольких составляющих:

$$\Delta\varphi_{\text{M/p-p}} = \Delta\varphi_{\text{M/TЭ}} + \Delta\varphi_{\text{TЭ/p-p}}, \quad (9)$$

где $\Delta\varphi$ – перенапряжение на границах: M/p-p - металл/раствор, M/TЭ - металл/твердый электролит, TЭ/p-p - твердый электролит/раствор. Обе составляющие вносят вклад в величину общего перенапряжения ячейки, и каждая из них при тех или иных условиях может влиять на общую скорость электроосаждения.

Peled предположил, что при формировании слоя SEI в объеме кристаллитов образуются вакансии Шоттки (рис.1.4 и 1.5.а), которые обеспечивают миграцию катионов лития к аноду [116].

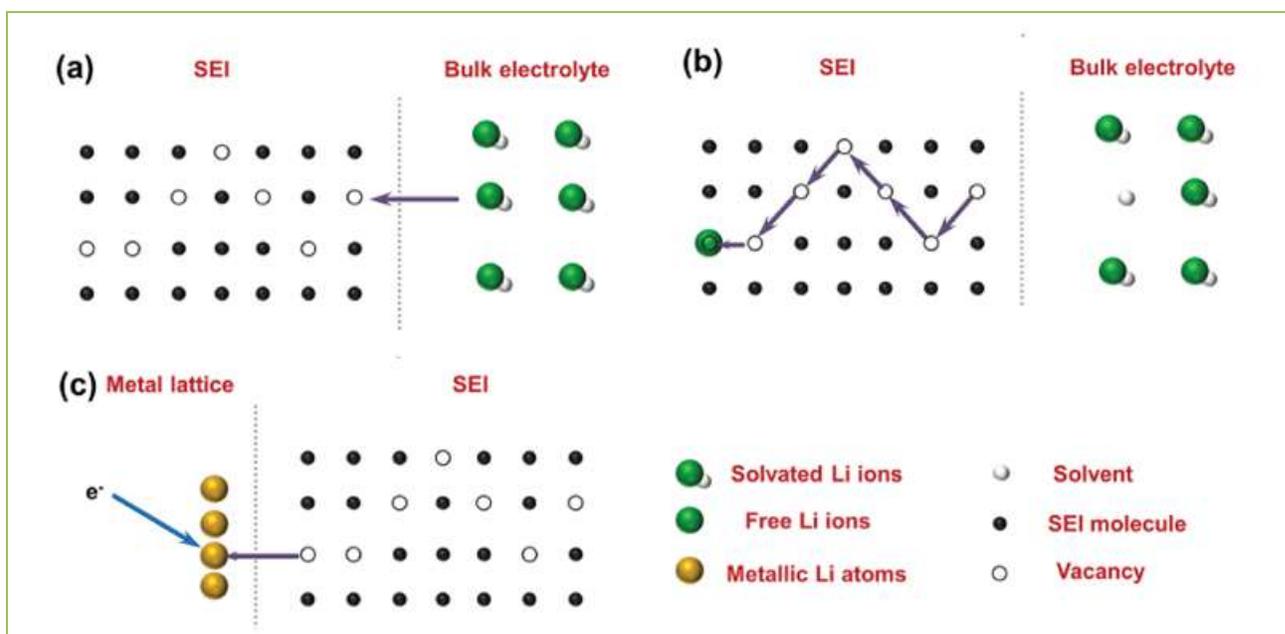


Рис.1.4. Схема переноса ионов лития из объема электролита к аноду через SEI: (a) Ион лития сбрасывает образованную ранее в диффузионном слое сольватную оболочку, состоящую из анионов соли, и таким образом получает доступ из внешнего диффузионного слоя к внутренней вакансии Шоттки слоя SEI; (b) транспорт катиона лития через SEI к аноду по свободным вакансиям Шоттки; (c) катион лития достигает поверхности анода и восстанавливается, принимая электрон от токоусъемника[14]

Модель двухслойного SEI

Несколько лет спустя, 1983 году *Peled* [4] дополнил свою модель, предположив механизм поэтапного (Рис.1.5b) формирования SEI. Особенность механизма заключается в том, что поверхностные реакции имеют ступенчатый характер и идут за счет постепенного приоритетного восстановления компонентов электролита на аноде при соответствующем потенциале. Образовавшийся SEI имеет двухслойную структуру, состоящую из тонкого, но компактного неорганического слоя вблизи электрода, состоящего из продуктов восстановления солей, и толстого, но более пористого органического слоя вблизи электролита, образованного продуктами восстановления растворителей, примесей и добавок (как схематически показано на рис. 1.5b). Впоследствии состав SEI изучался различными группами на протяжении 1980-х и 1990-х гг. [117–119]. В результате были сделаны важные выводы, на основании которых в конце 1990-х гг. *Peled* предложил модель «мозаичной структуры» SEI.

Мозаичная модель

В отличие от вакансионной модели, в модели мозаики[17] происходит одновременное восстановление всех компонентов электролита, анионов солей и растворителей, с образованием смеси нерастворимых и частично растворимых продуктов реакции: LiF , Li_2CO_3 , LiCO_2R , Li_2O , алкилкарбонатов, непроводящих полимеров и др. на аноде, имеющих структуру мелких плотноупакованных кристаллитов. Сформированный SEI обладает мозаичной структурой (рис.1.5с), что позволяет ионам лития мигрировать по гетерофазным границам. Транспорт ионов лития Li^+ в зернах SEI обеспечивается за счет наличия вакансий и внутренних дефектов решетки. На границах зерен концентрация ионов лития выше, и поэтому проводимость на границах зерен по вертикали к аноду выше, чем в объеме[8].

Модель кулоновского взаимодействия

В дополнение к известным моделям была предложена модель Куловского взаимодействия[120], описывающая взаимодействие между графитовым анодом в литиевых ХИТ и продуктами восстановления жидкого электролита (Рис.1.5d)[14]. Согласно этой модели, определенные растворители (метил алкил карбонаты, этиленкарбонат) и определенные добавки (CO_2 , SO_2 , винилкарбонат) создают компактные пассивирующие пленки, имитирующие двухслойный конденсатор, в котором локальные фиксированные положительные заряды в SEI выступают противоионами отрицательно заряженному графитовому аноду. Модель также предполагает, что взаимодействие внутренних пассивных слоев происходит по типу многослойного конденсатора. Преимущество заключается в том, что слой SEI, построенный по механизму кулоновских взаимодействий, обеспечивает покрытие превосходную стабильность за счет создания индуцированных ионных пар.

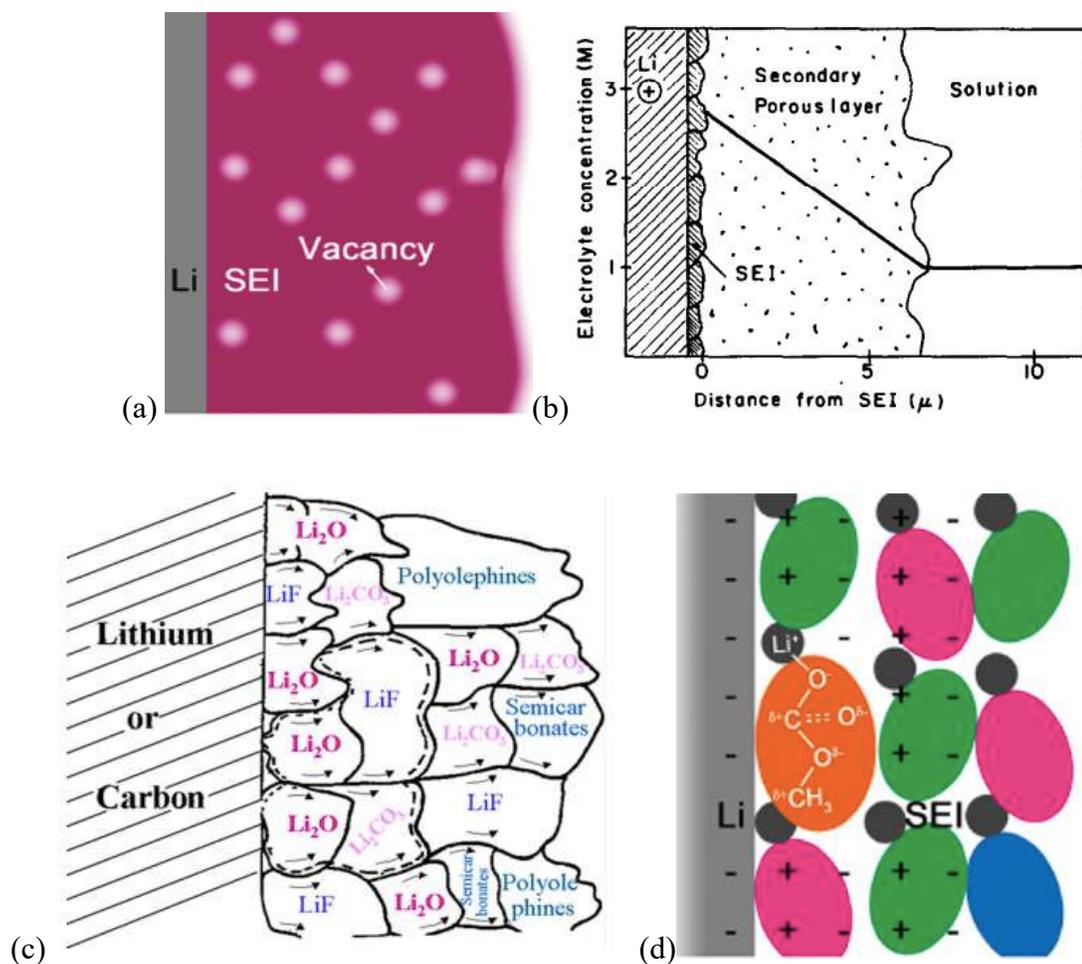


Рис.1.5. Модели строения SEI (а) модель вакансий Шоттки[16], (б) модель двухслойного SEI и схема формирования градиента концентрации в зависимости от расстояния до поверхности электрода при осаждении лития[4] (с) схематическое представление полигетеромикрофаз SEI в модели мозаики[2] (д) Модель Кулоновских взаимодействий – образование индуцированных ионных пар[16]

Термодинамика образования SEI

В 2010 году *Goodenough* и др. опубликовал классическое описание термодинамики образования SEI с точки зрения теории молекулярных орбиталей [1] (рис. 1.6). Согласно данной концепции, анод с электрохимическим потенциалом μ_A выше низшей незанятой молекулярной орбитали (НСМО) электролита провоцирует переход электронов в электролит, т.е. его восстановление. Расход электролита происходит до тех пор, пока пассивирующий слой из продуктов восстановления электролита не создаст барьер для дальнейшего переноса электронов. Аналогично, катод с электрохимическим потенциалом μ_C ниже высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО)

электролита будет окислять электролит, если пассивирующий слой не блокирует перенос электронов от ВЗМО электролита к катоду. Следовательно, для достижения термодинамической стабильности необходимо, чтобы величины электрохимических потенциалов электродов μ_A и μ_C находились в пределах окна стабильности электролита, что ограничивает напряжение разомкнутой цепи V_{OC} элемента батареи:

$$eV_{OC} = \mu_A - \mu_C \leq E_g, \quad (10)$$

где E_g – окно стабильности электролита (т.е. разница энергий НСМО и ВЗМО), e - величина заряда электрона. Пассивирующий слой SEI на границе электрода с электролитом может обеспечить кинетическую стабильность при большем V_{OC} при условии, что разница $eV_{OC} - E_g$ – не слишком велика.

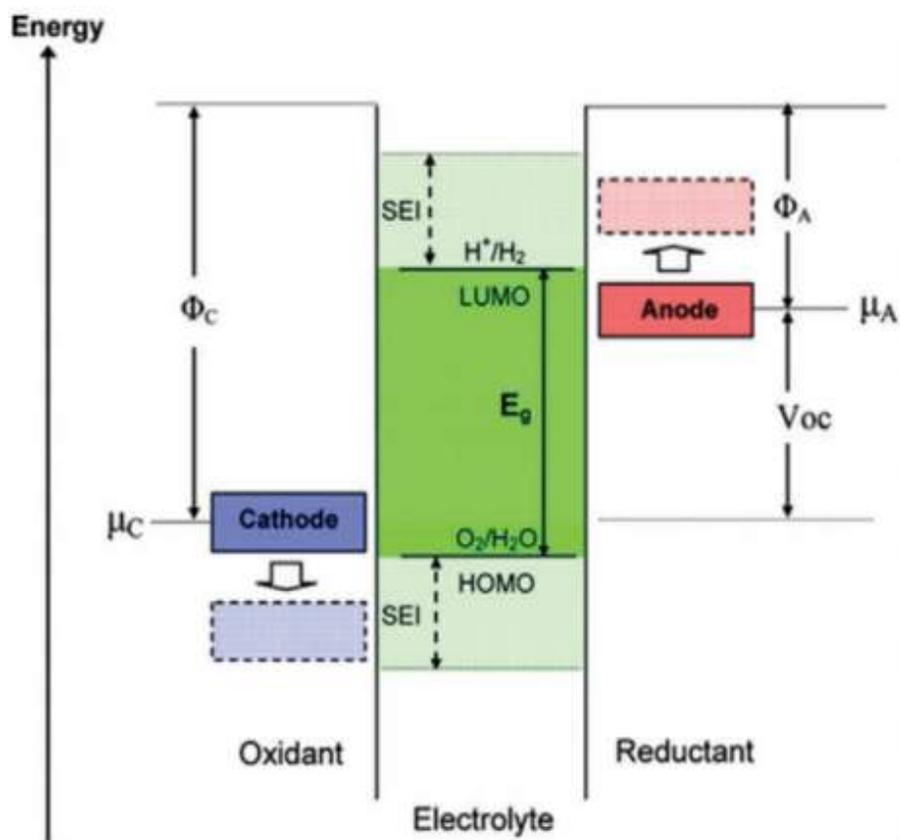


Рис.1.6. Энергетическая схема разомкнутой цепи в ЭЯ Goodenough и др.[1] Φ_A и Φ_C – функции для выражения работы анода и катода. E_g – окно термодинамической стабильности электролита.

Для выполнения условий $\mu_A > LUMO$ (НСМО) и/или $\mu_C < HOMO$ (ВЗМО) необходимо добиться кинетической стабильности за счет формирования SEI [1].

Современные представления о SEI: обобщение теорий

В настоящий момент SEI принято представлять как гетерофазное покрытие со сложной трехмерной структурой из нерастворимых и малорастворимых продуктов восстановления различных компонентов электролита, содержащих ионы щелочного металла.

Предполагается, что слой SEI обладает хорошей адгезией к поверхности лития, а его толщина определяется диапазоном туннелирования электронов и может достигать нескольких десятков нанометров в зависимости от условий осаждения: плотности тока, состава электролита, морфологии поверхности электрода [7,8] и т.д. На самом деле, SEI не является стабильным пассивирующим покрытием и продолжает расти как при хранении, так и при циклировании электрохимической ячейки независимо от используемого электролита. На практике для создания SEI толщиной 2-5 нм может потребоваться от долей секунды до нескольких часов. На свежем срезе лития, погруженном в электролит, SEI образуется почти мгновенно, менее чем за доли миллисекунды. При непрерывном же осаждении лития через SEI во время зарядки аккумулятора некоторое количество электролита расходуется на восстановление SEI в местах разрыва пленки при каждом цикле заряда [17], что, как уже было сказано, приводит к снижению токовывода. Если литиевый электрод изготовлен из коммерческой литиевой фольги, он изначально покрыт собственной поверхностной пленкой, состоящей из Li_2O , LiOH , Li_2CO_3 , Li_3N и других примесей в зависимости от условий хранения. Когда такой литий приводят в контакт с электролитом, его нативная поверхностная пленка может вступать в реакцию с растворителем, солями и примесями с образованием SEI, состав которого отличается от состава пленки образующейся на свежем электроосажденном литии в том же электролите [8,17,121].

Из-за разнообразия поверхностных реакций, которые могут протекать в различных последовательностях на поверхности лития, SEI скорее всего образован комбинацией многослойных микроструктур различной плотности и толщины в зависимости от электролита и условий циклирования. При этом различные электролиты индуцируют совершенно разные слои SEI. Для управления свойствами SEI необходимо правильно подбирать как соль, так и растворитель, а также учитывать их совместимость.

Результаты исследований показывают, что такие соли, как LiBF_6 , LiPF_6 , LiSO_3CF_3 и LiTFSI оказались более реакционноспособны по отношению к литию, чем LiClO_4 , LiBr , LiI и LiAsF_6 [122]. Это снижает кулоновскую эффективность ЭХ ячейки. Однако, LiAsF_6 высоко токсичен. Другая соль – LiPF_6 может термически разлагаться при 60-80°C [123], а также гидролизироваться [124] с образованием нежелательного HF. При этом, основным продуктом взаимодействия лития с

электролитом на основе LiPF_6 , как и LiTFSI , является фторид лития LiF , занимающий основную долю всех компонентов SEI [125,126]. Поскольку неорганические соли типа LiX термодинамически стабильны, индуцированный SEI, образованный LiPF_6 и LiTFSI и другими аналогичными солями, может быть защищен от разрушения при циклическом переосаждении лития [125,126].

Состав поверхностной пленки SEI также меняется в зависимости от используемого растворителя. Например, когда в качестве растворителя используется только ЭК, компонентом SEI в основном является $(\text{CH}_2\text{OCOOLi})_2$; в то время как при введении диэтилкарбонат/диметилкарбонат (ДЭК /ДМК) основную долю SEI составляют $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOLi}$ и Li_2CO_3 [127]. Некоторые исследования показывают, что однородность SEI может быть значительно улучшена добавлением растворителей ЭК/ПК к электролитам ДОЛ что позволяет получить однородное осаждение лития [128].

Другие факторы, влияющие на структуру и состав SEI, это вторичные реакции поверхностных частиц с компонентами раствора, сольватация поверхностных частиц, диффузия электролита через пленку и его восстановление, растворение поверхностных частиц и их повторное осаждение после достижения точки насыщения [8,17,121].

1.3.2. Строение и свойства SEI в полимерных электролитах

Факт активного роста SEI на границе Li-ТПЭ на основе ПЭО был зарегистрирован еще в ранних исследованиях 80-90х гг. (когда впервые стали использовать ТПЭ как альтернативу ЖЭ в ЛМБ) при помощи методов хронопотенциометрии и импедансной спектроскопии [20,128][123][124] Оказалось, что SEI на границе Li/ПЭ и Li/ЖЭ имеют ряд общих признаков:

- SEI на границе Li-ТПЭ имеет сложную структуру и состав;
- это электрон-изолирующая ион-проводящая поликристаллическая (полимикрoфазная) пленка, частицы которой могут быть соединены полимерным связующим, образованным *in situ*. Согласно Peled, SEI в системе Li/ПЭО-LiX (где $X = \text{I}^-$, Br^-), как и в растворах ЖЭ, предположительно, имеет структуру мозаики (рис.1.6. а), в которой ионная проводимость достигается за счет наличия дефектов решетки на границах зерен [2];
- кажущееся поверхностное сопротивление пленки SEI на границе Li-ТПЭ больше объемного, что существенно влияет на кинетику электрохимических процессов и определяет рабочие характеристики батареи;

- толщина SEI на границе Li/ПЭО увеличивается, со временем экспозиции и при циклировании ячейки, а стабилизируется от нескольких часов до нескольких суток в зависимости от температуры, типа электролита, наличия добавок и/или примесей, морфологии поверхности электрода и процедуры сборки ячейки.

В работе *Peled* и др[2]. была предложена эквивалентная схема замещения годографа импеданса для гетерогенного SEI на границе Li/ПЭ (гель или твердый (без пластификатора)) (рис.1.7 a,b) и определены приблизительная толщина твердофазной пленки (около 10 нм), ионная проводимость и энергия активации. Толщину твердофазной рассчитывали по формуле:

$$\sigma = 2\pi f_{max} \epsilon_0 \epsilon_r, \quad (11)$$

где σ - ионная проводимость слоя SEI, f_{max} - частота на максимуме полуокружности на графике импеданса, ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость свободного пространства, ϵ_r - диэлектрическая проницаемость слоя SEI, которая установлена равной десяти исходя для SEI состоящего из карбоната или гидроксида лития и пяти для полностью литированного слоя.

Основные различия между SEI в ЖЭ и ПЭ, обнаруженные в работе [17], предположительно обусловлены механическими свойствами полимерных электролитов. ПЭ при комнатной температуре состоит из смеси кристаллической и аморфной фазы раствора соли в полимере. В результате контакт лития с полимерной пленкой не является однородным, а на границе Li/ПЭ при циклировании ЭЯ образуются пустоты, высота которых может превышать толщину самого SEI (рис.1.7.с), что подтверждается результатами рентгеновской микротомографии[129].

В работе [16] выделено несколько возможных вариантов формирования SEI на границе лития с твердым полимерным электролитом и с гель-полимерным (композитным) электролитом. На рисунке 1.7 с схематично представлена межфазная граница лития с ПЭ. Твердые ПЭ имеют шероховатую поверхность, поэтому при контакте с электродом более жесткие участки кристаллической фазы повреждают (рис. 1.7 с) нативный слой на литии (А), в результате на границе обнаженного лития Li с ПЭ формируется свежий SEI (В). В то же время аморфные области полимера образуют более «мягкие» (эластичные) и равномерные контакты между полимером и литием (1 и 3 на рис. 1.7 с). В этих областях свежий SEI формируется на слое нативного оксида или в результате отступления лития во время его коррозии, когда слой нативного оксида разрушается, и зазор (С) заполняется свежим SEI (1 на рис. 1.7 с). В результате получается, что только часть (1) поверхности лития находится в тесном контакте с ПЭ.

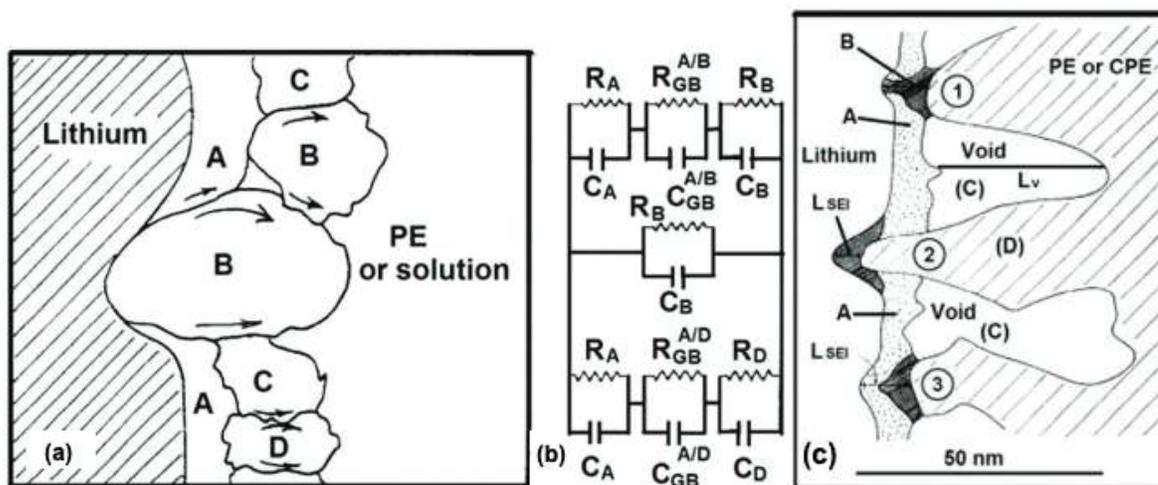


Рис.1.7. (а) Модель мозаики для SEI на литии в ПЭ: (А) увеличенный сегмент SEI с родной пленкой, (В) продукты восстановления соли: LiF или LiCl, (С) непроводящий полимер, (D) Li₂CO₃ или Li₂CO₃-R; (b) эквивалентная схема замещения интерфейса Li/ПЭ. GB: границы зерен, C_{A(B,C,D)} и R_{A(B,C,D)}: емкость и сопротивление каждой частицы; (c) схематическое представление границы раздела Li/полимерный электролит (Li/ПЭ (твердый или гель)), (А) «родная» тонкая пленка на литии, (В) свежий SEI, (С) пустоты, (D) CPE - гель-полимерный электролит или PE - полимерный электролит без пластификатора[2].

Ситуация осложняется в случае SEI в гель-полимерном электролите (CPE) из-за наличия жидкого пластификатора. Такая сложная морфология интерфейсов Li/ПЭ приводит к трудностям при измерении свойств SEI, таких как проводимость, энергия активации для проводимости, а также при интерпретации результатов. Результаты измерений меняются в зависимости от температуры, давления в ячейке, процесса подготовки полимера и морфологии поверхностной пленки нативного слоя на литии. Поэтому часто возникают различия в результатах измерений, проводимыми в разных лабораториях для одной и той же системы [17].

1.3.3. Требования к SEI и составу электролита для формирования стабильной пленки

Считается, что наличие «идеального» SEI гарантирует безопасную работу батареи, как с металлическим, так и с ионным анодом. Такой SEI должен отвечать следующим требованиям [8]:

- фиксированная толщина, близкая к нескольким нанометрам;

- числа переноса по электронам должны быть равны нулю $t_e = 0$, т. е. SEI должен блокировать поток электронов, чтобы избежать утолщения, приводящего к высокому внутреннему сопротивлению в электрохимической ячейке, ее саморазряду и падению кулоновской эффективности;
- числа переноса по катионам лития должны стремиться к единице $t_{Li^+} = 1$, что необходимо для предотвращения концентрационной поляризации и облегчения процесса осаждения лития;
- высокая проводимость для снижения перенапряжения;
- однородная структура и химический состав для равномерного распределения тока;
- хорошая адгезия к аноду;
- высокая механическая прочность (сочетание прочности и пластичности), что обеспечивает устойчивость к объемным изменениям при циклировании;
- нерастворимость в электролите,
- стабильность в широком диапазоне рабочих температур и напряжений.

В состав электролита должны входить компоненты, которые быстро реагируют с литием (или с анодом из щелочного металла) с образованием нерастворимой твердофазной пленки (SEI) с целью защиты электрода от коррозии и разложения электролита. Эти компоненты должны обладать высоким стандартным электродным потенциалом (E^0) и высокой плотностью обменного тока (i_0) для быстрого восстановления. Слой SEI должен иметь определенные механические свойства и выдерживать высокие механические нагрузки.

1.4. Общие экспериментальные подходы к «стабилизации» SEI

Обобщая известные модели строения и состава SEI, следует еще раз подчеркнуть, что главным недостатком катион-проводящей защитной пленки является ее неоднородность и низкая механическая прочность. Моделируя процессы формирования осадков на литиевом электроде [8], важно учитывать основные физические, транспортные свойства SEI, а также его химический состав. Неоднородность SEI в жидких электролитах на всей протяженности (причем не только в масштабе нанометров, но и микрометров) может стать причиной локализации осаждения - растворения лития в районе отдельных участков SEI с большей ионной проводимостью, либо с меньшей толщиной. В результате возникает механическое напряжение между нижним слоем лития с постоянно

меняющейся формой и верхним слоем SEI. Возможность компенсации напряжения за счет диффузии адатомов по гетерогранице ограничена величиной поверхностного натяжения. Таким образом, покрытие SEI не выдерживает длительные высокие нагрузки (особенно при высокой плотности тока) из-за недостаточной гибкости и механической прочности. Участки локального роста неоднородностей и выступов на литиевом электроде становятся причиной образования трещин в поверхностном слое SEI, открывая области свежего лития, тем самым усиливая локализацию роста неоднородностей за счет более активного притока электролита к этим местам. При разряде, т.е. в процессе растворения лития, неравномерное распределение тока может стать причиной образования глубоких трещин на поверхности анода (на этих участках растворение протекает активнее), способствуя формированию неоднородных осадков на последующих циклах [10].

Для решения проблем, связанных с формированием SEI на литии предложен ряд подходов по его стабилизации. Они включают *in situ* методы модификации поверхности, непосредственно в процессе электроосаждения, и *ex situ* химические и физические методы формирования защитных покрытий, а также методы замены классических жидких электролитов на гель- и твердые полимерные и другие.

1.4.1. Стабилизация SEI в жидких электролитах

Модификация «естественного» SEI

Необходимо учитывать, что состав электролита сильно влияет на состав, структуру и физико-химические свойства SEI на поверхности электрода, т.к. слой в основном, состоит из продуктов взаимодействия лития, растворителя и соли. Таким образом, в последнее время исследования по подбору различных компонентов, входящих в состав электролита (соли и растворителя), их концентрации, а также использование различных добавок [28,130–132] проводятся для решения задачи предотвращения образования неоднородных осадков на литиевом электроде (рис.1.8) [133].

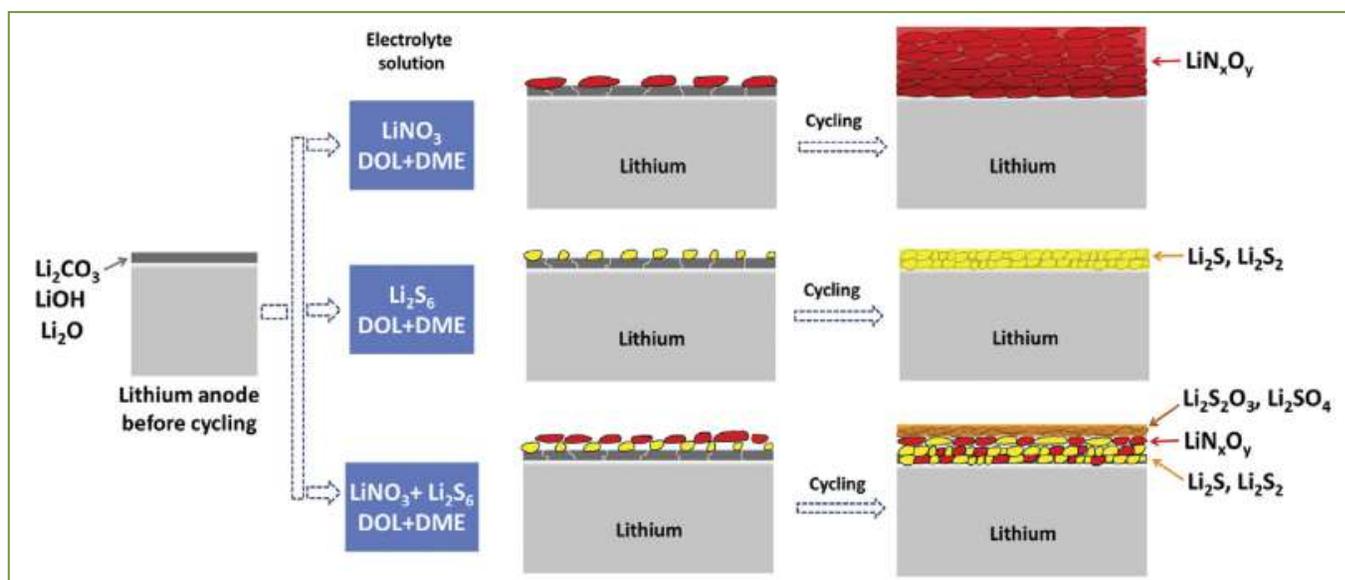


Рис. 1.8. Схема изменения строения и состава SEI на литий - металлическом аноде при циклировании в различных электролитах [133].

При варьировании состава электролита необходимо учитывать, что слой SEI характеризуется низкой механической прочностью, постепенно деформируется в процессе циклирования, и следовательно, не способен полностью блокировать рост низкоразмерных структур лития в течении длительного времени. Кроме того, в естественных условиях очень трудно добиться достаточной пассивации поверхностного слоя SEI на литиевом электроде в жидких растворах. Положительный эффект введения добавок в электролит заключается в том, что они имеют более высокий потенциал восстановления, чем растворитель и соль электролита, и способствуют формированию более стабильной, одновременно прочной и эластичной защитной пленки SEI. Кроме того, введение добавки оказывает существенное влияние не только на механические, но и транспортные свойства SEI [3,8,16,19,24,134,135]. Можно выделить несколько основных типов добавок:

1) CO_2/SO_2 : добавка CO_2 образует карбонатную пленку Li_2CO_3 , она хорошо пассивирует поверхность будучи минимально гигроскопичной, обладает высокой стабильностью и защищает литий в большинстве неводных растворителей и характеризуется более низким, чем у SEI, сопротивлением [136–138]. Отмечается, что литий, осажденный в растворах с CO_2 , образует осадки с развитой поверхностью, однако они эффективно пассивируются Li_2CO_3 и остаются в тесном контакте с электродом.

Добавка SO₂ оказалась менее эффективной для защиты литиевой поверхности, кроме того, она токсична [139,140].

2) Гидрофторид водорода (HF)[141–143]: осадки в электролитах с HF имеют форму гладких полусфер, покрытых тонкой пленкой LiF/Li₂O. Это увеличивает стабильность ячейки при циклировании, но только до тех пор, пока весь HF не будет израсходован на формирование SEI.

3) 2-Метилфуран (2Me-F)[144,145] и т.п.: 2Me-F добавка позволяет увеличить число циклов в ячейке, но избежать короткого замыкания не удастся.

4) Винилкарбонат (ВК)[146,147] и фторэтиленкарбонат (ФЭК): При повышенных температурах или электрохимическом восстановлении в процессе разряда Вк и ФЭК полимеризуются с раскрытием кольца и образует стабильную пленку на поверхности лития, продляя срок службы ячейки и повышая Кулоновскую эффективность. Однако добавление ВК к карбонатному электролиту при низкой температуре (0 °С) снижает эффективность циклирования из-за плохой миграции ионов Li⁺.

5) Инертные добавки: хлориды аммония с n-алкильной группой[144,148,149] (например, цетилтриметиламмоний хлорид), бензол и толуол. В отличие от органических добавок типа 2Me-F и ВК, этот тип добавок практически инертен к металлическому литию и образует стабильный тонкий слой на поверхности анодов Li через адсорбцию, а не декомпозицию/полимеризацию; эффективно предотвращает рост пассивационного слоя на поверхности Li, что уменьшает межфазное сопротивление [144,150].

6) Металлические ионы [149,151,152]: Sn⁴⁺, Sn²⁺, Al³⁺, In³⁺, Ga³⁺ и Bi³⁺ имеют более высокий, чем у лития, потенциал восстановления. Осаждаясь химически и/или электрохимически, они образуют тонкие слои сплавов с литием на его поверхности, подавляя разрастание осадков с развитой поверхностью.

7) Добавки солей: Литий бис(оксалато)борат (LiBOB)[153], литий дифторо(оксалато)борат (LiDFOB) [154] и литий тетрафтороксалатофосфат (LiTFOP)[155] также успешно используются в Li-ионных батареях для повышения стабильности и эффективности циклирования путем образования плотного SEI-слоя с меньшей резистивностью на поверхности электрода.

По данным упомянутых работ можно заключить, что подход использования добавок не решает проблему нестабильности SEI при длительном циклировании ячейки: сформированные защитные покрытия со временем также разрушаются при увеличении объема неравномерных

литиевых осадков, при этом для их восстановления концентрация добавок должна каким-то образом восполняться, что сложно реализовать на практике.

Использование фонового электролита для подавления электродиффузии

Опираясь на положения теории влияния краевых эффектов [156], было предложен механизм подавления роста неоднородных осадков лития с использованием эффекта «экранирования» в электростатическом поле. Согласно работе [157], в раствор электролита вводят соль, содержащую ионы неэлектроактивного металла Cs^+ в концентрации, намного меньшей, чем концентрация ионов лития. Предполагается, что, согласно уравнению Нернста, равновесный потенциал, при котором катионы Cs^+ будут восстанавливаться на катоде, окажется ниже потенциала осаждения катионов Li^+ . В результате, катионы цезия будут скапливаться на электроде под действием электростатических сил, без стадии электрохимического восстановления, образуя положительно заряженный экранирующий слой на поверхности анода, способный отталкивать одноименные заряды Li^+ . В то же время из-за краевого эффекта в электрическом поле, электростатические силы выше на выступах, чем на впадинах или плоских поверхностях, что создает условия для аккумуляции катионов добавки неэлектроактивного металла на этих выступах (рис.1.9).

В экспериментах, при электроосаждении лития из растворов 1М $LiPF_6$ в пропиленкарбонате с добавкой 0,01 и 0,05 М $CsPF_6$ получены относительно гладкие осадки. При этом кулоновская эффективность при циклировании оказалась довольно низкой. Таким образом, авторы утверждают, что катионы цезия «защищают» от дальнейшего осаждения лития на выступах поверхности, способствуя образованию более гладких литиевых осадков.

Однако, фундаментальное объяснение эффекта экранирования вызывает вопросы, связанные с применением уравнения Нернста для описания неравновесных процессов осаждения лития в условиях градиента концентраций. Кроме того, известно, что эффект экранирования возникает тогда, когда концентрация вспомогательных ионов превышает концентрацию ионов лития [158].

Помимо этого, следует отметить, что указанная система не может работать при высоких плотностях тока из-за крайней близости потенциалов восстановления Li^+ и Cs^+ .

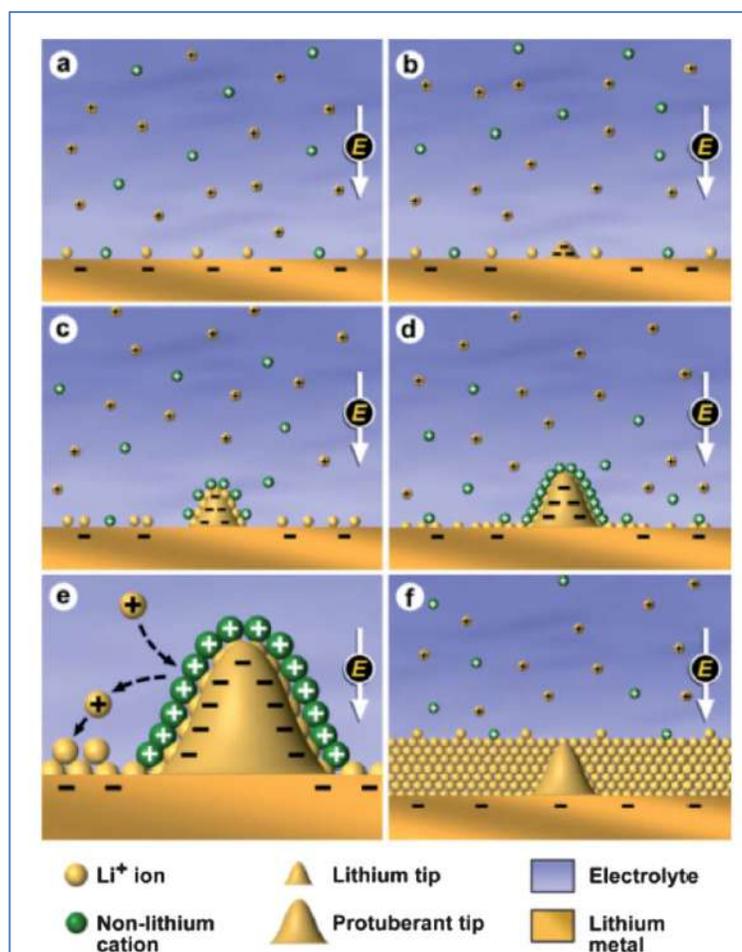


Рис. 1.9. Эффект экранирования поля при добавлении неэлектроактивных катионов цезия[157].

«Искусственные» защитные покрытия

Создание механических барьеров путем нанесения «искусственных» защитных покрытий SEI до циклирования, химическими или физическими методами, представляется перспективным методом решения проблемы низкой механической стабильности «естественного» SEI [159–161](рис.1.10). «Искусственные» SEI эффективнее препятствуют контакту поверхности литиевого анода жидким электролитом, предотвращая их химическое взаимодействие. Это позволяет избежать роста межфазного сопротивления и продлить время стабильной работы ячейки при циклировании [10,11,157,162–164].

Предварительную модификацию поверхности анода проводили путем нанесения на поверхность анода монослоя наноструктурированных и аморфных взаимосвязанных полых углеродных микрогранул, покрытий графена, а также волокнистого металлического войлока в качестве трехмерной проводящей прослойки[165] и гексагонального нитрида бора [166], кремниевых пленок на основе тетраэтоксисилана (Li-TEOS) [167].

В качестве «искусственных» покрытий могут использоваться также защитные слои Li_3N /PEDOT-co-PEG[168], различные керамические пленки, композиты на основе полимерной матрицы с включением неорганических частиц, мембраны типа LISICON [161].

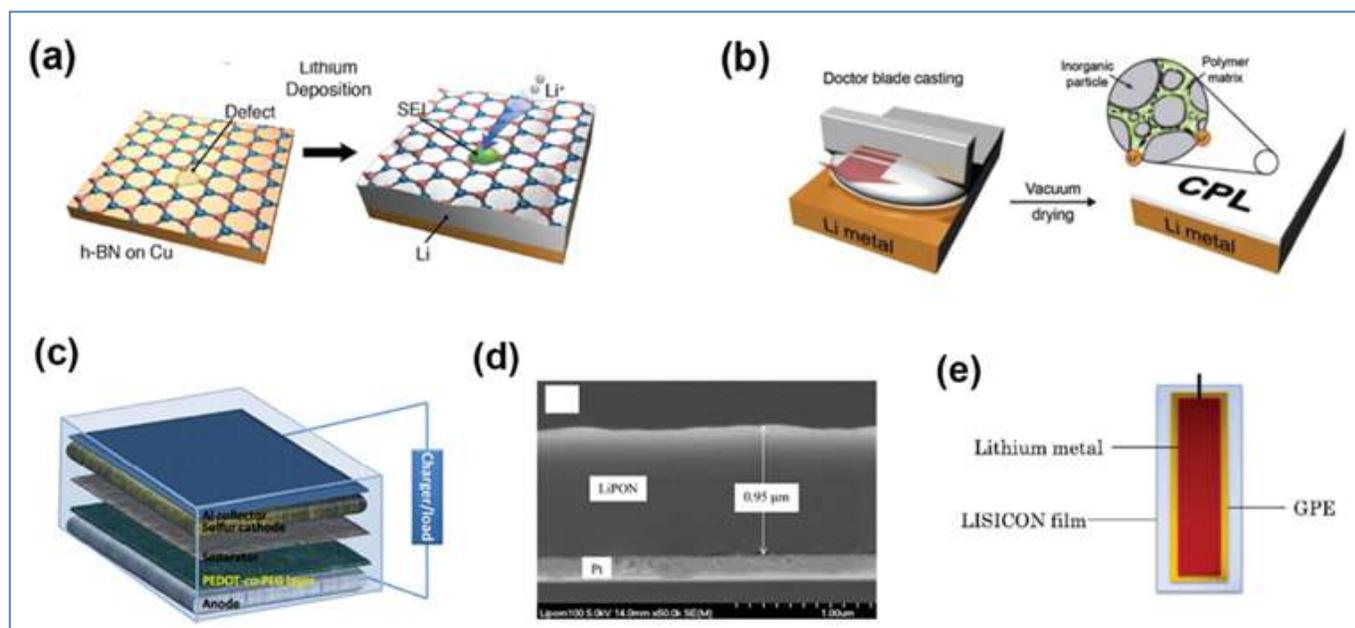


Рис. 1.10. Искусственные защитные покрытия: (а) Гексагональный нитрид бора; (b) композит на основе полимерной матрицы с включениями из неорганических частиц; (c) PEDOT-co-PEG – покрытие, (d) тонкая пленка LiPON е) пленка LISICON [161].

Обеспечить равномерный физический контакт твердого электролита с литием позволяет метод напыления пленки электролита с ионной проводимостью на поверхность металла. Полученные таким способом защитные покрытия равномерно распределяются по поверхности анода [10,11,157,162–164].

Несмотря то, что многие искусственные *ex situ* покрытия могут быть хорошей защитой для Li в исходном состоянии и имеют высокий модуль упругости[162,169] в сравнении с *in situ* покрытиями, они часто оказываются хрупкими (особенно керамические пленки, такие как Li_3N [170])

и неспособными к самовосстановлению из-за отсутствия притока новых ионов из объема раствора[171,172]. Таким образом, *ex situ* покрытия способны обеспечить хорошую защиту литиевого анода лишь в исходном состоянии, но потенциально могут разрушаться без возможности восстановления при циклировании. Возникновение дефектов и разрывов становится причиной локального образования «естественного» SEI, в результате литий осаждается неравномерно, что ускоряет выход ячейки из строя.

Использование концентрированных электролитов типа «растворитель в соли»

Одним из новых экспериментальных подходов по улучшению характеристик ячейки с литий - металлическим электродом является использование высококонцентрированных электролитов (растворитель в соли (PBC) или «*solvent - in - salt*» [9]), в которых содержание соли столь велико, что количество молекул растворителя сопоставимо с общим числом катионов и анионов соли в растворе. В то время как в разбавленных растворах небольшая часть молекул растворителя сольватирует ионы, в PBC каждая молекула растворителя участвует в сольватации ионов лития, способствуя созданию каркаса из анионов растворителя вокруг подвижных катионов соли. При этом заметно повышается окислительная и восстановительная стабильность растворителя. Следовательно, PBC могут быть стабильны в широком диапазоне электрохимических потенциалов, а также могут образовывать стабильные слои SEI на анодных поверхностях, обеспечивая их долговременную циклическую стабильность.

Согласно условно принятой классификации все жидкие электролиты можно разделить на несколько разных типов в зависимости от объемного и массового соотношений растворителя и соли в системе (рис.1.11). Экспериментально концентрацию подбирают таким образом, чтобы соотношение между основными характеристиками электролита: ионной проводимостью, вязкостью и растворимостью соли, было оптимальным.

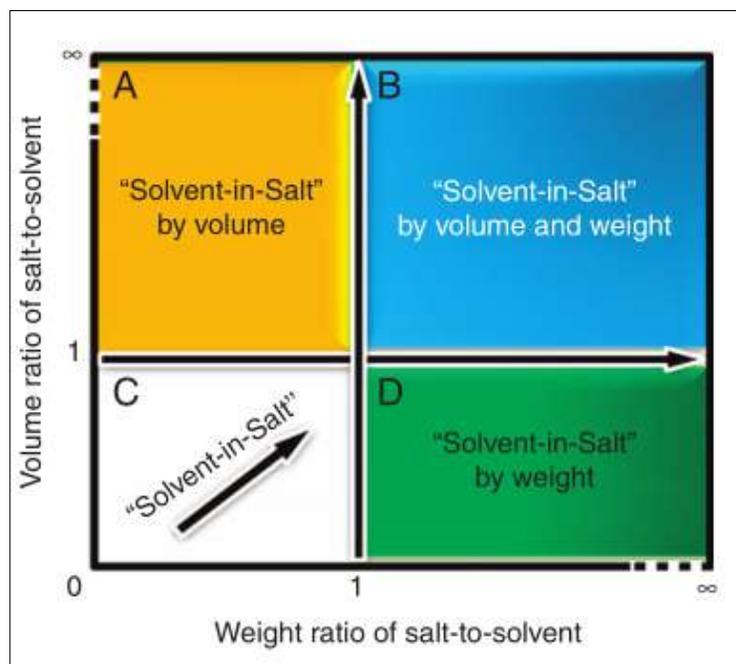


Рис.1.11. Схема распределения неводных жидких электролитов по весовому и объемному содержанию соли в растворителе. Области **A**, **B**, и **D** – соответствуют электролитам типа «растворитель в соли», где отношение объемных и массовых концентраций $[\text{соль}]/[\text{растворитель}] > 1$, в области **C** содержание растворителя в электролите по весу и объему превышает содержание соли $[\text{растворитель}] > [\text{соль}]$ [9].

Известно, что максимум ионной проводимости большинства электролитов наблюдается при низкой концентрации соли, соответствующей приблизительно 0.015 мольным долям содержания растворителя в электролите при комнатной температуре (рис.1.12) и лежит в области стандартного диапазона концентраций соли в неводных органических электролитах в пределах от 1 до 2 М (область C) [173,174]. Ввиду высокой вязкости, массы и стоимости концентрированные электролиты (области A, B и D) привлекали меньше внимания.

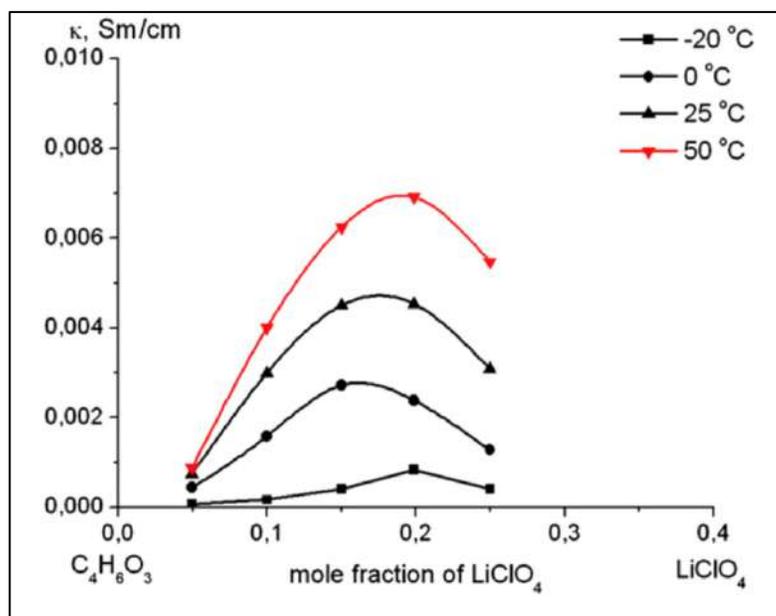


Рис.1.12 Проводимость электролитов с разным соотношением LiClO₄ в ПК при разных температурах [174]

В литиевых ХИТ концепция использования электролитов с высоким содержанием соли была предложена в 1993 *Angell* и др. для составов типа «полимер в соли» («*polymer – in – salt*») с обратным отношением содержания соли к полимеру [175]. Предполагалось, что температура стеклования будет достаточно низкой, чтобы материал мог сохранять физические свойства при комнатной температуре, демонстрируя одновременно высокую проводимость и электрохимическую стабильность в режиме эксплуатации. Однако, на практике значения температуры стеклования всегда оказывались выше комнатной, и электролит кристаллизовался.

Позднее появление интереса к теме жидких электролитов типа РВС открыло широкие возможности данного подхода. Во всех экспериментах акцент делался на том, что особая структура раствора и функциональные возможности могут быть реализованы только для сверхвысоких концентраций (растворитель/соль ≈ 1,1) и не могут проявиться при умеренно высоких концентрациях (растворитель/соль > 1,8)[176–180].

В работах 2014 – 2015 годов было отмечено, что увеличение концентрации соли в составе электролита может привести к снижению химической реакционной способности, т.е. повышению стабильности всей системы за счет снижения реакционной способности молекул растворителя и формирования стабильного SEI [177,178]. В этих работах *Y. Ymada* и др. показали, что даже ацетонитрил, крайне неустойчивый к восстановлению, становится более инертным по отношению к

металлическому литию в электролитах с повышенной концентрацией соли $>4.2\text{M}$. Раствор соли лития в ацетонитриле (с содержанием соли $> 4.2\text{M}$) остается стабильным при погружении в него литиевой фольги в течение недели, тогда, как разбавленный электролит с концентрацией соли 1M разлагается (рис.1.13 с).

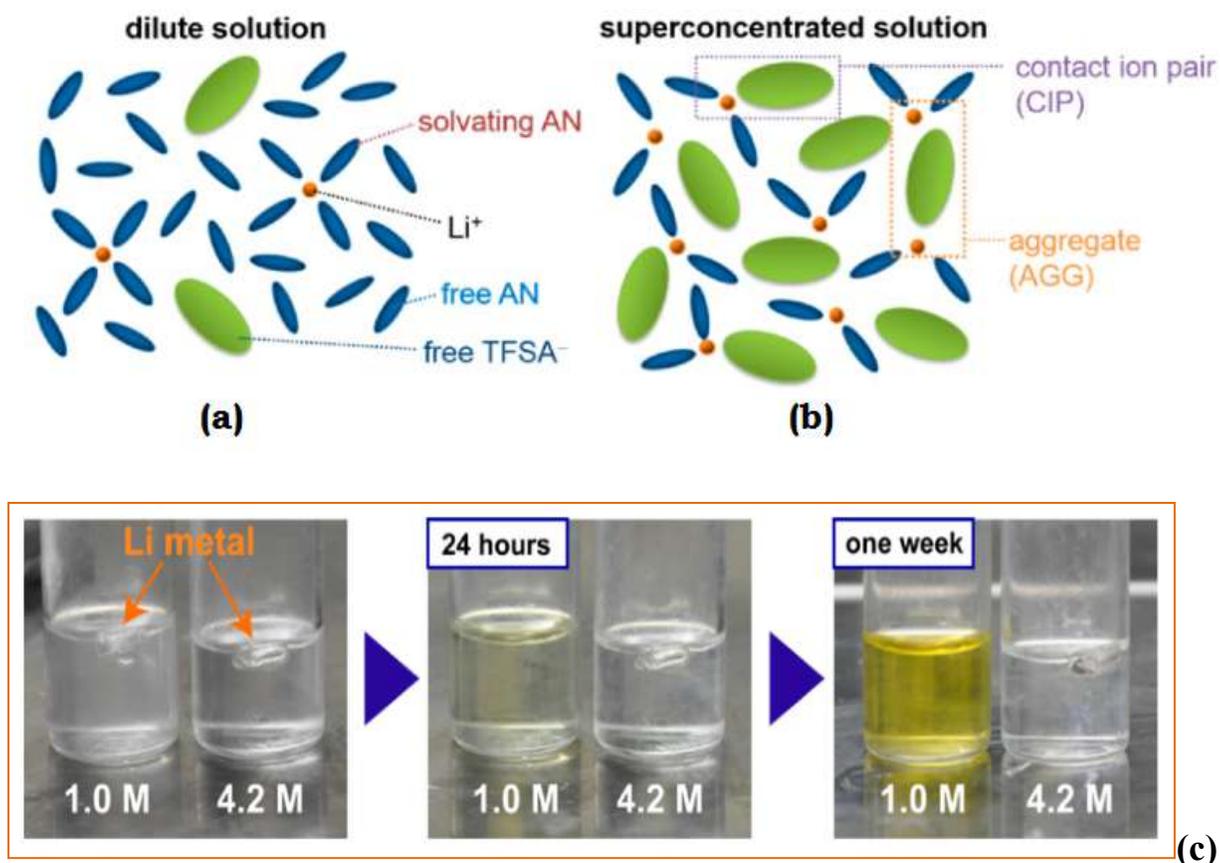


Рис. 1.13. (a) Раствор электролита с низким содержанием соли 1 моль/дм^3 LiTFSI/AN; (b) Раствор электролита с высоким содержанием соли 4.2 моль/дм^3 LiTFSI/AN: образование ионных пар; (c) Изменение реакционной способности лития при погружении литиевой металлической фольги в раствор LiTFSI/AN с концентрацией 1.0 and 4.2 моль/дм^3 при комнатной температуре 25°C [181,182].

Используя расчеты в рамках теории функционала плотности для системы LiTFSI/AN авторы предположили, что первоначальное образование SEI в PBC в основном происходит в результате восстановительного разложения анионов TFSI $^-$, а молекулы ацетонитрила устойчивы к окислительно-восстановительным процессам, происходящим вблизи металла. Такой же результат был получен методом ТФП для карбонатных PBC электролитов. Согласно расчетам LiFSI имеет

более низкую энергию НСМО (1,70 эВ), чем ЭК (0,92 эВ) и ДМК (0,54 эВ), что указывает на более высокую реакционную способность анионов соли по отношению к литию в стандартных условиях. Реакционная способность возрастает по мере того, как молярное отношение растворителя к соли уменьшается с 9,5 – в разбавленном электролите до 0,95 – в концентрированном. Теоретические расчеты удалось подтвердить экспериментально. Как показали результаты *ex situ* РФЭС, в карбонатных РВС электролитах происходит преимущественное восстановление анионов TFSI⁻ с образованием межфазного слоя, обогащенного фторидом лития LiF. Преимущества LiF заключается в том, что он эффективно изолирует электроны и блокирует их утечку через SEI, что препятствует разложению электролита [183,184]. Кроме того, наличие LiF приводит к уменьшению энергетического барьера активации для диффузии Li⁺ на границе раздела электролит/литий на целых 0,13 эВ [185], что облегчает перенос ионов Li⁺ вдоль границы раздела и способствует формированию однородной структуры слоя лития [186–188].

Другие исследователи отдают предпочтение эфирным растворителям, таким как ДОЛ и ДМЭ[29,189,190], так как, в отличие от карбонатных, они менее реакционноспособны при контакте с литием. Они имеют более низкий потенциал восстановления относительно лития, что предотвращает протекание побочных реакций и падение кулоновской эффективности. Однако, эти свойства могут не сохраняться при длительном циклировании [191,192]. В работе *L. Suo* и др. [9] описано применение высококонцентрированных эфирных электролитов на основе LiTFSI/ 1,3-диоксолан (ДОЛ: диметоксиэтан (ДМЭ) (1:1 по объему) для улучшения рабочих характеристик литий - серных электрохимических систем. Литиевые системы на основе электролитов с концентрацией соли 7М демонстрируют высокую кулоновскую эффективность и высокую стабильность при циклировании: 98.4% в течение 1000 циклов при плотности тока 4.0 мА/см². Число переноса составило $t_{Li^+} = 0.73$. *Yamada* и др.. показали, что высококонцентрированный электролит, состоящий из 5М LiFSI в ДМЭ, может быть стабильным и не разлагаться при потенциале до 5В, а также может предотвратить коррозию алюминиевых (Al) токоприемников, которая является серьезной проблемой в электролитах с низкой концентрацией соли лития[193]. *Qian* и др. обнаружили, что РВС на основе эфира с 4 М LiFSI в 1,2-диметоксиэтаноле (ДМЭ)] может значительно увеличить кулоновскую эффективность до 99,2% на ранних циклах[35].

В целом авторы вышеупомянутых исследований отмечают, что в связи с высокой вязкостью высококонцентрированных электролитов необходимо подбирать растворитель с наименьшей

вязкостью, в отличие от стандартных электролитов, основанных на растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью, а значит и вязкостью[194].

Концепция использования электролитов с повышенной концентрацией соли требует дальнейшего изучения. Исследование свойств и разработка новых высококонцентрированных электролитов могут предоставить возможности для создания безопасных и стабильных высоковольтных батарей с металлическим литиевым анодом.

1.4.2. Стабилизация SEI в твердых электролитах

Использование ТПЭ на основе ПЭО

В настоящее время применение полимерных электролитов считается одним из наиболее перспективных подходов к стабилизации SEI [20,42–46]

В отличие от жидких электролитов, ТПЭ можно считать менее реакционноспособными при контакте с металлическим литием из-за ограниченного числа окислительно-восстановительных центров и значительно меньшей скорости конвекции. Но, полимерные электролиты также образуют слои SEI, хотя их химия и структура до сих пор были охарактеризованы в очень ограниченной степени [195,196], отчасти из-за технических трудностей, рассматриваемых в дальнейшем в обзоре.

Отсутствие легко воспламеняемого растворителя также делает ТПЭ безопасными в эксплуатации по сравнению с жидкими аналогами и исключает возможность утечек и возгораний в результате экзотермической реакции лития с электролитом [197]. Помимо этого, ТПЭ в зависимости от состава и температуры характеризуются высокой эластичностью и пластичностью и могут обеспечить стабильный контакт на границе раздела литий/ТПЭ и повышенную устойчивость к изменениям объема во время эксплуатации. [197]. Кроме того, результаты моделирования показывают, что гладкие литиевые осадки могут формироваться, если использовать твердый электролит, например, полимерный, способный сопротивляться сдвигающим деформациям, величина модуля упругости которого будет в два раза больше, чем у материала анода – лития ($\approx 10^9$ Па)[198]. Таким образом, полимерные электролиты можно рассматривать как многофункциональные компоненты ячейки, обладающие одновременно транспортной и защитной функцией в составе ЛМБ.

В то же время, существует **и ряд проблем**, которые необходимо решить для успешного внедрения ЛМБ на основе ТПЭ в эксплуатацию. Среди них – высокое сопротивление на границах раздела Li/SEI/ТПЭ и относительно низкая ионная проводимость ТПЭ при комнатной температуре

($10^{-5} - 10^{-7}$ См/см) по сравнению с жидкими электролитами ($10^{-2} - 10^{-3}$ См/см)[12]. Системы на основе ТПЭ способны обеспечить приемлемые скорости циклирования лишь когда ПЭО полностью аморфен, т.е. при нагревании до 60-80°C выше температуры плавления кристаллического ПЭО, что не только ограничивает их применение, но существенно снижает механическую стабильность ТПЭ[12]. Для достижения разумного баланса между проводимостью ТПЭ на основе ПЭО и механическими свойствами пленок используется ряд подходов, направленных на подавление кристаллизации при комнатной температуре: сшивание [199,200] [200], синтез гребенчатых ТПЭ [201] и блок-сополимеров [202,203], а также получение полимерных блэндов [204–206] или добавление керамических наполнителей и наночастиц (напр. TiO_2 , SiO_2 или Al_2O_3) со свойствами кислоты Льюиса [48] и др.

Другим недостатком большинства систем с ТПЭ является неполный контакт полимера с поверхностью литиевого электрода при комнатной температуре, образующийся еще на этапе сборки ячейки. Далее площадь контакта ТПЭ с электродом уменьшается по мере циклирования из-за прогрессирующего неоднородного осаждения металла в том числе по причине наличия пустот на границе лития с ТПЭ. В результате может наблюдаться частичное отслоение литиевой фольги с потерей ионной проводимости [207,208].

Для обеспечения совместимости литиевого электрода с ТПЭ был предпринят ряд попыток сформировать стабильный и низкоомный межфазный слой SEI. Основные подходы направлены на улучшение свойств поверхности как Li электрода, так и полимерного электролита. При этом проще выполнять модификацию поверхностей полимерных материалов, чем металлического электрода Li. Примером такой модификации является формирование определенных функциональных групп на поверхности полимерной пленки. Однако, ввиду недостатка *in situ* и *operando* методов исследования образующегося в результате реакции SEI, контролируемое управление его свойствами остается нерешенной проблемой[209].

Использование катион-проводящих ТПЭ

Еще одним методом стабилизации SEI является контроль кинетики восстановления катионов лития. Если считать, что осаждение лития в виде анизотропных образований происходит за-за особенностей массопереноса в электролите путем электромиграции, то время начала роста дендритов (время Санда) обратно пропорционально квадрату числа переноса электролита по анионам: $\tau \sim 1/t_a^2$. Согласно теории, коэффициент расходования активных материалов

приближается к 100%, если подвижность ионов лития стремится к единице $t_{Li^+} \rightarrow 1$ [210]. В связи с этим большое количество работ посвящено поиску электролитов с числом переноса по анионам, близким к нулю, т.е. числом переноса по катионам лития, стремящимся к единице. Для классических жидких электролитов и бинарных твердых электролитов число переноса по катионам обычно не превышает 0,3, поэтому область поиска ограничивается твердыми ионными проводниками. Перспективными материалами этого класса являются полимерные электролиты с зафиксированным каркасом анионов, при этом катионы остаются подвижными и лишь они вносят вклад в ионную проводимость [211], [212]. Ожидается, что SEI в катион-проводящих ПЭ с фиксированным анионным каркасом не будет содержать неоднородной кристаллической составляющей, образуемой продуктами восстановления соли в бинарных электролитах, а будет пластичным полимерным. Все это должно способствовать стабильности такого SEI и повышению циклируемости ЛМБ на основе катион-проводящих ПЭ.

Примером катион-проводящих ПЭ может служить недавно полученные кросс-сшитый полимер на основе ПЭО (а) и три-блок-сополимер ВАВ-типа с блоками поли(стирол трифторметансульфониламида лития) и полиэтиленоксида (В и А соответственно, P(STFSILi)-b-ПЭО-b-P(STFSILi)[211] (рис. 1.14 а,б), число переноса по катионам в последнем составило 0,85, а проводимость при 60°C достигла $1,3 \cdot 10^{-5}$ См/см, что превышает проводимость при данной температуре большинства известных твердых полимерных ионных проводников. Другой пример катион - проводящих электролитов – полимерные мембраны *Nafion* (рис. 1.14 в) [212], допированные катионами лития ($t_{Li^+} \approx 0.87$).

Основным недостатком данного типа ПЭ, как и большинства других полимерных ионных проводников, является требование к условиям эксплуатации - высокой температуре для достижения приемлемой проводимости и обеспечения хорошего контакта с поверхностью литиевого электрода [213].

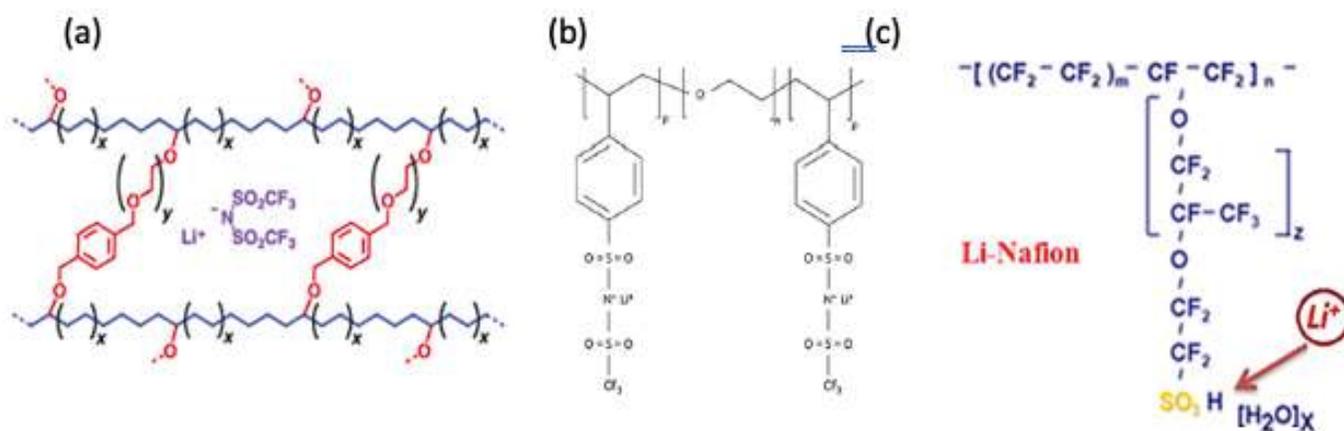


Рис.1.14. Твердые электролит для защиты литий - металлического анода а) кросс-сшитый полимер на основе ПЭО[214], б) триблоксополимер BAB- типа P(STFSILi)-b-ПЭО-b-P(STFSILi) в) катион-проводящая мембрана LiNafion [212].

1.5. Исследование строения и свойств SEI на границе лития с твердыми полимерными электролитами

На сегодняшний день состав и свойства SEI хорошо изучены для жидких электролитов, в то время как для твердых полимерных систем они продолжают изучаться при помощи различных подходов [5,7,8,16,26,123]. Ввиду высокой химической активности материала анода проведение *in situ* исследований в полимерных электролитах, также как и в жидких, является непростой задачей. Кроме того, *ex situ* исследование интерфейсов полимер/Li дополнительно затруднено ввиду сложности пробоподготовки, связанной с невозможностью аккуратного разделения объемной полимерной пленки и электрода со слоем SEI на нем.

Наиболее распространенными методами изучения SEI на границе Li/ТПЭ являются косвенные электрохимические методы, позволяющие обнаружить сам факт роста пленки SEI, но не способные дать целостную картину о составе, структуре, свойствах и механизме образования SEI [20]. Как уже сказано выше, электрохимические методы хронопотенциометрии и импедансной спектроскопии проводились на с начала 80-90-х гг. с появлением первых ТПЭ. Результаты позволили косвенно описать структуру и свойства слоя на границе Li/ТПЭ, а также вычислить его толщину. Напрямую толщина SEI, равная 12 нм, была определена в работе Kong и др.[215] при помощи метода спектроскопической эллипсометрии границ раздела Li/ПЭО–LiN(CF₃SO₂)₂ в комбинации с результатами РФЭС нативного слоя лития. Авторы предположили, что пленка SEI состоит в основном из оксида лития Li₂O.

Некоторые исследования позволили провести идентификацию состава пленок Li/ПЭО(LiClO₄) при помощи совмещения методов ЦВА[216], используемого для электроосаждения Li на тонкую золотую подложку, и *in situ* ИК-Фурье спектроскопии (ИК). В другой работе поверхность литиевого электрода изучалась при помощи комбинации методов ИК и атомно-силовой микроскопии (АСМ) после нескольких дней контакта лития с полимерным электролитом на основе ПЭО[217]. Согласно одной группе исследований [53,129,218] поверхностный слой SEI для системы Li/ПЭО-LiX состоит из алкоксидов лития в форме Li-O-R, Li-O-R-O-Li и других соединений, образованных при восстановлении анионов солей. Интересно, что аналогичные результаты ИК были получены в работе *D. Aurbach* и др [5]. для реакции лития с жидким алифатическим циклическим эфиром (тетрагидрофураном) а также в работе *Lisovska-Oleksiak* [219] и *D. Aurbach*[220] с жидкими линейными полиэфиром из родственного ПЭО семейства “гликолей” (CH₃O(CH₂CH₂O)_nCH₃). В то время как вторая группа исследований *H.Cheng*[217] и *O. Chusid* и др.[221] указывает на то, что в результате межфазных реакций ТПЭ с литием преобладают продукты восстановления солей, воды и кислорода. К такому же выводу пришел *K.J. Garri* и др.[222], который интерпретировал изображения ЭЯ на основе Li-ПЭО полученные при помощи рентгеновской микротомографии и показал, что восстановление анионов соли на первой минуте наложения потенциала (например, AsF₆ – или CF₃SO₃ – до LiF) преобладает над другими восстановительными реакциями и играет ключевую роль в процессе пассивации лития как в твердых полимерных, так и в гель-полимерных электролитах.

Для лучшего понимания состава SEI на границе литий-полимер авторами был использован прямой метод - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Измерения проводили до контакта лития с ТПЭ (ПЭО-LiN(SO₂CF₃)₂ (LiTFSI) или LiBF₄) и после контакта и циклирования ЭЯ и далее отделения полимера от поверхности литиевого электрода [223]. Результаты анализа показали, что SEI на границе Li/ТПЭ состоит из продуктов адсорбции ионов соли и/или полимерных форм анионов во внешнем слое; продуктов восстановления компонентов электролита Li₂CO₃/LiOH и LiF – в среднем слое и Li₂O и LiF – во внутреннем слое, принадлежащем нативной пленке на литии. Существует вероятность, что наличие внешнего полимерного слоя SEI обусловлено неполным отделением полимерной пленки от непосредственно самого SEI во время подготовки образца. Авторы отмечают, что SEI в ПЭО-LiTFSI имеет более высокую плотность и значительно меньшую пористость по сравнению с SEI в ПЭО-LiBF₄ (рис.1.15) [223]. Похожие результаты с использованием *ex situ* РФЭС для изучения пленки SEI на границе Li/ПЭО-LiTfI, сформированной в разряженной

Li/графитовой полуячейке после циклирования, представлены *Xu* [26]. В этой работе было идентифицировано несколько фаз SEI, образованных на границе Li/ПЭО₂₀LiTFSI: органическая (ROLi, углеводороды) и неорганическая (LiF) фазы. Однако основное внимание в работе было уделено процессам, происходящим на графитовом электроде, поэтому механизм восстановления ПЭО металлическим литием и полный состав SEI на границе Li/ПЭО не были определены. Кроме того, в двух вышеуказанных исследованиях методом РФЭС образцы были исследованы после разборки ячейки и отделения пленки ПЭО от литиевой поверхности. Данный способ не учитывает возможность загрязнения поверхности продуктами взаимодействия с воздухом. Результат искажает и невозможность четкого разделения объемного полимера от поверхностной пленки SEI на литии.

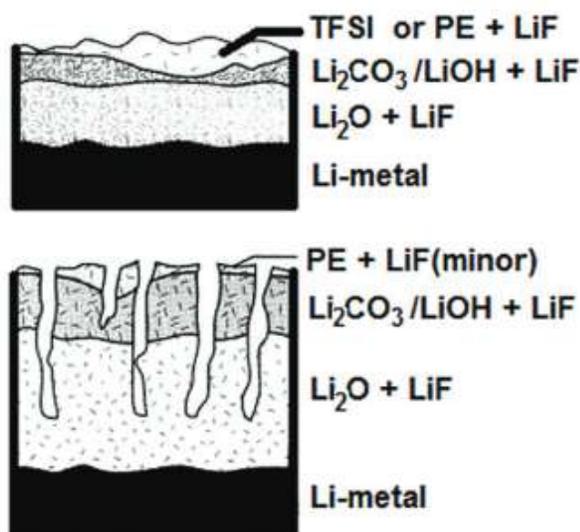


Рис.1.15. Схематическое представление поверхностного слоя, образованного на поверхности металла Li после его контакта с ПЭО-LiTFSI (верхний рисунок) или ПЭО-LiBF₄ (нижний рисунок) [223].

Помимо прочего, в работах *Dollé M.* и др.[207], *Rosso M.* и др.[224], *Liu S.* [18], *Brissot C.* [225], описаны *in situ* эксперименты по изучению формирования SEI в процессе неоднородного осаждения лития в литий-полимерных электрохимических ячейках при помощи оптической и электронной микроскопии. Однако они не дают представления о составе и структуре SEI.

Ввиду того, что существующие методы исследования SEI имеют свои недостатки, для более глубокого понимания химии поверхности лития на границе с ПЭО в следующих главах предложена новая модельная система для изучения реакции полиэтиленоксида с металлическим литием

непосредственно в экспериментальной ячейке с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС. Предполагается, что данный подход поможет разработать новые стратегии управления свойствами SEI в ТПЭ и, следовательно, повышения производительности литий-полимерных ХИТ.

Выводы из литературного обзора

Предложенные на сегодняшний день модели пытаются с разных сторон описать строение, состав и свойства SEI в жидких электролитах, а также его роль при электроосаждении лития. Показано, что неоднородный по химическому составу SEI, его хрупкость и резистивность препятствуют равномерному осаждению. В связи с этим разработан ряд подходов по модификации состава поверхностного слоя для создания механически устойчивых и одновременно пластичных SEI с высокой ионной проводимостью[8].

Одним из наиболее перспективных подходов по улучшению свойств SEI является увеличение концентрации соли в жидких электролитах. Такой подход предполагает, что при высоком содержании соли почти все молекулы растворителя будут участвовать в сольватации (за счет координации катионами Li^+), что в свою очередь позволит понизить реакционную способность растворителя по отношению к металлическому литию и положительно скажется на стабильности интерфейса литий/электролит. Несмотря на снижение проводимости при увеличении концентрации, ЭХ ячейки с концентрированными электролитами характеризуются высокой кулоновской эффективностью и имеют более продолжительный жизненный цикл[9].

Состав и роль SEI в литиевых системах с высококонцентрированными электролитами подлежат дальнейшему изучению. Поэтому, первая часть данной диссертационной работы будет посвящена исследованию возможности стабилизации SEI за счет использования электролитов типа «растворитель в соли».

Особое внимание в работе будет уделено разработке методики *in situ* определения количественных характеристик структуры и состава SEI в жидких карбонатных электролитах с различной концентрацией соли при помощи нейтронной рефлектометрии. Метод нейтронной рефлектометрии (НР) выбран потому, что, в отличие от других методов, он позволяет получать усредненную информацию по всей поверхности в режиме реального времени. Разработанный нами подход исследованию интерфейсов жидких электролитов с литием может быть распространен на системы с полимерными электролитами.

Следующим шагом будет выявление влияния концентрации электролита на процессы формирования SEI и циклического осаждения/растворения лития и величину формальных потенциалов пары Li^+/Li в зависимости от концентрации соли.

Другим перспективным подходом по стабилизации SEI является использование полимерных электролитов, что связано с низкой реакционной способностью ТПЭ по отношению к металлическому литию и относительно высокой механической стабильностью[12,13,226,227]. Однако, недостатком ТПЭ является их высокое сопротивление при комнатной температуре. Проводимость классических электролитов на основе ПЭО ограничивается его кристаллизацией. Подавление кристалличности ПЭО, например путём повышения температуры выше температуры плавления кристаллического ПЭО ($>50\text{-}60^\circ\text{C}$), пластификации апротонными растворителями или с помощью введения избыточного количества соли увеличивает ионную проводимость, но приводит к потере механической прочности [228], необходимой для практического использования. Поэтому, актуальной задачей второй части работы является выбор состава ТПЭ на основе ПЭО и его модификация, которая позволит добиться улучшения механических свойств без потерь ионной проводимости.

Третья часть работы посвящена изучению возможности стабилизации SEI в ТПЭ. В отличие от жидких электролитов[6], информация о составе и структуре SEI в полимерных электролитах неполна и противоречива[17,229,230] ввиду того, что интерфейс $\text{Li}/\text{ТПЭ}$ размыт и труднодоступен для большинства инструментов. Проблема заключается в сложности отделения объемной пленки ТПЭ от слоя SEI, образованного на поверхности лития, а также необходимости изучения высоко реактивной поверхности лития без доступа воздуха. Распространенными методами изучения $\text{Li}/\text{ТПЭ}$ SEI являются электрохимические методы, которые, как правило, являются косвенными. Они способны выявлять наличие и рост SEI, но не предоставляют прямой информации о составе, структуре и механизмах формирования SEI[20]. Для глубокого понимания химии поверхности раздела литий-полимер в настоящей работе предложена модельная система для изучения реакции полиэтиленоксида с металлическим литием непосредственно в экспериментальной ячейке с помощью методов РФЭС и БТС РСП.

Глава 2. Материалы и методы

2.1. Приготовление электролитов

2.1.1. Приготовление жидких карбонатных электролитов с различной концентрацией соли

Приготовление электролитов для исследования процессов на литиевом электроде

Исследования процессов на отрицательном электроде проводили в растворах электролитов состава LiTFSI (99.95%, *Aldrich*) в ПК (99.98%, *Aldrich*) с различной концентрацией соли (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 Концентрация растворов электролитов состава LiTFSI/ПК с различным содержанием соли

Концентрация соли LiTFSI в ПК		Мольное отношение LiTFSI:ПК	
моль/л ПК	моль/кг ПК	LiTFSI:	ПК
0.10	0.08	1:	130.28
1.00	0.83	1:	13.03
2.00	1.67	1:	6.51
3.00	2.50	1:	4.34
4.00	3.33	1:	3.26
5.00	4.17	1:	2.61
6.00	5.00	1:	2.17
7.00	5.83	1:	1.86
8.00	6.67	1:	1.63

Электролиты осушали при помощи молекулярных сит 4 Å (*Aldrich*) до влажности не более $20 \cdot 10^{-6}$ объемных долей. Влажность электролитов определяли методом титрования по Фишеру (титратор *Metrohm 831 KF Coulometr*).

Для измерений методом НР были приготовлены растворы жидких безводных электролитов состава 0.08 моль/кг (или 0.1 моль/л) LiClO_4 (99.95%, *Aldrich*) и 4.17 моль/кг (или 5 моль/л ПК) LiTFSI (99.95%, *Aldrich*) в пропиленкарбонате ПК (99.98%, *Aldrich*), где (где моль/кг - моляльность, т.е. моль соли на 1 кг растворителя). Электролит осушали при помощи молекулярных сит 4 Å (*Aldrich*) до влажности не более $20 \cdot 10^{-6}$ объемных долей. Влажность электролитов определяли методом титрования по Фишеру (титратор *Metrohm 831 KF Coulometr*).

2.1.2. Приготовление полимерных электролитов типа ПЭО и ПЭО-ПВДФ методом литья из полимерного раствора

Приготовление образцов состава ПЭО-ПВДФ-LiTFSI

Для получения пленок ТПЭ использовали порошок поли(оксиэтилена) со средней молекулярной массой $M_v \approx 1\,000\,000$ (*Sigma-Aldrich*, продукт 372781), поли(винилиденфторид) с молекулярной массой $M_v \approx 1\,000\,000$ - $1\,100\,000$ (*Solvay Solef 5130*), пропиленкарбонат (ПК безводный, 99,7%, *Sigma-Aldrich*) и бис-(трифторметансульфонил)имидид лития (99,5%, МТИ).

Пленки были приготовлены методом литья из раствора. Соотношение молей этиленоксида в ПЭО к молям соли ЭО:Li в общем составе составило 20 : 1, 10 : 1, 8 : 1, 6 : 1 и 3 : 1. Массу поли(винилиденфторида) ПВДФ рассчитывали для обеспечения массовой доли ПВДФ 0, 10, 20, 30 и 40% в полученной смеси. Растворы полимеров готовили в заполненном аргоновом боксе ($p_{\text{H}_2\text{O}} < 1 \text{ ppm}$, $p_{\text{O}_2} < 10 \text{ ppm}$). LiTFSI растворяли в безводном пропиленкарбонате (ПК) при 110 °С при постоянном перемешивании. После полного растворения ПЭО и ПВДФ последовательно добавляли в вышеуказанный раствор при интенсивном перемешивании и нагревании в соответствующих пропорциях, чтобы общее содержание сухого полимера в растворе составляло 10 мас.%. Полученные смеси перемешивали в течение 24 ч. В этих условиях полимеры полностью растворялись. Затем подготовленные композиции разливали на тефлоновые пластины и давали испариться при 110 °С в сушильном шкафу в течение 72 ч. Наконец, образцы сушили под вакуумом при 100 °С в течение 24 ч для получения сухих отдельно стоящих пленок.

Приготовление образцов состава ПЭО-LiTFSI

Порошок поли(оксида этилена) ПЭО со средней молекулярной массой $M_v \sim 1\,000\,000$ (*Sigma-Aldrich*), углеродные нанотрубки (УНТ) (одностенные $>70\%$ (TGA), *Sigma-Aldrich*), пропиленкарбонат (безводный, 99,7%, *Sigma-Aldrich*) и бис(трифторметансульфонил)имидид лития (99,5%, МТИ) использовались в исходном виде для получения пленок ТПЭ.

Пленки были изготовлены из чистых растворов полимеров ПЭО (образец 1) или ПЭО-УНТs (образец 2) в ПК для РФЭС и БТС РСП-спектроскопии соответственно и полимера ПЭО с солью LiTFSI с молярным соотношением ЭО:Li 20:1 (ПЭО₂₀LiTFSI, образец 3) в ПК для электрохимических измерений с использованием метода литья из растворов. Масса сухого вещества в растворах составляла 10%, массу УНТ рассчитывали так, чтобы получить 0,3 масс.% нанотрубок в итоговой смеси. Растворы полимеров (за исключением ПЭО-УНТ) готовили в аргоновом боксе ($p_{H_2O} < 1$ ppm, $p_{O_2} < 10$ ppm). LiTFSI растворяли в безводном пропиленкарбонате (ПК) при 110°C при постоянном перемешивании. После полного растворения последовательно добавляли к полученному раствору ПЭО в соответствующих пропорциях при интенсивном перемешивании и нагревании.

Для приготовления образцов полимеров ПЭО и ПЭО-УНТ порошок ПЭО растворяли в ПК при 110°C при постоянном перемешивании. В полученный раствор вводили нанотрубки и диспергировали их с использованием ультразвукового диспергатора проточного типа (рабочая частота 22 кГц, выходная мощность- от 0,63 кВт до 5,0 кВт) при постоянном нагреве до 60°C. УНТ были добавлены, чтобы избежать поверхностного заряда, присущего электронно-изоляционным материалам, во время измерений фотоэмиссии синхротронного излучения.

Все полученные смеси перемешивали в течение 24 часов, затем разливали на тефлоновые пластины и давали испариться при 120°C в сушильном шкафу в течение 72 ч. Наконец, образцы сушили под вакуумом при 110°C в течение 24 ч для получения сухих отдельно стоящих пленок.

2.2. Электрохимические измерения

2.2.1. Исследование эволюции SEI на литиевом электроде в жидких и полимерных электролитах типа ПЭО методом импедансной спектроскопии

Метод импедансной спектроскопии (ИС) использовался для оценки удельного сопротивления пленки SEI, образующейся в двух экспериментах на границе между металлическим литием и

- a) жидким электролитом состава LiTFSI/ПК с различной концентрацией соли,
- b) полимерным электролитом ПЭО-LiTFSI.

Эволюцию SEI исследовали во времени при потенциале открытой цепи и после осаждения лития методом циклической вольтамперометрии (ЦВА).

В случае (a) полиэфиркетоновое кольцо высотой 0.1 см с внешним диаметром 1.55 см и полостью диаметром 0.7 см прокладывали между двумя литиевыми электродами площадью 1,77 см², в центр кольца заливали жидкий электролит (рис.2.1). Это позволило одновременно контролировать высоту столба жидкости и предотвратить короткое замыкание.

В случае (b) мембраны ПЭО-LiTFSI толщиной от 0,05 до 0,1 мм были разрезаны на диски, зажаты между двумя симметричными литиевыми электродами площадью 1,77 см². Все сборки типа (a) и (b) были помещены в герметичные ячейки типа *coin-cell R2032* (рис.2.1).

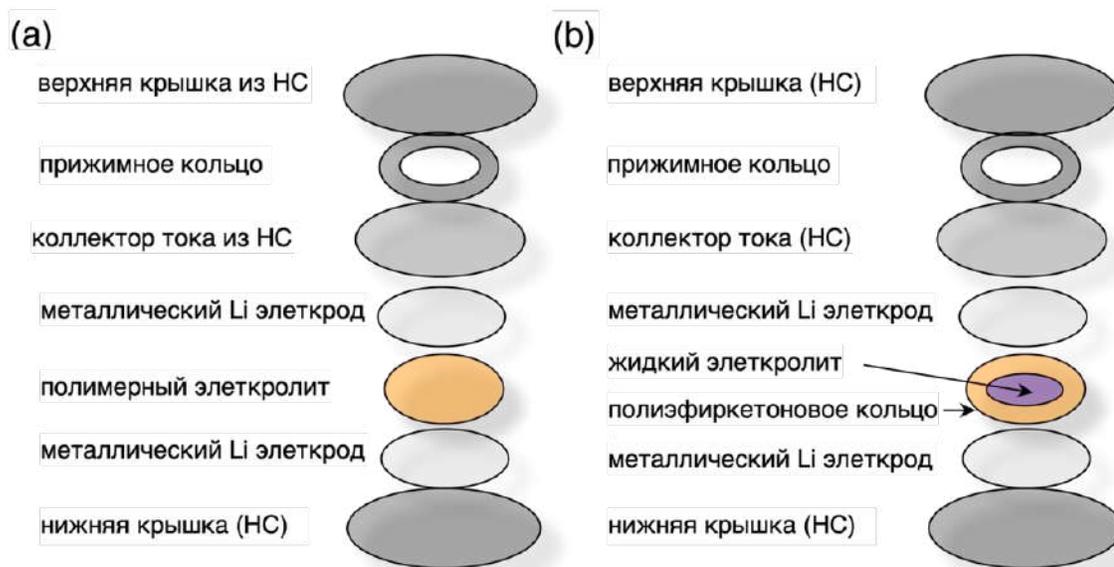


Рис.2.1 Схемы рабочих ячеек с (a) жидким LiTFSI/ПК и (b) полимерным LiTFSI-ПЭО электролитами

Все ячейки были собраны в заполненном аргоном в герметичном аргоновом боксе ($p_{H_2O} < 1$ ppm, $p_{O_2} < 10$ ppm), чтобы избежать загрязнения воздухом и влагой. Электрохимические измерения проводили при помощи потенциостата/гальваностата *Biologic SP-200*. Измерениям при определенной температуре предшествовало выдерживание ячеек в течение 6 часов при заданной температуре, чтобы гарантировать тепловое равновесие в системе.

Измерения ИС проводили с амплитудой переменного тока 10 мВ в диапазоне частот от 7 МГц до 100 мГц. Годографы импеданса и соответствующие им эквивалентные схемы приведены на рис.2.2. Спектры регистрировали при 25°C (в случаях (а) и (b)), при 50°C и 60°C (в случае (b)).

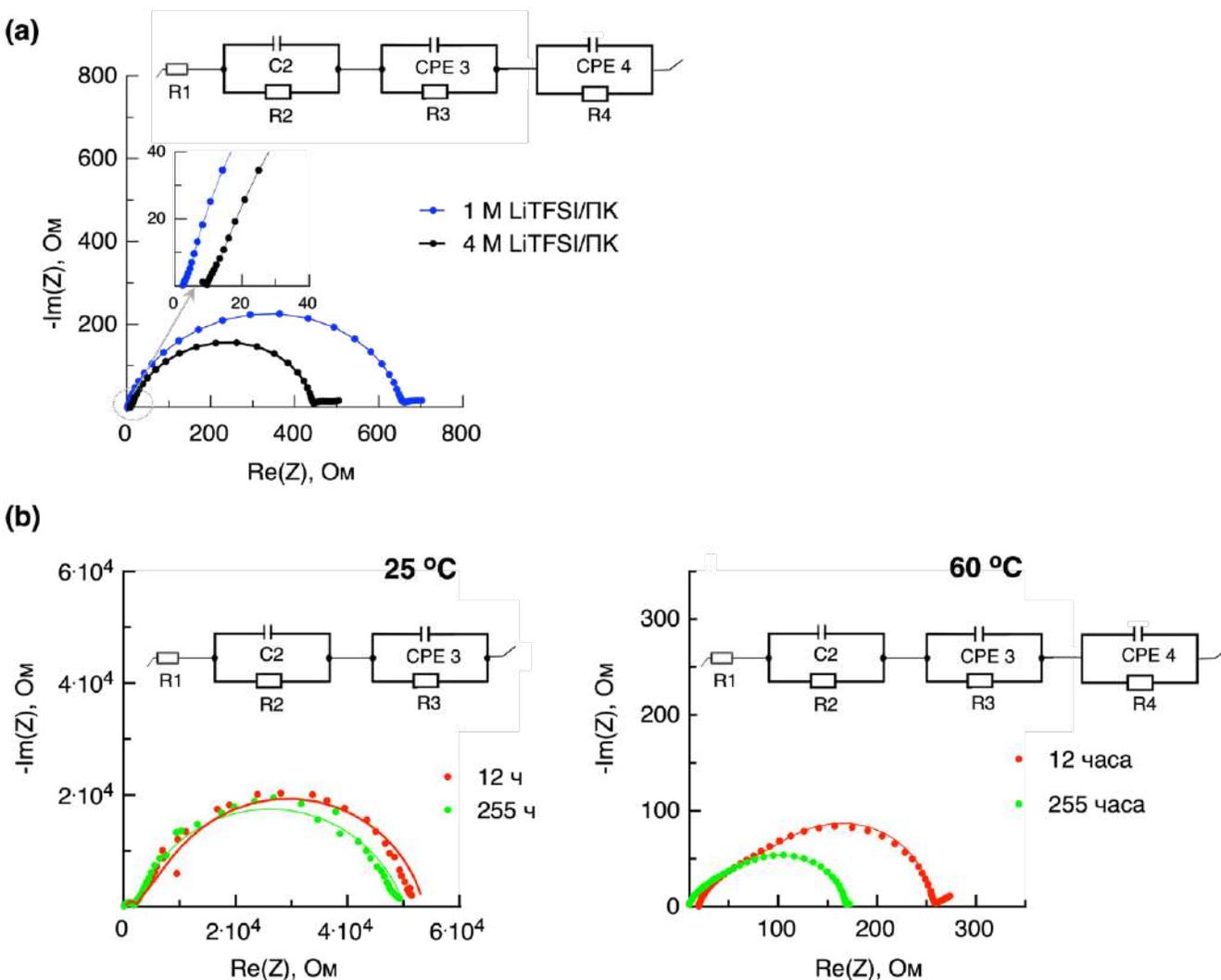


Рис.2.2 Графики Найквиста для определения удельного сопротивления поверхностной пленки (R_{SEI}) при различных температурах в Li/Li-симметричных ячейках с (а) жидкими LiTFSI-ПК и (b) полимерным ПЭО-LiTFSI электролитами. Эквивалентные схемы, описывающие серии однотипных годографов, представлены над ними, где R1, R2 - контактное сопротивление и объемное сопротивление электролита соответственно, R3 - межфазное сопротивление слоя SEI на границе литий/электролит, R4 – сопротивление переносу заряда через границу, а C2 и CPE3, CPE4 – соответствующие им емкость и элементы постоянной фазы.

Обработка графиков импеданса переменного тока Найквиста проводилась с использованием эквивалентной схемы Рэндлса, модифицированной элементом постоянной фазы с помощью программного пакета EC-Lab.

2.2.2. Исследование окислительно-восстановительных процессов в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли методом циклической вольтамперометрии.

Исследования катодных и анодных процессов и измерение потенциалов Li^+/Li в карбонатных электролитах с различной концентрацией солей лития в литий-металлической электрохимической системе были проведены в герметичной измерительной стеклянной ячейке (рис. 2.3). В качестве рабочего электрода был использован никелевый дисковый электрод диаметром 0.176 мм^2 , запрессованный в полипропиленовый корпус. Вспомогательный электрод представлял собой металлический литий, вкатанный в никелевую сетку площадью 40 мм^2 , закрепленную на никелевой проволоке.

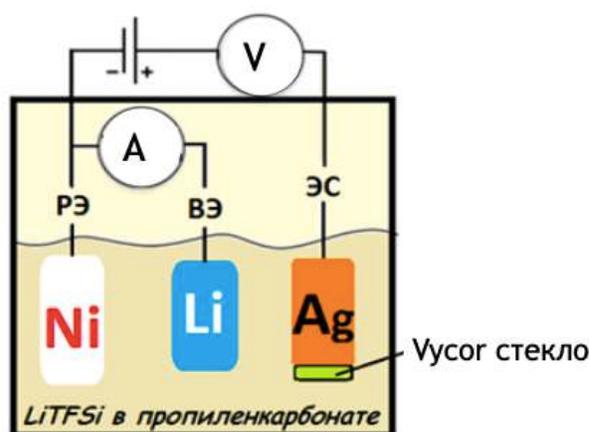


Рис. 2.3. Схема электролитической ячейки для осаждения металлического лития.

В качестве электрода сравнения использовали серебряную проволоку, помещенную в стеклянную рубку с раствором 0.01 М AgNO_3 и 0.1 ТБА ClO_4 в ацетонитриле (осч, Криохром), отделенным от основного объема электролита стеклянной мембраной *Vycor* (*Corning Glass*).

Потенциал электрода сравнения был откалиброван относительно потенциала пары ферроцений/ферроцен. Для этого была проведена циклическая вольтамперометрия раствора $0,02 \text{ М}$ ферроцена (*Sigma Aldrich*), 1 М LiClO_4 (99.99%, *Sigma Aldrich*) в пропиленкарбонате на никелевом электроде со скоростью развертки 20 мВ/с в диапазоне от -0.2 до 0.2 В относительно электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода выступал литиевый электрод на никелевой сетке.

Измеренный ОВ потенциал составил 0,09 В относительно серебряного электрода сравнения (рис. 2.4).

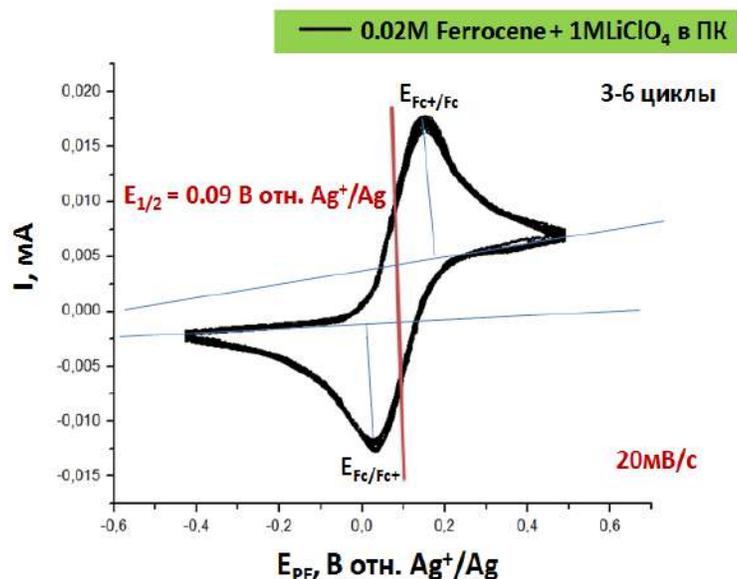


Рис. 2.4 Циклические вольтамперограмма ферроцена на никелевом электроде ($S=0.0176\text{cm}^2$) относительно серебряного электрода сравнения.

Аналогично был измерен равновесный потенциал литиевого электрода в 1 М LiClO₄ в пропиленкарбонате: потенциал пары ферроцен/ферроцен был определен методом циклической вольтамперометрии относительно литиевого электрода сравнения в 0,02 М Fc, 1 М LiClO₄ (99.99%, Sigma-Aldrich) в ПК (Sigma-Aldrich). Потенциал пары ферроцен/ферроцен составил 3,22 В относительно литиевого электрода сравнения (рис. 2.5). Таким образом, равновесный потенциал литиевого электрода был соотнесен с потенциалом серебряного электрода сравнения и составил -3.13В.

Исследование ОВ процессов в карбонатных электролитах LiTFSI/ПК с различной концентрацией соли проводили методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Скорость развертки потенциала составляла 20 мВ/с. Вольтамперограммы осаждения/растворения лития регистрировали в диапазоне потенциалов, не выходящем за рамки стабильности используемых электролитов. В отдельных ячейках при аналогичных условиях регистрировали область потенциалов, при которых начинается разложение электролитов с различной концентрацией.

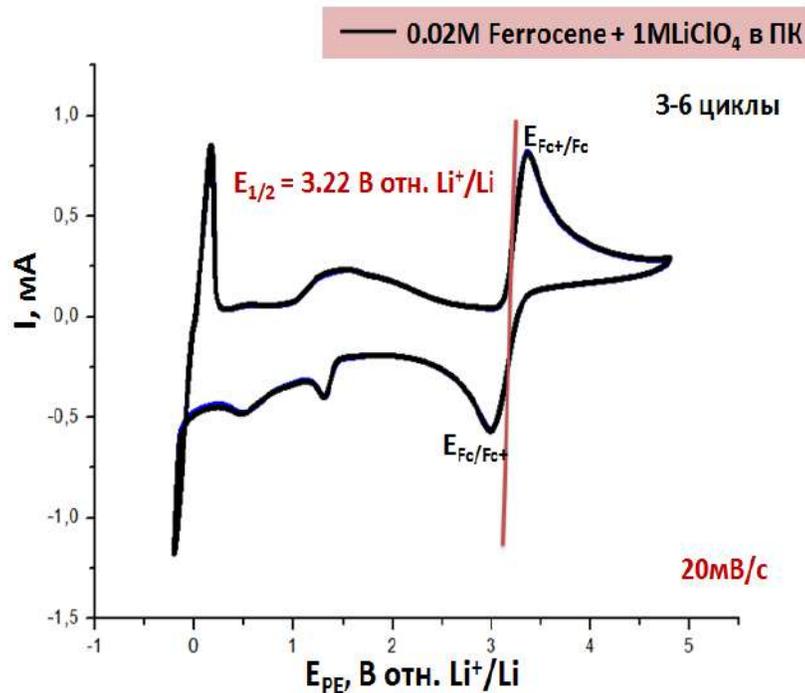


Рис 2.5 Циклические вольтамперограммы ферроцена на никелевом электроде ($S=0.0176\text{cm}^2$) относительно литиевого электрода сравнения.

2.2.3. Определение формальных потенциалов Li^+/Li и расчет коэффициентов активности ионов лития в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли

Формальный электродный потенциал $E^{0'}$ соответствует потенциалу полуреакции при условии, что концентрации окисленной и восстановленной формы равны. В эксперименте за величину формального ОБ потенциала пары Li^+/Li принимали точку пересечения кривой при обратной развертке потенциала с осью абсцисс (т.е. при нулевом токе), считая, что при данном потенциале скорость восстановления сравнивается со скоростью окисления. Полученный формальный потенциал $E^{0'}$ пары Li^+/Li^0 входит в уравнение Нернста(12.1):

$$E_{\text{Li}^+/\text{Li}^0} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Li}^0}}{a_{\text{Li}^+}} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[\text{Li}^+]}, \quad (12.1)$$

и определяется как:

$$E^{0'} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln n, \quad (12.2)$$

Коэффициенты активности ионов лития γ_{Li^+} в электролитах с различной концентрацией соли были вычислены подстановкой экспериментально полученных формальных потенциалов (при $T = 25^\circ\text{C}$) в уравнение (13):

$$\lg \gamma_{Li^+} = \frac{E^{0'} - E^0}{0.059} \quad (13)$$

2.2.4. Циклическое осаждение/растворение лития в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли при помощи потенциометрии.

Циклическое переосаждение лития в карбонатных электролитах с различной концентрацией солей лития были проведены в герметичных измерительных ячейках типа R2032 с симметричной конфигурацией Li//LiTFS/ПК//Li. В качестве рабочих электродов были использованы диски диаметром 20 мм из металлического лития (толщина 0,06 мм, МТИ). В качестве сепаратора, пропитываемого электролитом, использовали диск из полипропилена (*Celgard*) (предварительно высушенного в течение 12 часов в вакуумном вытяжном шкафу при температуре 50°C).

Сборку всех ячеек осуществляли в герметичном вакуумном перчаточном боксе в атмосфере аргона (СПЕКС ГБ, ЗАО «Спектроскопические системы»); содержание влаги и кислорода не более $1 \cdot 10^{-7}$ и $2 \cdot 10^{-6}$ объемных долей, соответственно).

Исследование процессов циклического растворения/осаждения лития в карбонатных электролитах с различной концентрацией проводили методом хронопотенциометрии. Плотность тока составляла 0.1 и 0.5 мА/см² (если не указано дополнительно).

2.2.5. Исследование эволюции SEI на литиевом электроде в полимерных электролитах типа ПЭО методом импедансной спектроскопии

Метод импедансной спектроскопии (EIS) использовался для оценки ионного сопротивления пленки SEI, образующейся между металлическим литием и полимером во времени при потенциале открытой цепи и после осаждения лития методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Мембраны ПЭО-LiTFSI толщиной от 0,05 до 0,1 мм были разрезаны на диски, зажаты между двумя симметричными литиевыми электродами площадью 1,77 см², а затем помещены в герметичную ячейку типа coin-cell R2032.

Измерения EIS проводили с амплитудой переменного тока 10 мВ в диапазоне частот от 7 МГц до 100 мГц. Спектры импеданса регистрировали при 25°C , при 50°C и 60°C .

Обработка графиков импеданса переменного тока Найквиста проводилась с использованием эквивалентной схемы Рэндлса, модифицированной элементом постоянной фазы, с помощью программного пакета EC-Lab. Удельное сопротивление поверхностной пленки определялось по перехвату низкочастотного сигнала на графике Найквиста с реальной осью.

Все ячейки были собраны в заполненном аргоном в герметичном аргоновом боксе ($p_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ ppm, $p_{\text{O}_2} < 10$ ppm), чтобы избежать загрязнения воздухом и влагой. Измерениям при определенной температуре предшествовало выдерживание ячеек в течение 6 часов при заданной температуре, чтобы гарантировать достижение теплового равновесия в системе.

2.2.6. Мониторинг эволюции SEI на литиевом электроде в полимерных электролитах типа ПЭО методом циклической вольтамперометрии

Метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) использовали для изучения катодных и анодных процессов в литий-полимерной электрохимической системе и эволюции слоя SEI в ходе процессов окисления/восстановления лития. Циклирование проводилось в герметичной трехэлектродной электрохимической ячейке с рабочим электродом Ni (РЭ) ($d = 2,3$ см), Li вспомогательным электродом (ВЭ) и электродами сравнения (ЭС) при 60°C со скоростью сканирования $1,25$ мВ/с. Циклирование проводилось от -1 В до 6 В в течение одного цикла и от $-0,2$ В до 2 В (диапазон окисления-восстановления SEI) в течение 15 циклов. Измерение в узком диапазоне проводилось с использованием нового образца.

Все ячейки были собраны в заполненном аргоном в герметичном аргоновом боксе ($p_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ ppm, $p_{\text{O}_2} < 10$ ppm), чтобы избежать загрязнения воздухом и влагой. Измерениям при определенной температуре предшествовало выдерживание ячеек в течение 6 часов при заданной температуре, чтобы гарантировать тепловое равновесие в системе.

2.2.7. Измерение проводимости и чисел переноса в полимерных электролитах на основе смесей ПЭО-ПВДФ

Для определения ионной проводимости электролитов на основе ПЭО-ПВДФ толщиной от $0,06$ до $0,1$ мм, из пленок были вырезаны диски площадью $1,77$ см², которые зажимали между двумя электродами из нержавеющей стали одинакового размера, а затем помещены в герметичную стеклянную ячейку со встроенным микрометром для контроля толщины пленки *in situ* после сборки ячейки и нагрева. Числа переноса Li^+ измеряли в симметричных ячейках Li/Li. Electrodes из литиевой фольги и мембрана электролита вместе с токосъемниками и пружиной сжатия были

запечатаны в корпус для ЭХ ячеек типа *coin cell* RC-2032. Ячейки были собраны в заполненном аргоном боксе ($p_{H_2O} < 1$ ppm, $p_{O_2} < 10$ ppm).

Измерения электрохимического импеданса (EIS) проводились с амплитудой переменного тока 10 мВ в диапазоне частот от 7 МГц до 100 мГц. Спектры импеданса регистрировались при комнатной температуре (25 °С) и при 60 °С. Измерениям при повышенной температуре предшествовало выдерживание ячеек в течение 6 часов при заданной температуре, чтобы гарантировать тепловое равновесие.

Графики импеданса переменного тока Найквиста были описаны эквивалентной схемой Рэналдса, модифицированной элементом постоянной фазы с использованием программного пакета EC-Lab. Проводимость мембран была рассчитана в соответствии с приведенным ниже уравнением (14) как величина, обратная объемному сопротивлению R_b , которое было определено по пересечению низкочастотного сигнала на годографе с реальной осью:

$$\sigma = \frac{l}{AR_b}, \quad (14)$$

где l и A – толщина и площадь пленки соответственно.

Для определения числа переноса использовался метод Брюса-Винсента [231]. Для получения поляризационных кривых постоянного тока к ячейке прикладывали постоянное напряжение 20 мВ до тех пор, пока не будет достигнут постоянный ток. Спектры импеданса переменного тока были измерены до и после поляризации; в результате были определены начальное и установившееся сопротивления. Числа переноса Li^+ были рассчитаны с использованием уравнения (15) [231]:

$$t_{Li^+} = \frac{I_{ss}(V - I_0 R_0)}{I_0(V - I_{ss} R_{ss})}, \quad (15)$$

где V – разность потенциалов, приложенная к ячейке, I_0 и I_{ss} – начальный и установившийся ток, R_0 и R_{ss} – начальное и установившееся сопротивления соответственно.

2.2.7. Режимы электроосаждения лития в карбонатном электролите в ячейке для нейтронной рефлектометрии

Исследование электроосаждения лития методом нейтронной рефлектометрии проводили в специально разработанной и изготовленной для данного эксперимента трехэлектродной электрохимической ячейке (рис.2.6).

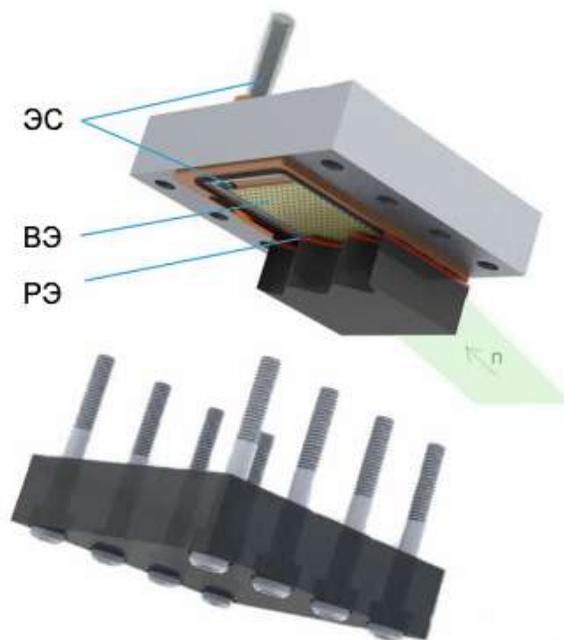


Рис.2.6. Конструкция электрохимической ячейки для экспериментов НРС жидкими электролитами (рабочий электрод (РЭ), вспомогательный электрод (ВЭ) и электрод сравнения (ЭС)).

В качестве противоэлектрода использовалась металлическая литиевая фольга (*China Energy Lithium, ltd.*), прессованная на сетке Ni. В качестве рабочего электрода (РЭ) использовали кремниевый монокристалл, на который был напылен слой титана толщиной 5 нм для повышения адгезии и поверх него – медный слой толщиной 50 нм. Для точного контроля потенциала использовался электрод сравнения Ag^+/Ag (ЭС). Ag^+/Ag ЭС был приготовлен путем герметизации серебряной проволоки в пробирке с раствором 0,01 М AgNO_3 (*Aldrich*) и 0,1 М перхлората тетрабутиламмония (*Aldrich*, для электрохимического анализа) в ацетонитриле (*Aldrich*, безводный). Потенциал ЭС был откалиброван относительно окислительно-восстановительной пары ферроцен/ферроцений перед сборкой ячеек. Ячейка была собрана в перчаточном аргоновом боксе с контролируемой атмосферой (влажность и концентрация кислорода ниже 0,1 и 1,0 промилле соответственно). Шприц, заполненный электролитом, был прикреплен к ячейке внутри перчаточного ящика капилляром, в то время как заполнение ячейки производилось на месте только после измерений НРС незаполненной ячейки. Необходимый объем электролита составлял около 3 мл. 0,1 М раствор LiClO_4 (*Aldrich*, класс батареи) в пропиленкарбонате (*Aldrich*, безводный) и дейтерированном пропиленкарбонате (d-ПК, $\text{CD}_3\text{C}_2\text{D}_3\text{O}_2\text{CO}$, EQ Laboratories GmbH) использовался в качестве электролита. Потенциал Li^+/Li в электролите определялся сразу после заполнения ячейки путем измерения потенциала литиевого противоэлектрода относительно ЭС.

Для изучения состояния электрода при осаждении лития на различных этапах сначала на электроде при потенциале выше равновесного потенциала осаждения лития формировали слой SEI, а затем небольшими порциями гальваностатически осаждали литий. Электроосаждение проводили при помощи потенциостата *Biologic SAS SP-200*. Параметры проведения электрохимических процессов представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Параметры ЭХ процессов в ходе проведения нейтронного эксперимента. Толщины слоев лития рассчитаны в предположении равномерного осаждения гладкого осадка.

№	Режим осаждения	Параметры осаждения	Время осаждения	Заряд
1	потенциостатический	ЕРЭ = 10мВ отн. E _{Li⁺/Li}	1 час	0.15 мА*ч
2	потенциостатический	$i = 100\text{мкА/см}^2$	36 с	0.027 мА*ч (5 нм)
3	потенциостатический	$i = 100\text{мкА/см}^2$	36 с	0.027 мА*ч (5 нм)
4	потенциостатический	$i = 100\text{мкА/см}^2$	1 мин 16 с	0.054 мА*ч (10 нм)
5	потенциостатический	$i = 100\text{мкА/см}^2$	2 мин 28 с	0.054 мА*ч (10 нм)
6	потенциостатический	$i = 100\text{мкА/см}^2$	6 мин 5 с	0.108 мА*ч (20 нм)
7	потенциостатический	$i = 100\text{мкА/см}^2$	6 мин 5 с	0.27 мА*ч (50 нм)
8	потенциостатический	$i = 100\text{мкА/см}^2$	6 мин 5 с	0.27 мА*ч (50 нм)

2.3. Инструментальные методы исследования

2.3.1. Исследование формирования SEI и электроосаждения лития методом нейтронной рефлектометрии в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли

Рефлектометрические измерения были проведены на установке GRAINS на исследовательском реакторе ИБР-2, ЛНФ, ОИЯИ. Реактор работает в импульсном режиме с частотой импульсов 5 Гц. Поток нейтронов на установке GRAINS составляет $2 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Зависимость показателя отражения от переданного импульса (рис.2.2) измеряли при постоянном угле падения за счет измерения импульса нейтрона по времяпролетной схеме в диапазоне $0,015 - 0,1 \text{ \AA}^{-1}$.

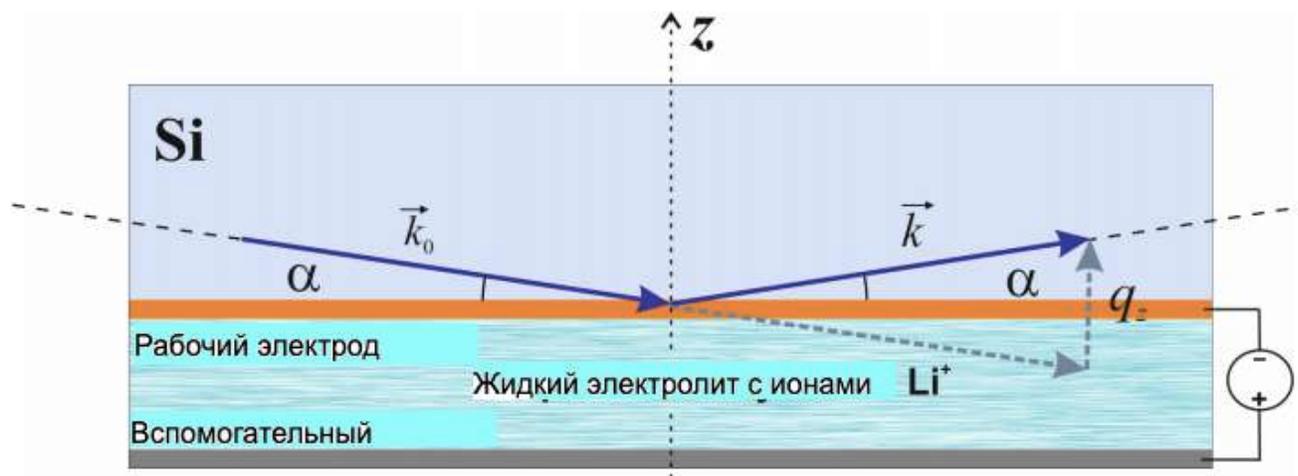


Рис. 2.7. (а) Схема эксперимента по нейтронной рефлектометрии (стрелкой показано направление падающего пучка нейтронов). (б) Схема отражения нейтронов от двух полубесконечных сред

На рисунке 2.7. представлена принципиальная схема эксперимента НР в электрохимической ячейке. Плоский пучок нейтронов проходит монокристаллический Si и попадает на границу раздела между тонкой электродной пленкой (рабочим электродом) на кремниевой подложке и жидким электролитом. Соотношение между зеркально отраженными (волновой вектор \vec{k}) и падающими (волновой вектор \vec{k}_0) пучками нейтронов, известное как отражательная способность, измеряется как функция $R(\vec{q}; z)$ z-проекции передачи импульса $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$, $q_z = 4\pi\alpha/\lambda$, где λ - длина волны нейтронов и α - угол падения/отражения. Потенциал между рабочим электродом (медная пленка) и противоэлектродом (литиевая фольга) контролируется дистанционно.

Кривые отражения нейтронов записывали после каждой электрохимической стадии осаждения лития. Время накопления кривых составляло 8 часов. Для учета фоновой погрешности предварительно были измерены кривые отражения исходного кристалла с напыленными металлами и электрохимической ячейки в сборке. Пучок нейтронов входит в электрохимическую ячейку через боковую грань кристалла кремния и попадает на интерфейс кристалл-электролит (рис.2.7).

Обработку кривых отражения нейтронов (рис.2.8) осуществляли при помощи построения модельных кривых по алгоритму Паррата с оптимизацией параметров модельной системы для достижения минимального различия между модельной и экспериментальной кривой при помощи пакета *Motofit* в среде *Igor Pro*. Табличные значения плотности длин рассеяния были взяты с из базы

данных пакета Motofit. Некоторые значения плотности длин рассеяния веществ приведены в Таблице 2.3.

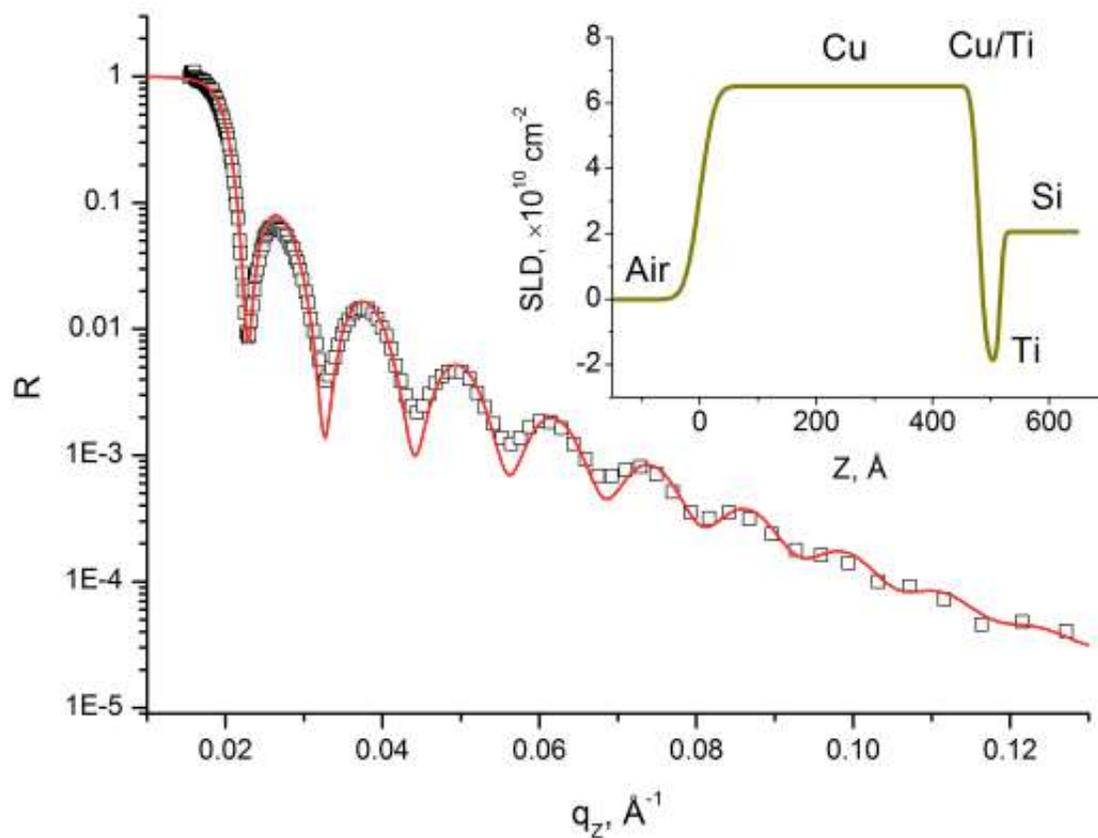


Рис.2.8. Экспериментальная кривая отражения нейтронов (точки) для монокристалла кремния с нанесенным рабочим электродом и соответствующим профилем SLD (во вставке), полученном при обработке экспериментальных данных (линия).

Таблица 2.3. Плотности длины рассеяния используемых или полученных веществ

Вещество	Плотность длины рассеяния, *10⁻⁶ Å
Si	2.07
Ti	-1.92
Cu	6.52
ПК	1.52
ПК-d ₆	5.61
Li	-0.87
SEI	1.00 ÷ 2.00

2.3.2. Исследование структуры полимерных электролитов на основе ПЭО-ПВДФ методом рентгеновской дифракции (РД)

Рентгенодифрактометрическое исследование проводили с помощью паналитического рентгеновского дифрактометра Empyrean Advance, оснащенного детектором PIXcel-3D в геометрии Брэгга-Брентано (излучение Cu-K α , щели Соллера 0,04 рад в оптике падающего луча). Рентгенограммы были собраны в диапазоне 2θ от 10° до 85° с шагом $0,026^\circ$. Дифрактограммы были получены для полимерных пленок, отлитых на алюминиевой фольге, ламинированной полиэтиленом. Чтобы избежать воздействия воздуха, образцы помещали в специальную вакуумированную камеру (от 10^{-2} до 10^{-3} мбар), которую выдерживали при температуре 25°C .

2.3.3. Определение температур фазовых переходов электролитов на основе ПЭО-ПВДФ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Измерения дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились с использованием прибора *Netzsch* ДСК 204 F1 Phoenix. Образцы были взвешены и запечатаны в контейнерах из алюминия Al в атмосфере сухого воздуха. Кривые ДСК регистрировались от -70°C до 200°C со скоростью $10^\circ\text{C мин}^{-1}$. Программное обеспечение *Netzsch Proteus* использовалось для определения температур стеклования и плавления.

Кристалличность ПЭО оценивали по энтальпии плавления с использованием уравнения (16) [232]:

$$\eta_{\text{крист}} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} * f_{\text{ПЭО}} * 100\% , \quad (16)$$

где ΔH_m – теплота плавления кристаллического ПЭО, оцененная по данным ДСК, ΔH_m^0 – энтальпия плавления полностью кристаллического ПЭО, которая составляет 203 Дж/г [232], а $f_{\text{ПЭО}}$ – массовая доля ПЭО в смеси.

2.3.4. Идентификация полимерных электролитов на основе ПЭО-ПВДФ методом ИК-Фурье спектроскопии (ИК)

Для регистрации спектров ИК порошков ПЭО, ПВДФ, LiTFSI и пленок ТПЭ использовали спектрометр *ThermoFisher Scientific Nicolet 6700*. Измерения проводились с с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с алмазным кристаллом (*Attenuated Total Reflectance–ATR, GladiATR*) в горизонтальной плоскости в спектральном диапазоне 4000-500 см^{-1} с 32 сканированиями для каждого спектра и спектральным разрешением 4 см^{-1} .

2.3.5. Исследование механических свойств методом температурного динамомеханического анализа (ДМА)

Модуль упругости пленок ТПЭ измеряли с помощью динамического механического анализа. Для измерений использовался анализатор *Netsch ДМА 242 E Artemis*, оснащенный отрезной губкой для зажима пленки. Прямоугольные пленки подвергались динамическому деформированию с амплитудой 0,3% в диапазоне частот от 0,05 до 16 Гц. Образец подвергали динамической деформации 0,3% от рабочей длины с амплитудой 10 Гц одновременно с нагреванием в диапазоне температур от 25 до 200 °С со скоростью температурного сдвига 2 °С мин^{-1} . Для определения оптимальных параметров измерения к образцу предварительно прикладывали нагрузку с синусоидальной частотой и амплитудой растягивающей динамической деформации до тех пор, пока не была достигнута линейная зависимость.

2.3.6. Получение слоев лития на поверхности ПЭО методом *in situ* физического осаждения из паровой фазы (PVD)

Для исследования химических реакций на границе лития с полиэтиленоксидом методами РФЭС и БТС РСП-спектроскопии на поверхность ПЭО последовательно осаждали монослой лития методом физического осаждения из паровой фазы (PVD) из дозатора SAES Getters в условиях СВВ.

При текущем значении постоянного тока – 7,5 А скорость осаждения составляла 12 Å/мин. Измерения проводили до осаждения и в конце каждого шага по осаждению лития. На РФЭС-спектрометре контроль толщины слоя лития в ангстремах осуществлялся с помощью кварцевых весов. Для проверки чистоты осажденного лития использовали чистую подложку Si (111). В БТС РСП-измерениях чистоту осажденного лития проверяли в отдельном эксперименте, в котором Li осаждался на чистую поверхность Bi_2Te_3 (111), полученную скалыванием в условиях СВВ;

2.3.7. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия поверхности ПЭО “до” и “после” осаждения лития (РФЭС)

Исследования методом РФЭС проводили в Ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» Санкт-Петербургского университета с помощью фотоэлектронного спектрометра *Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi* с излучением AlK (энергия фотонов 1486,6 эВ). Образец, помещенный в держатель образца на углеродной ленте, хранили в шкафу с ламинарным потоком аргона. Спектры регистрировали в режиме постоянной энергии пропускания – 20 эВ для спектров отдельных регионов и 100 эВ для обзорных спектров. Размером анализируемого пятна составляет 650 мкм. Полное энергетическое разрешение эксперимента составило 0,2 эВ. Для снижения влияния эффекта статической подзарядки под действием фотонов использовали двухрежимную компенсацию заряда (комбинацию потока электронов с низкой энергией и ионов аргона). Исследования проводились при комнатной температуре в сверхвысоком вакууме порядка 1×10^{-9} мбар. Для анализа данных использовали программный пакет Igor Pro. Выбранные части спектра описывали модельными функциями смешанной формы (сверткой кривых Лоренца и Гаусса).

2.3.8. Спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (БТС РСП) поверхности ПЭО “до” и “после” осаждения лития

Измерения БТС РСП-спектров проводились на RGL-станции на российско-германской линии луча (ROBL) на синхротронном источнике рентгеновского излучения BESSY II. Спектры регистрировали в режиме полного электронного выхода (TEY).

2.4. Квантово-химическое моделирование

2.4.1. Расчет энергии комплексообразования для составов LiTFSI-ПЭО-ПВДФ с использованием метода функционала электронной плотности

Расчеты энергии комплексообразования проводились с использованием программного пакета Gaussian32. Оптимизация геометрии была выполнена на уровне B3LYP/6-31G** с последующим вычислением энергии в одной точке с базовым набором 6-311++G**31 [233]. Для восстановления энергии ядерного движения частоты колебаний были вычислены аналитически в гармоническом приближении с использованием базового набора 6-31G**. Энтальпию комплексообразования Li-полимера рассчитывали как разницу между энтальпией комплекса газовой фазы и суммой энтальпий двух отдельно рассчитанных систем, содержащих ион Li⁺ и одну или две олигомерные цепи.

2.4.2. Метод функционала электронной плотности для моделирования пути реакции Li-ПЭО

Моделирование траектории реакции, т.е. поиск седловых точек и локальных минимумов, выполнялось в рамках теории функционала плотности (ТФП) с использованием гибридного функционала B3LYP[233][31] и базиса 6-31++ (d,p)G, установленного в пакете Gaussian09. Оптимизация геометрии в точках локального минимума была проведена с использованием алгоритма Berny[234] [33], а геометрия седловых точек была оптимизирована с использованием метода квадратичного синхронного перехода QST-3[235].[34] Для проверки переходного состояния был выполнен частотный анализ с последующим уменьшением внутренней координаты реакции. Свободные энергии были рассчитаны при T= 298,15 К с использованием внутреннего модуля термодинамики *Gaussian 09*.

Глава 3. Влияние SEI на процессы электроосаждения лития в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли

3.1. Анализ влияния SEI на процессы электроосаждения лития в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли электрохимическими методами

3.1.1. Влияние концентрации соли на стабилизирующие свойства SEI на границе литиевого электрода с жидким электролитом LiTFSI/ПК

3.1.1. Исследование эволюции SEI на литиевом электроде в жидких электролитах на основе LiTFSI/ПК с различной концентрацией соли методом импедансной спектроскопии

Чтобы определить, способен ли слой SEI, образующийся при первом контакте лития с электролитом типа «растворитель в соли» проявлять пассивирующий эффект, предотвращая дальнейшие реакции после его образования, был использован метод импедансной спектроскопии. Пример годографа для данного измерения и соответствующая эквивалентная схема представлены на рис.2.2а.

На рис.3.1. представлен график эволюции сопротивления SEI (на площадь поверхности) во времени без приложения потенциала (а) и скорость прироста толщины слоя (b) на границе лития с электролитами с концентрацией от 0.1 до 7 М LiTFSI/ПК. Можно видеть, что первоначальное удельное сопротивление (рис.3.1.а) SEI в электролитах с концентрацией от 2 до 7 М ниже, чем в электролитах с концентрацией от 0.1 до 1 М. При этом SEI в 5М электролите характеризуется наименьшим удельным сопротивлением. Это может объясняться как уменьшением толщины SEI в концентрированных растворах, так и увеличением проводимости с ростом концентрации за счет преобладания в межфазном слое неорганических фаз – солей лития (продуктов восстановления LiTFSI) и уменьшением содержания алкилкарбонатов (продуктов восстановления растворителя ПК).

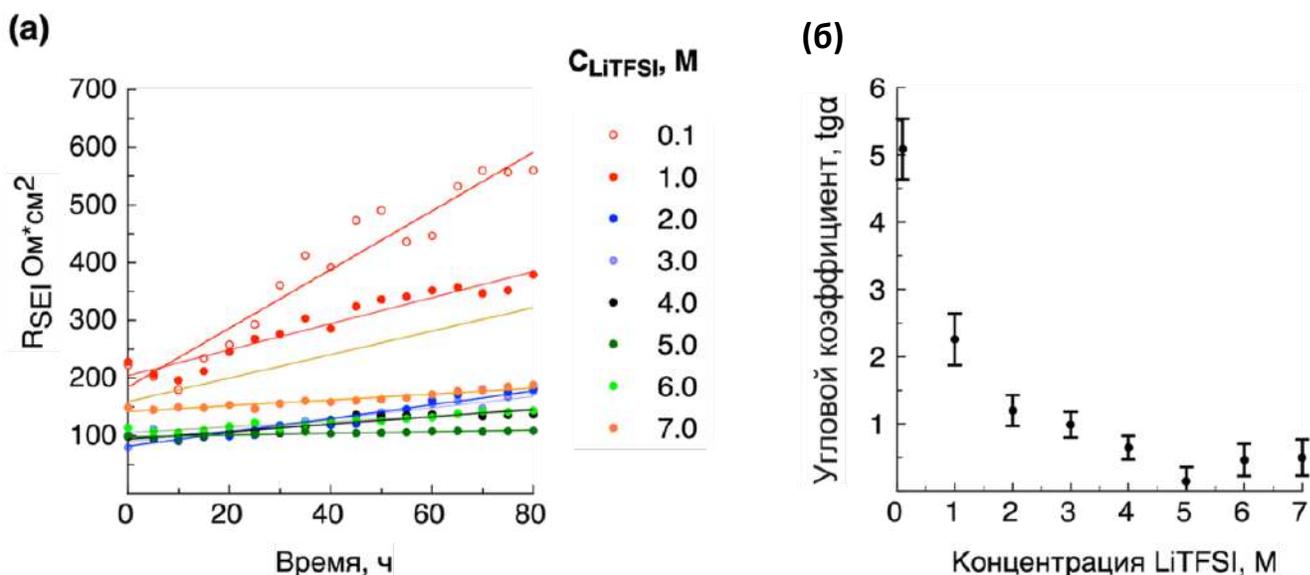


Рис.3.1. (а) Изменение величины межфазного сопротивления (SEI) на границе лития с электролитами "LiTFSI/ПК" с различной концентрацией соли в зависимости от времени в Li/Li симметричной ячейке при 25°C. (б) Изменение углового коэффициента наклона кривой зависимости изменения сопротивления SEI для разных концентарций "LiTFSI/ПК"

Если говорить о стабильности SEI во времени (без наложения потенциала), можно видеть (рис.3.1(а)), что на протяжении первых 15 часов в разбавленных электролитах с концентрацией соли 0.1 М и 1 М удельное сопротивление снижается, то есть толщина SEI уменьшается. Вероятно, это происходит ввиду частичного растворения слоя продуктов восстановления. Спустя 15 часов толщина SEI начинает быстро расти пропорционально удельному сопротивлению, при этом скорость прироста толщины в 0.1 М электролите самая высокая: угловой коэффициент наклона $\text{tg } \alpha = 5.1$ (рис.3.1(б)), что в два раза выше, чем в 1 М электролите ($\text{tg } \alpha = 2.3$). Рост продолжается в течение последующих 65 часов до окончания измерения. В электролитах с концентрацией выше 2 М скорость роста SEI с момента формирования снижается ($\text{tg } \alpha = 1.3$), а выше 4 М удельное сопротивление практически перестает меняться ($\text{tg } \alpha = 0.6$) и достигает минимума при концентрации 5 М ($\text{tg } \alpha = 0.2$) (рис.3.1(б)). Это можно объяснить тем, что с повышением концентрации большее количество молекул растворителя ПК участвует в сольватации, что повышает их устойчивость к восстановлению. Кроме того, в концентрированном электролите относительное содержание органического растворителя, образующего рыхлые объёмные слои при восстановлении, снижается, способствуя снижению скорости роста поверхностной пленки.

Таким образом, SEI, образующийся при первом контакте лития с электролитами с концентрацией соли от 4 М и выше, стабилен и может по крайней мере временно (в течение нескольких суток) препятствовать дальнейшему восстановлению электролита. При этом ионная проводимость слоя оказывается выше, чем в разбавленных электролитах, что должно способствовать более равномерному осаждению лития.

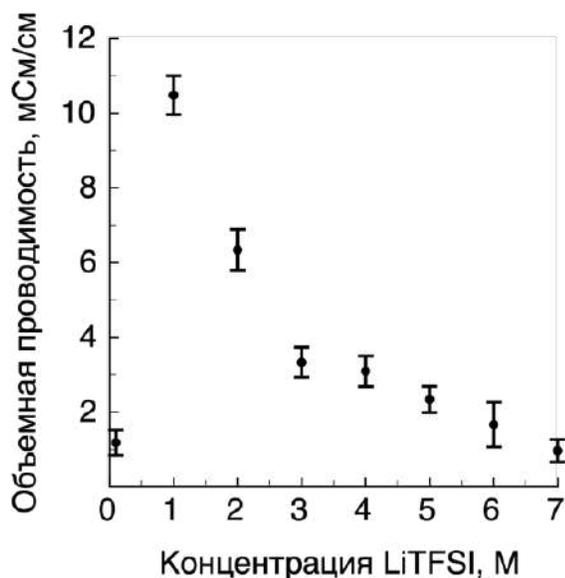


Рис.3.2. Зависимость объемной проводимости электролита LiTFSI/ПК от концентрации ($T = 25^{\circ}\text{C}$)

Помимо проводимости SEI было изучено влияния концентрации соли на проводимость электролитов. Как можно видеть на рис.3.2., электролит 1 М LiTFSI/ПК характеризуется максимальной ионной проводимостью – 10.5 мСм/см, что в 10 раз выше, чем у 0.1 М состава – 1.2 мСм/см. Это связано с 10-тикратным увеличением (по сравнению с 0.1 М) числа носителей заряда – ионов лития. Однако, при дальнейшем повышении содержания соли выше 1 М проводимость резко снижается (до 6.4 мСм/см для 2 М и 3.3 мСм/см для 3 М). Причина может заключаться в том, что с ростом концентрации вязкость электролита увеличивается ввиду повышения энергии межмолекулярных взаимодействий, что препятствует свободному перемещению молекул и ионов, т.е. снижается подвижность зарядов, а значит – и ионная проводимость. Кроме того, подвижность ионов может снижаться из-за образования ионных пар и ассоциатов в растворах с повышенным содержанием соли.

Подводя итог, можно сказать, что независимо от причин разница между проводимостью SEI и электролита снижается с повышением концентрации соли (так как проводимость SEI увеличивается, а электролита – уменьшается), что должно способствовать более равномерному осаждению лития.

3.1.2. Влияние концентрации соли в электролите LiTFSI/ПК на величину формального потенциала Li^+/Li и потенциалов окисления/восстановления компонентов электролита

Исследование влияние концентрации соли на протекание окислительно-восстановительных процессов в электролитах с концентрацией от 1 до 7 М LiTFSI в ПК проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Циклические вольтамперограммы первого цикла осаждения/растворения лития на Ni рабочем электроде и вольтамперограммы разложения электролита при высоких потенциалах представлены на совмещенном графике (рис. 3.3).

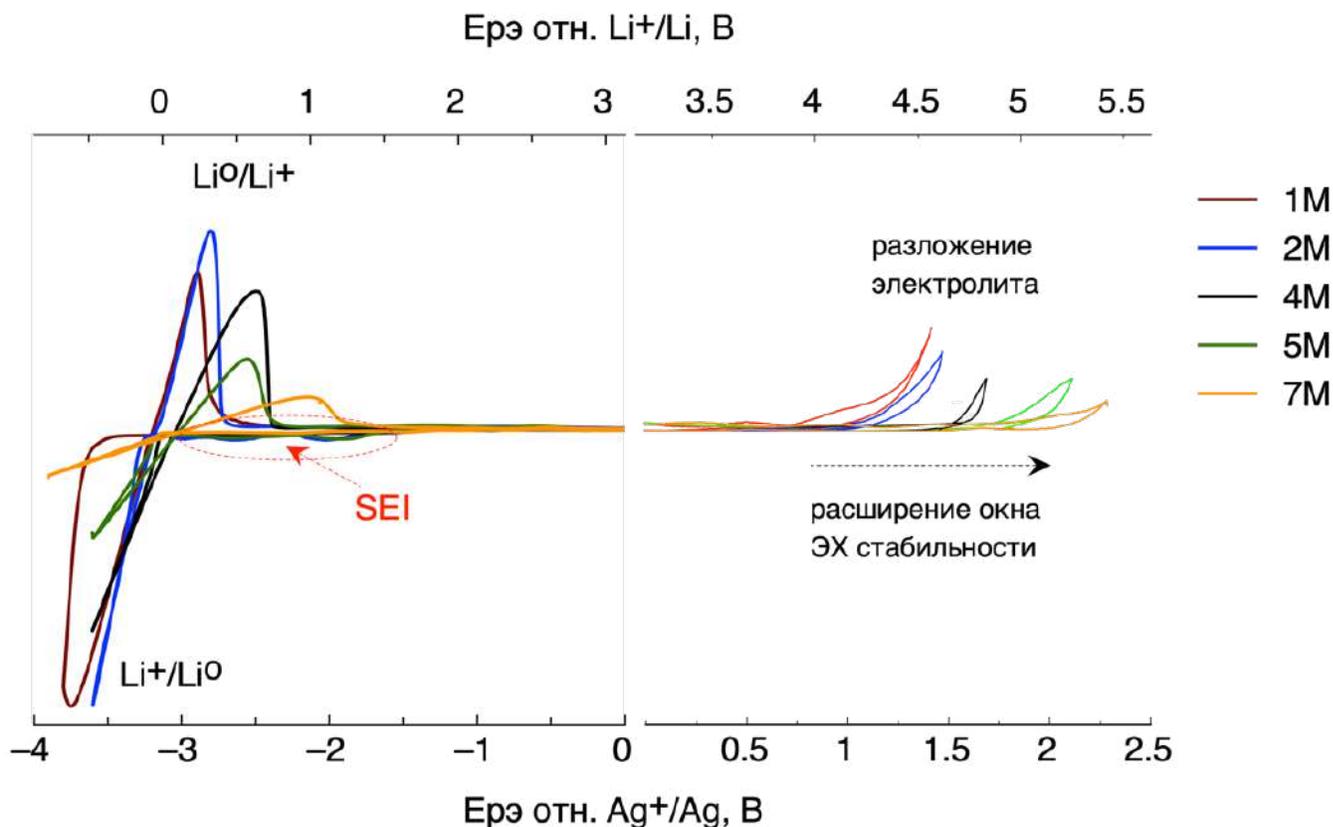


Рис.3.3. Первый цикл ЦВА растворов электролитов LiTFSI/ПК с различной концентрацией соли. Справа стрелкой показано расширение окна ЭХ стабильности электролита LiTFSI/ПК с увеличением концентрации соли.

ЦВА имеют типичную форму, характерную для процессов окисления/восстановления лития в карбонатных электролитах [236]. Выраженные катодные и анодные пики, наблюдаемые в области потенциалов от -3.3 до -3.8 В и от -3.3 до -1.5 В отн. Ag^+/Ag соответствуют стадиям осаждения и растворения лития, соответственно. Этапу осаждения предшествует стадия восстановления компонентов электролита – анионов соли TFSI^- и молекул растворителя ПК, с образованием защитного пассивирующего слоя SEI в диапазоне потенциалов от -1.7 до -3 В отн. Ag^+/Ag . Кроме того, в диапазоне от -2 до -2.5 В может происходить восстановления следов воды и кислорода [237]. На этапе окисления сразу за растворением осажденного металла в диапазоне от -3 до 0 В (в зависимости от концентрации) следует частичное растворение восстановленных компонентов электролита и окисление анионов TFSI^- . При движении потенциала в сторону выше 0.5 В отн. Ag^+/Ag происходит разложение электролита из-за окисления растворителя. Величина потенциала окисления является верхней границей окна электрохимической стабильности электролита.

Вид циклических вольтамперограмм, полученных в 1 и 2 М растворах, указывает на выраженный необратимый характер протекающих на никелевом электроде процессов (рис. 3.4. Токи пиков осаждения/растворения лития быстро уменьшаются от цикла к циклу, что, судя по всему, связано с образованием толстой резистивной поверхностной пленки SEI. Такая пленка практически не растворяется на обратном ходе развертки и почти полностью пассивирует электрод уже к 5 циклу, блокируя восстановление не только электролита, но и лития.

С повышением концентрации электролита от 4 М и выше токи пиков всех электрохимических процессов уменьшаются в сравнении с 1 и 2 М электролитами, а следовательно, толщина формируемых слоев также становится меньше пропорционально величине пропущенного заряда. Данный факт может быть связан как с изменением кинетики восстановления лития в концентрированных растворах, так и с увеличением омического падения вследствие снижения ионной проводимости. При этом циклическое переосаждение лития в электролитах с концентрацией от 4 до 7 М не приводит к быстрому снижению токов осаждения/растворения (рис.3.4(a)) и токов формирования SEI (рис.3.4(b)) от цикла к циклу. Следовательно, с одной стороны, формирующийся SEI не защищает поверхность лития от дальнейшей реакции с электролитом, но, с другой стороны, его свойства положительно влияют на обратимость процессов циклического переосаждения.

Сравнение ЦВА на рис. 3.3 показывает, что значительное увеличение концентрации соли в электролите (выше 4 М) позволяет расширить окно электрохимической стабильности растворителя. Так, в разбавленных растворах с концентрацией соли 1 и 2 М разложение электролита происходит

при потенциалах между 0.5 и 1 В отн. Ag^+/Ag электрода; в то же время высококонцентрированные электролиты от 4 М до 7 М оказываются более устойчивы к окислению вплоть до потенциалов от 1.4 до 1.7 В, соответственно. Это может объясняться понижением содержания не стабильного к окислению органического компонента – растворителя. При этом в составах с высоким содержанием соли большинство молекул ПК участвует в сольватации ионов лития, что повышает устойчивость электролита не только к восстановлению, но и к окислению. Кроме того, в концентрированных электролитах окисление большого количества анионов TFSI^- в диапазоне потенциалов от -2 до 0 В (рис.3.3 и 3.4 (b)) должно приводить к образованию промежуточной обогащенной фтором фазы, способной пассивировать поверхность катода и стабилизировать растворитель при дальнейшем повышении потенциала.

На рис. 3.5 приведены зависимости изменения формального потенциала $E^{0'}$ (Li^+/Li) (отн. Ag^+/Ag) от концентрации в течение 10 циклов. С повышением концентрации электролита формальный потенциал $E^{0'}$ (Li^+/Li) смещается в сторону более положительных значений: в 1 М электролите он находится в диапазоне от -3.14 до -3.19 В, а в 7 М электролите – от -2.94 до -2.96 В. При этом от цикла к циклу значение $E^{0'}$ (Li^+/Li) постепенно возрастает в стандартных 1 и 2 М электролитах, а в электролитах > 4 М колеблется в пределах одного значения.

В целом, наблюдаемая тенденция смещения потенциала пары Li^+/Li в сторону положительных значений с ростом концентрации соли в электролите может быть связана с состоянием, в котором ионы находятся в электролите. В разбавленных растворах катионы лития окружены объемной сольватной оболочкой, стабилизирующей их в растворе. Таким образом свободная энергия системы оказывается ниже, а ее изменение в ходе реакции восстановления – больше, что и приводит к более отрицательным значениям потенциала. По всей видимости, в электролитах с концентрацией выше 4 М сольватная оболочка ионов лития заметно отличается. Из-за высокого содержания соли молекул растворителя не хватает для полной сольватации всех катионов. В результате, катионы восстанавливаются при менее отрицательном потенциале.

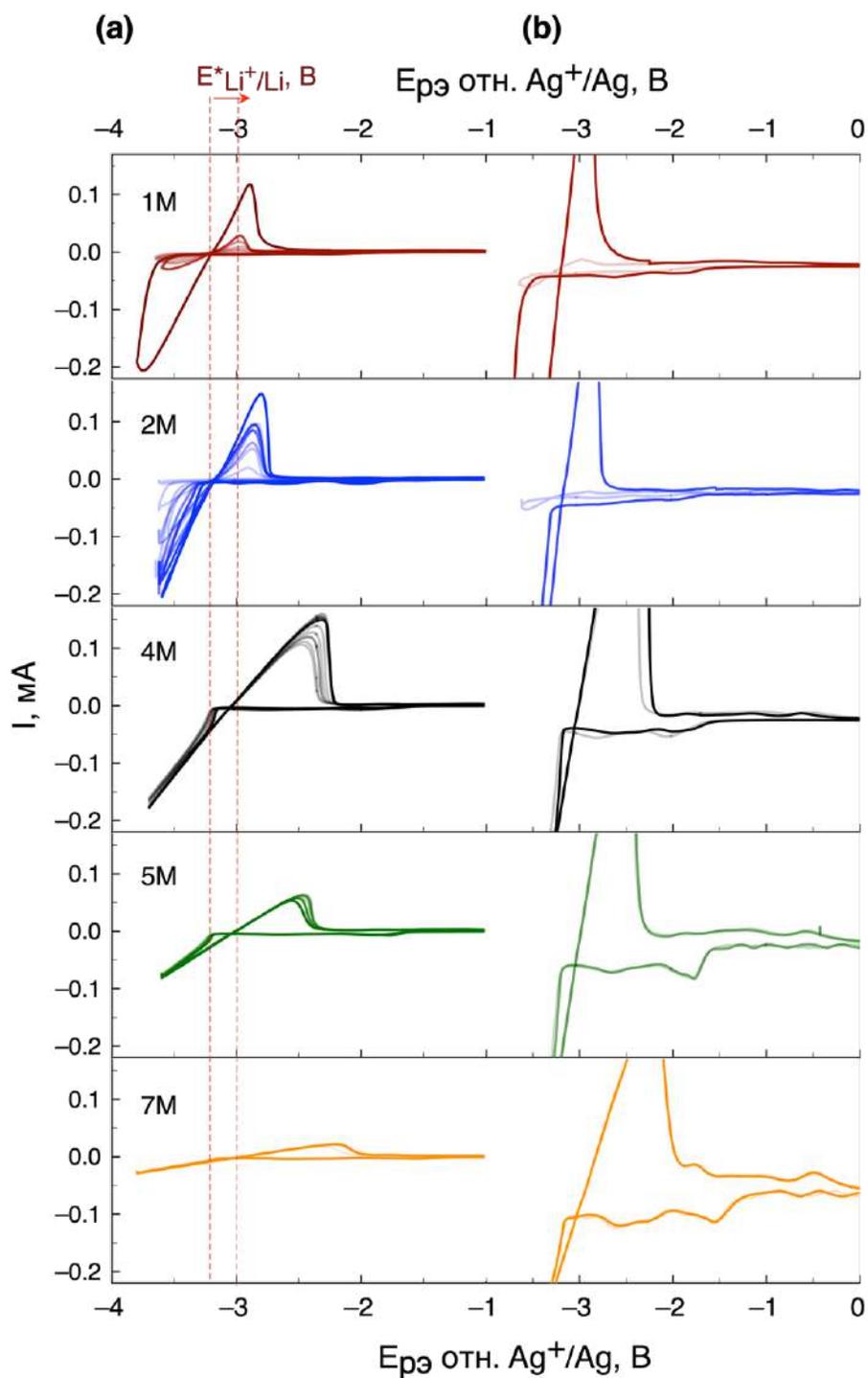


Рис.3.4. (а) 1-10 циклы ЦВА растворов электролитов LiTFSI/ПК с различной концентрацией соли, **(б)** область формирования SEI: 1 и 10 циклы ЦВА растворов электролитов LiTFSI/ПК с различной концентрацией соли.

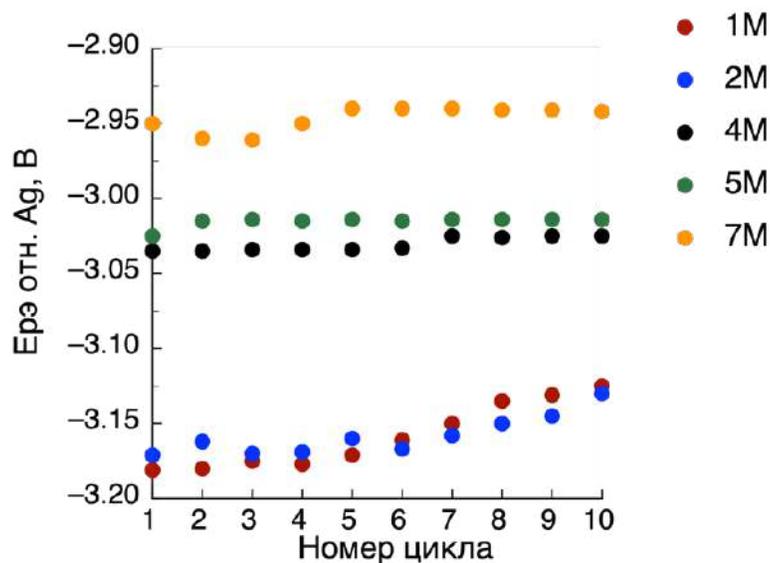


Рис.3.5. Изменения формального окислительно-восстановительного потенциала пары Li^+/Li при циклировании в электролитах LiTFSI/PIK с различной концентрацией.

Зависимость рассчитанных из ЦВА катодных и анодных зарядов от номера цикла показана на рис. 3.6. На основании этих данных была рассчитана кулоновская эффективность (КЭ) процесса осаждения/растворения лития в растворах с различной концентрацией (рис.3.7). Значение кулоновской эффективности рассчитано по уравнению (17):

$$\text{КЭ} = Q_{\text{зар.}}/Q_{\text{разр.}}, \quad (17)$$

где $Q_{\text{зар.}}$ – пропущенный заряд, затраченный на реакцию восстановления, $Q_{\text{разр.}}$ – заряд, затраченный на реакцию окисления при потенциале окисления лития.

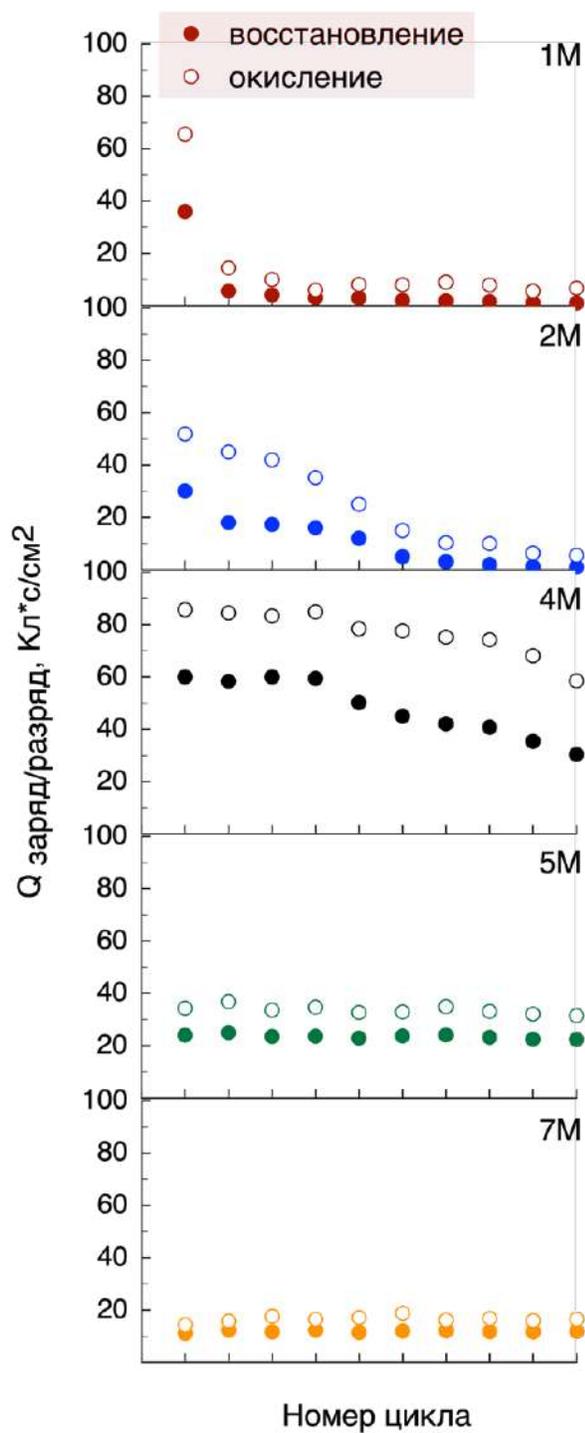


Рис.3.6. Заряд, прошедший при осаждении/ растворении лития в электролитах LiTFSI/ПК. с различной концентрацией соли в течение 10 циклов.

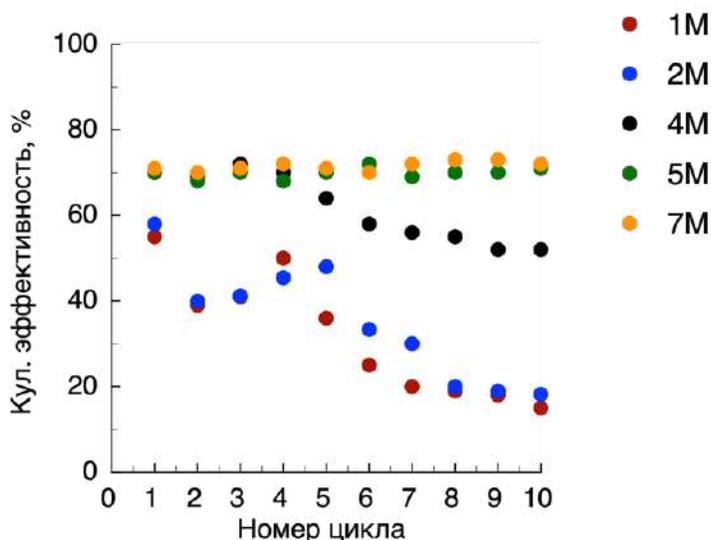


Рис.3.7. Кулоновская эффективность процессов осаждения/ растворения лития в электролитах LiTFSI/ПК с различной концентрацией соли.

Как следует из рис. 3.7, кулоновская эффективность в разбавленных электролитах 1 М и 2 М составила от 40 до 60% на первом цикле, при этом значение КЭ быстро падает до 20% уже после трех циклов. Данный факт свидетельствует о необратимом характере протекающих ЭХ процессов, а также возможном образовании морфологически неоднородного осадка с последующим растворением при потенциале восстановления и выпадением его в раствор («мертвый литий»). В концентрированных электролитах (4, 5 и 7 М) значение КЭ на первом цикле оказалось существенно выше и составило от 70 до 80%, но ниже уровня, необходимого для эффективной длительной работы ЭХ ячейки. При этом толщина осаждаемых слоев в 4 М электролите примерно в два раза выше, чем в 5 и 7 М, и сопоставима с толщиной в 1 и 2 М составах на первом цикле (рис. 3.6). КЭ в концентрированных электролитах не снижается от цикла к циклу, что может быть связано с тем, что в них поверхность электрода покрывается защитной однородной пленкой SEI, препятствующей дальнейшему разложению жидкого электролита в результате реакции с литием. Как следствие, при переосаждении образуются гладкие осадки и меньше «мертвого лития», не участвующего в электрохимических процессах.

3.1.3. Определение коэффициентов активности γ_{Li^+} в растворах LiTFSI/ПК с различной концентрации соли

Один из способов предсказания свойств электролитов – определение средних коэффициентов активности ионов. Теоретически рассчитать коэффициенты активности по уравнению Дебая-Хюккеля для электролитов с концентрацией >0.1 М не представляется возможным из-за роста в системе электростатических взаимодействий, не предусмотренных моделью. По этой причине был разработан другой метод с использованием формальных потенциалов, позволивший определить коэффициенты активности ионов лития γ_{Li^+} в реальных растворах LiTFSI/ПК с концентрацией от 0.1 до 7 М. Активности ионов лития a_{Li^+} получали умножением коэффициентов активности на равновесные концентрации $\gamma_{Li^+} \cdot [C_{Li^+}]$.

Как можно видеть на рис.3.8, в разбавленном 0.1 М LiTFSI/ПК (0.08 моль/кг) растворе коэффициент активности ионов лития стремится к единице $\gamma_{Li^+} \rightarrow 1$ и активность a_{Li^+} совпадает с равновесной концентрацией $[Li^+]$. При этом ионная сила стремится к нулю $I \rightarrow 0$ (в сильных электролитах с однозарядными ионами Li^+ и TFSI $^-$ I совпадает с концентрацией раствора), электростатические взаимодействия пренебрежимо малы и этот раствор можно считать идеальным.

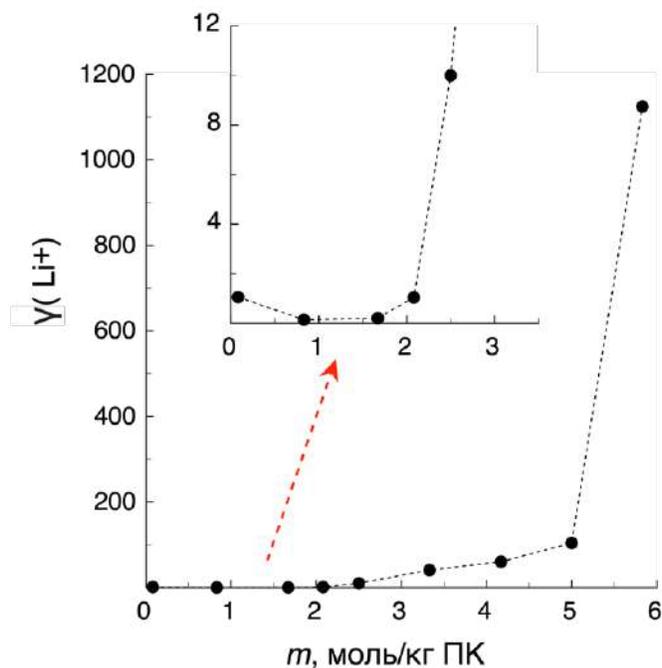


Рис.3.8. Изменение значений коэффициента активности γ_{Li^+} в зависимости от моляльной концентрации. Сверху показан увеличенный участок графика изменения γ_{Li^+} в диапазоне концентраций от 0 до 3.5 моль/кг ПК

В диапазоне концентраций от 1 до 2 М (от 0.83 до 1.67 моль/кг ПК) график проходит через минимум, где коэффициент активности стремится к нулю $\gamma_{Li^+} \rightarrow 0$, а ионная сила начинает возрастать и между ионами в растворе возникают электростатические силы.

При дальнейшем увеличении концентрации от 2 до 7 М (где 2, 3, 3.5, 4, 5, 7 М соответствуют молярностям: 1.67, 2.08, 2.5, 3.33, 4.17, 5.00, 5.83 моль/кг ПК) коэффициент активности растет экспоненциально и оказывается намного больше единицы (рис.3.8), ионная сила также продолжает расти. Это указывает на прогрессирующее отклонение поведения раствора от идеального: по мере удаления от концентрации, соответствующей минимуму коэффициента активности, длины свободного пробега ионов или молекул сокращаются, превалирующими становятся межионные взаимодействия. Данное явление приводит к связыванию значительного количества растворителя в результате сольватации и, как следствие, увеличению кажущейся концентрации ионов Li^+ . Если молекулы растворителя оказываются связаны, то по мере увеличения концентрации электролита в составе SEI должны преобладать продукты восстановления ионов соли LiTFSI, а не растворителя ПК, что в свою очередь скажется на свойствах SEI: химическом составе, морфологии, проводимости, стабильности и т.д.

3.1.4. Влияние концентрации электролита на процессы циклического осаждения/растворения лития

Для исследования возможности эффективного переосаждения в концентрированных электролитах литий осаждали/растворяли в симметричных ячейках с литиевыми электродами и электролитами различных концентраций (1, 2, 4, 5 и 7 моль LiTFSI на 1 л ПК). Исследования проводили методом хронопотенциометрии при постоянной плотности тока 0.1 и 0.5 мА/см². Длительность циклов осаждения/растворения составляла 10 часов.

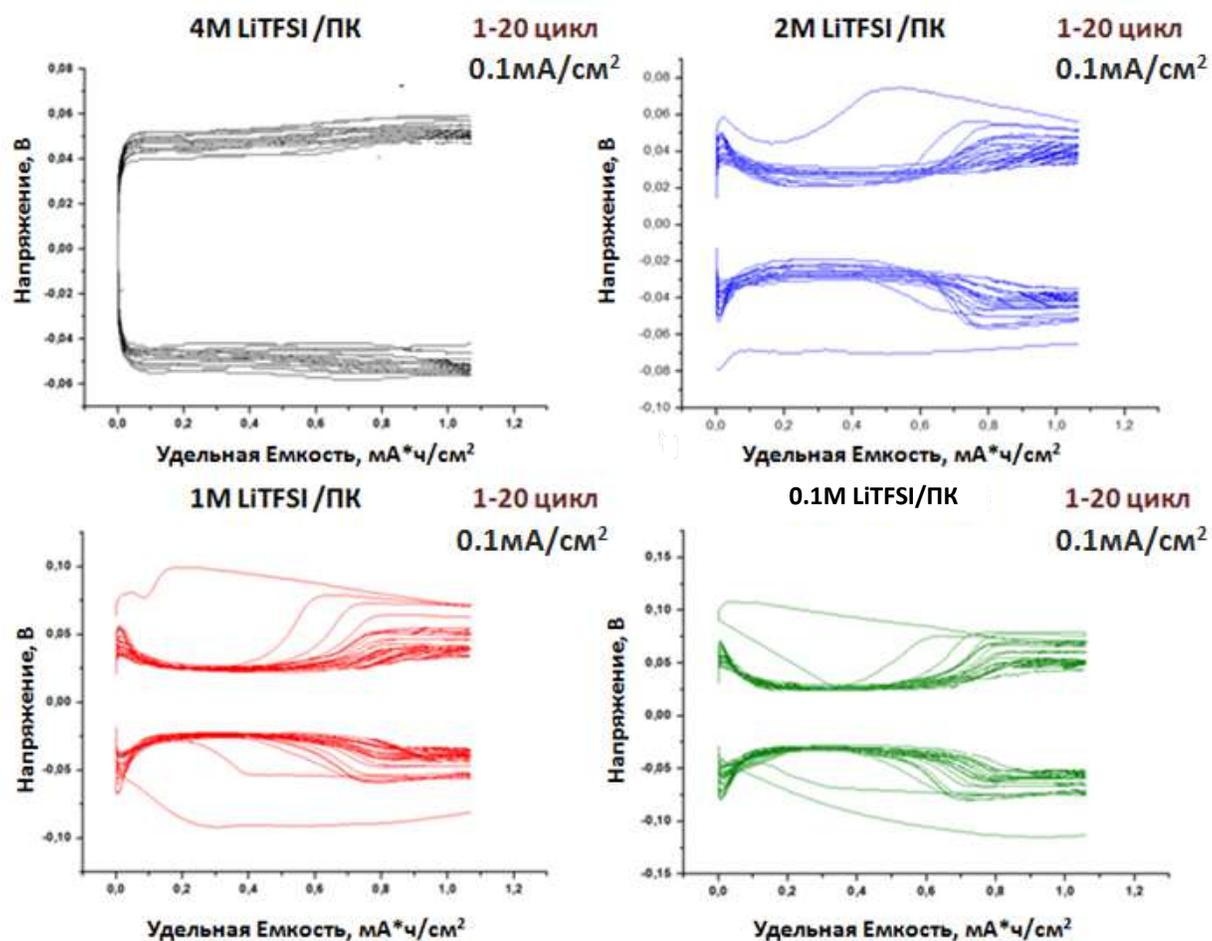


Рис. 3.9. Хронопотенциометрические кривые в растворах электролитов LiTFSI/ПК с разной концентрацией, полученные при плотности тока 0.1 mA/см².

По форме хроноамперометрических кривых для электролитов с разной концентрацией можно косвенно судить о характере протекающих при циклировании электродных процессов. На хроноамперограммах, полученных в 0.5, 1 и 2 М растворах (рис. 3.9), на начальном участке кривых наблюдается характерный максимум перенапряжения, который может быть связан с началом стадии активной нуклеации (резкое увеличение площади поверхности за счет зародышей приводит к снижению плотности тока и, следовательно, перенапряжения). Дальнейшее постепенное падение перенапряжения и выход кривой на плато можно ассоциировать с продолжающимся формированием и постепенным разрастанием зародышей новой фазы литиевого осадка. Далее вновь происходит увеличение перенапряжения, что как правило относят к образованию поверхностной резистивной пленки на развитой поверхности формирующегося осадка. В электролитах с низкой

концентрацией (0.5 – 2 М) наблюдается малое число рабочих циклов до пассивации электрода (не более 10 циклов).

При плотности тока 0.1 mA/cm^2 в высоко концентрированных электролитах (более 4 М) на хроноамперометрических кривых (рис.3.10) не наблюдается характерных минимумов и максимумов, перенапряжение практически постоянно. При этом число циклов, после которого наблюдается быстрый рост перенапряжения при осаждении лития, достигает 80 в 5 М растворах и 60 циклов – в 4 М (рис. 3.11), что свидетельствует о существенном повышении эффективности переосаждения. По всей видимости, до начала роста перенапряжения в растворах с содержанием соли выше 4 М осадки с развитой площадью поверхности не образуются, что может быть связано с повышением химической стабильности системы.

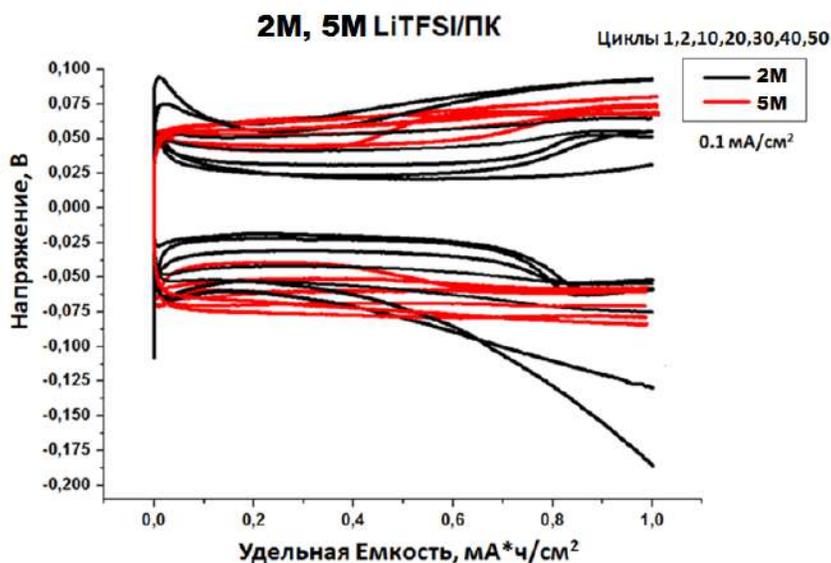


Рис. 3.10. Хронопотенциометрические кривые в растворах электролитов 2 М и 5 М LiTFSI/ПК при плотности тока 0.1 mA/cm^2 .

На рис. 3.12 и 3.13 приведены хронопотенциометрические кривые осаждения/растворения лития в электролитах различной концентрации при большей плотности тока – 0.5 mA/cm^2 . Несмотря на то, что тенденции остаются теми же, что и для меньшей плотности тока, при 0.5 mA/cm^2 даже в высоконцентрированных растворах электролитов число стабильных циклов сокращается. Таким образом, можно видеть, что повышение концентрации соли способствует равномерному осаждению лития лишь при низкой плотности тока (0.1 mA/cm^2) и в течение небольшого количества циклов (до 90).

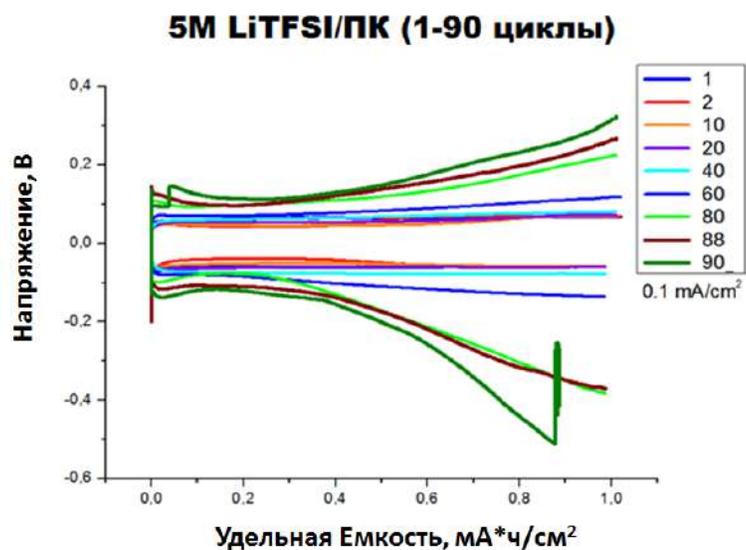


Рис. 3.11. Хронопотенциометрические кривые в электролите 5 М LiTFSI/ПК при плотности тока 0.1 мА/см² (1 - 90 циклы).

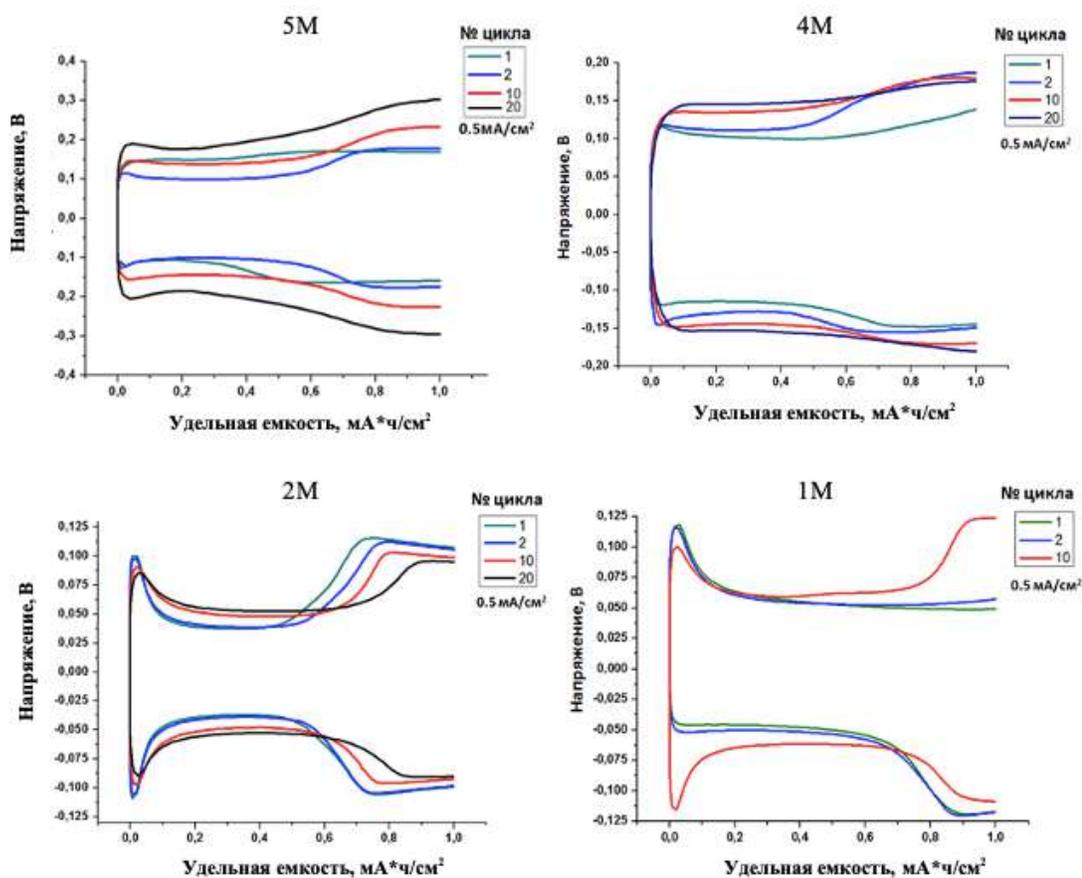


Рис. 3.12. Хронопотенциометрические кривые в растворах LiTFSI/ПК с разной концентрацией соли, полученные при плотности тока 0.5 мА/см².

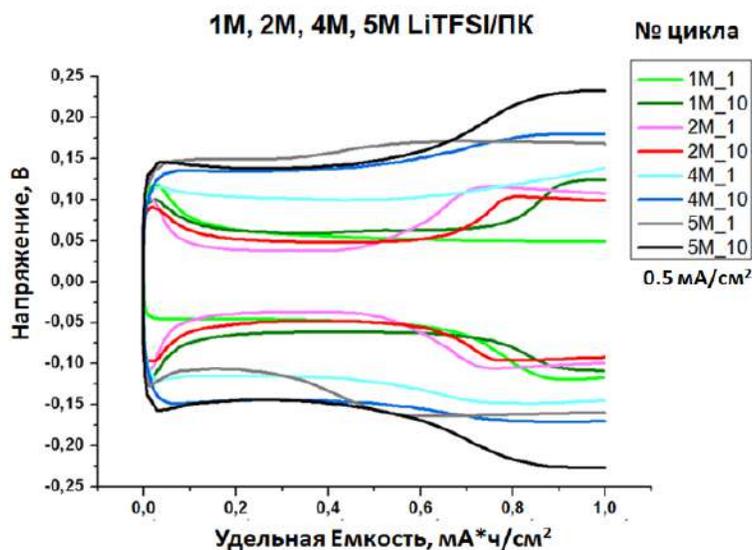


Рис. 3.13. Сравнение хронопотенциометрических кривых в растворах LiTFSI/ПК с разной концентрацией соли для 1 и 10 циклов.

3.2. Исследование эволюции структуры/состава SEI и однородности формирования осадков в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли методом *in situ* нейтронной рефлектометрии

Нейтронная рефлектометрия (НР), будучи методом, чувствительным к различным интерфейсам, позволяет получать усредненную информацию по всей поверхности о пространственном распределении компонентов на электрифицированных интерфейсах, что отличает НР от инструментов микроскопии, которые также подходят для зондирования электрохимических интерфейсов.

Поэтому, целью экспериментов по НР с жидкими электролитами являлось установление возможности применения данного метода для *in situ* изучения морфологии SEI на границах различных сред, а также морфологии электроосажденного лития. В будущем данный метод может быть использован для оценки и сравнения эффективности различных подходов по стабилизации интерфейсов на границе литий/ПЭ.

3.2.1. Исследование формирования SEI в жидких электролитах с использованием метода вариации контраста

Эволюцию морфологии поверхности при контакте лития с жидким карбонатным электролитом, а также при электрохимическом осаждении лития на тонкопленочный металлический

электрод, изучали путем анализа кривых зеркального отражения вдоль z-направления плоского пучка нейтронов, прошедшего через подложку электрода (монокристаллического кремния, покрытого слоем меди).

На первом этапе методом НР была исследована исходная структура медного покрытия рабочего электрода, нанесенного на кремниевую подложку в атмосфере воздуха. Далее для обнаружения SEI на границе электрода с электролитом специально разработанную ячейку (рис.2.6) заполняли электролитом состава 0.1 М LiClO₄ в ПК и регистрировали кривые отражения от поверхности медного электрода при потенциале открытой цепи (рис.3.14). Известно, что достижение максимального контраста между формирующимся слоем и соседствующими средами повышает чувствительность метода к детектированию поверхностных слоев SEI и лития толщиной до единиц ангстрем. Для выбора оптимального растворителя с целью максимизации контраста использовали дейтерированный и недейтерированный пропиленкарбонат (d- и h-ПК).

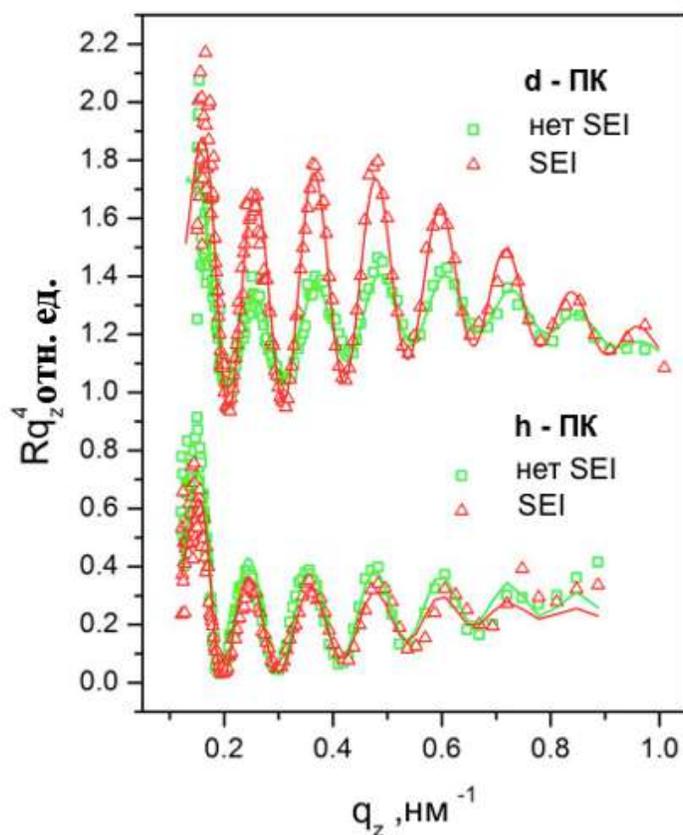


Рис.3.14. Кривые отражения нейтронов до и после формирования SEI в h- и d-электролитах

Кривые отражения нейтронов представляли в виде соответствующих профилей плотности длины рассеяния нейтронов в среде, то есть как зависимость плотности длины рассеяния нейтронов

от расстояния до интерфейса. При этом наиболее важной характеристикой является контраст плотностей рассеяния, то есть разность плотностей длин рассеяния разных сред.

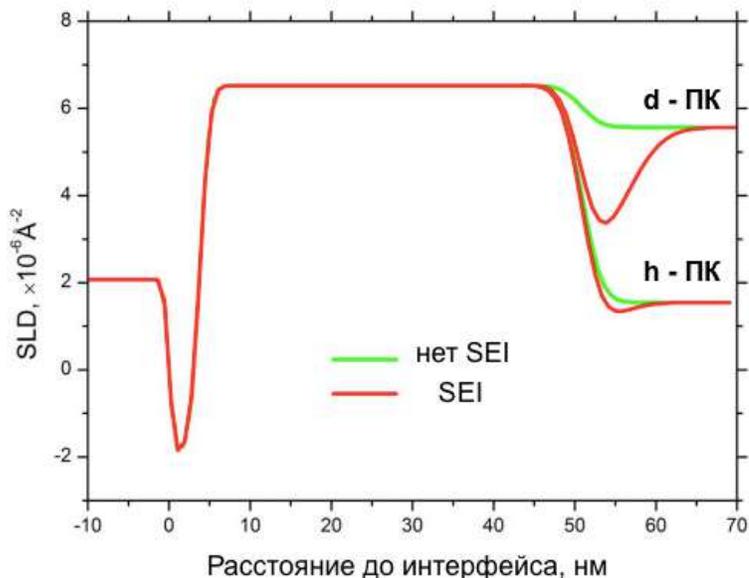


Рис.3.15. Профили плотности когерентного рассеяния (scattering length density -SLD), полученные из кривых отражения нейтронов до и после формирования SEI в h-и d-электролитах

На рис. 3.15. показаны теоретические кривые отражения нейтронов до и после осаждения 1 нм лития в случае d- и h-электролитов. Можно видеть, что изменения модуляций отражательной способности, которые предположительно соответствуют появлению переходного слоя SEI на границе электрод-электролит, более выражены в случае d-ПК. Это доказывает, что полностью дейтерированный электролит в сочетании с медным электродом позволяет добиться максимальной чувствительности НР эксперимента по изучению формирования SEI. Расчеты для d-ПК показывают, что переходный слой SEI имеет характерную толщину около 5 нм и шероховатость на том же уровне. Так как шероховатость медной поверхности и шероховатость самого слоя SEI сопоставимы с его толщиной, среднее значение SLD, определяющее профиль SEI для случая d-ПК может систематически смещаться от реальных значений. В h-ПК слой SEI практически не различим от других слоев. Тем не менее, сравнение двух SLD профилей SEI в двух электролитах показывает четкую зависимость среднего значения SLD слоя от степени дейтерирования электролита. Эффективное среднее значение SLD SEI варьируется примерно от $3.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ (d-ПК) до $1.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ (h-ПК). Такая разница свидетельствует о наличии пор в SEI, доступных для проникновения электролита.

Исходя из полученных значений среднего SLD в двух предельных случаях для d-ПК и h-ПК и SLD SEI в этих электролитах, была рассчитана объемная доля открытых пор в SEI, составившая 25 об.% , что в два раза выше, чем аналогичное значение для SEI на границе медного анода с электролитом состава 1 М LiPF₆/ЭК/ДЭК [238]. «Скелетная» (или истинная) плотность SEI после исключения вклада пор принимает довольно низкое значение на уровне $0.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. Последнее убедительно доказывает то, что присутствие лития в SEI, вероятно в форме солей, является подавляющим, если принять во внимание низкие значения SLD для соединений с высоким относительным содержанием лития.

3.2.2. Исследование электроосаждения лития методом нейтронной рефлектометрии в разбавленных и высококонцентрированных электролитах

Следующая серия экспериментов по НР была проведена с электролитами на основе d-ПК, которые дают наибольшую чувствительность к нано-слоям на поверхности медного электрода, обогащенных литием, как показано в эксперименте выше. На первом этапе были получены кривые НР для медного электрода в контакте с электролитом и далее электрода со сформированным SEI. На следующем этапе на поверхность меди поэтапно осаждали литий при постоянном токе (плотностью 0.1 mA/cm^2) с временным шагом в 10 минут. После каждого этапа осаждения данные НР собирались в условиях разомкнутой цепи (рис.3.16).

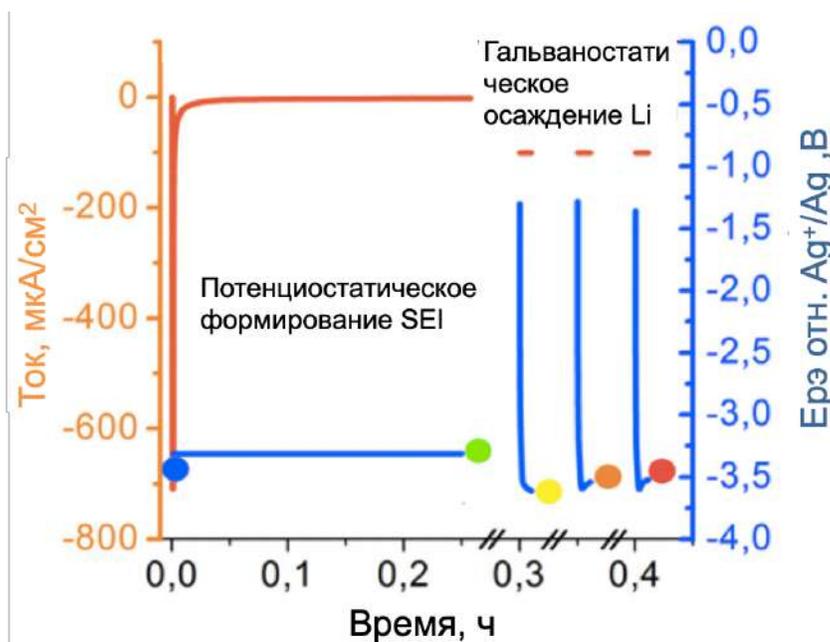


Рис.3.16. Кривые электрохимического осаждения лития на поверхности рабочего медного электрода.

Экспериментальные и модельные кривые зеркального отражения нейтронов, полученные для двух типов границ раздела меди с разбавленным 0.1 М LiClO₄/ПК и концентрированным 5 М LiTFSI/ПК электролитами, показаны на рис. 3.17 (а).

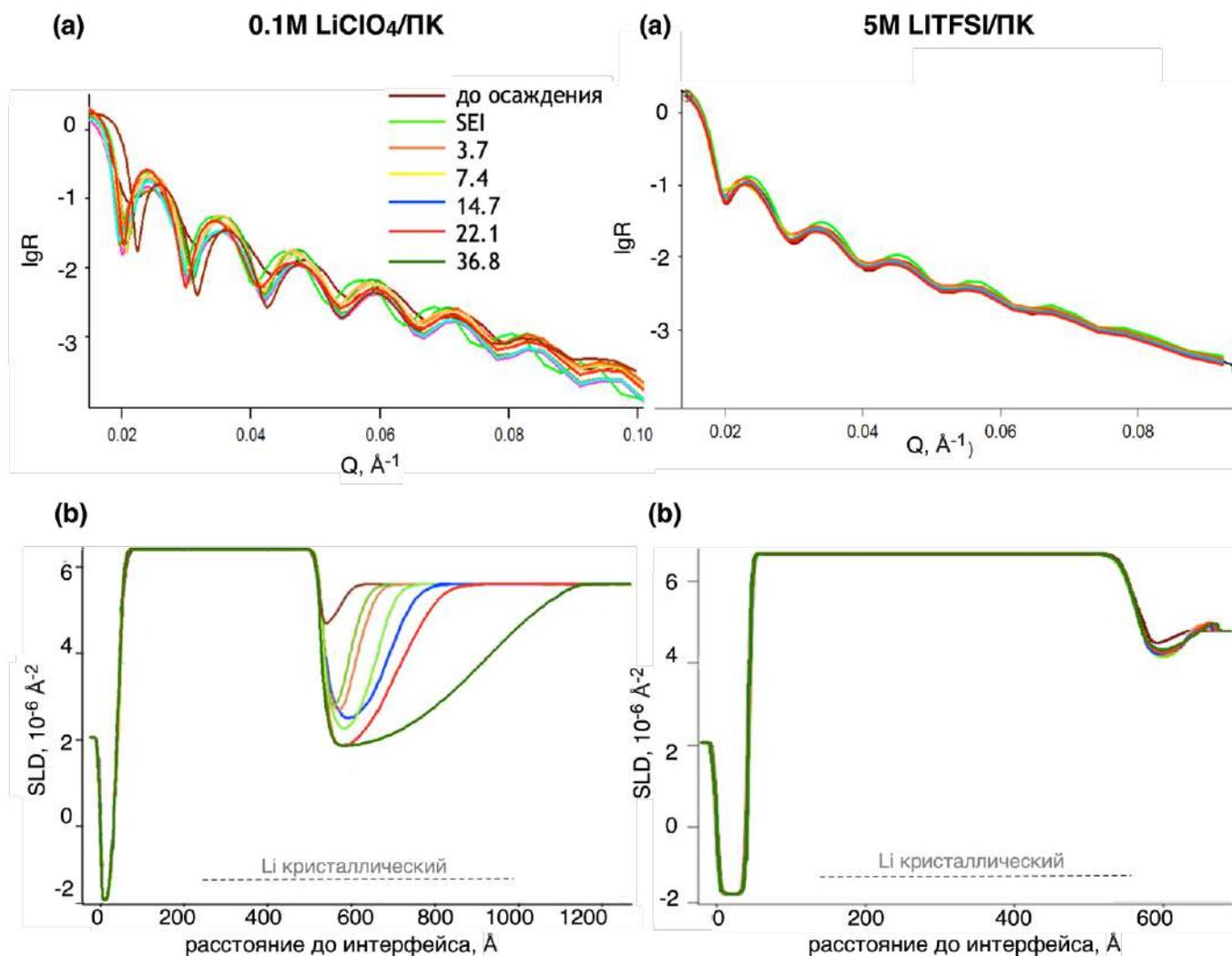


Рис. 3.17. (а) Экспериментальные и модельные кривые зеркального отражения нейтронов для двух типов границ раздела меди с разбавленным 0.1М LiClO₄/ПК и концентрированным 5М LiTFSI/ПК электролитами в зависимости от теоретической толщины слоя (полученной из общего электрического заряда, пропущенного через ячейку (показано цветом)), (b) SLD профили осажденного слоя в зависимости от толщины слоя (общего электрического заряда, прошедшего через ячейку) в 0.1М LiClO₄/ПК и 5М LiTFSI/ПК электролитах.

В разбавленном электролите формирование слоя лития при осаждении на поверхность меди приводит к росту амплитуды колебаний пропорционально увеличению электрического заряда, т.е.

толщине нанометрового слоя. Данный эффект сглаживается в электролите с высокой концентрацией соли, где поэтапное осаждение лития практически не приводит к изменению амплитуды колебаний. Таким образом, можно видеть, что состав электролита влияет на свойства границы раздела в наноразмерном масштабе.

Полученные в результате аппроксимации профилей SLD осажденного слоя в зависимости от общего электрического заряда, прошедшего через ячейку, показаны на рис. 3.17(b). Кривые отражения НР для обоих видов электролита доказывают появление достаточно толстого (5-6 нм) слоя SEI с SLD меньше, чем у электролита. Среднее значение SLD 0.1 M LiClO₄/ПК ($2.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) оказалось ниже по сравнению с первым экспериментом ($3.5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$), что соответствует более высокому содержанию лития в SEI и менее пористой структуре. Повышение концентрации соли в электролите существенно влияет на свойства образованного SEI. Несмотря на то, что в 5 M LiTFSI/ПК составе толщина SEI не меняется, слой получается более гладким с характерной шероховатостью ~2 нм по сравнению с ~5 нм для разбавленного электролита. Однако, основным отличием является значительное увеличение среднего SLD SEI, что может быть связано как с наличием пор в слое, так и изменением химического состава в сторону более низкого относительного содержания лития.

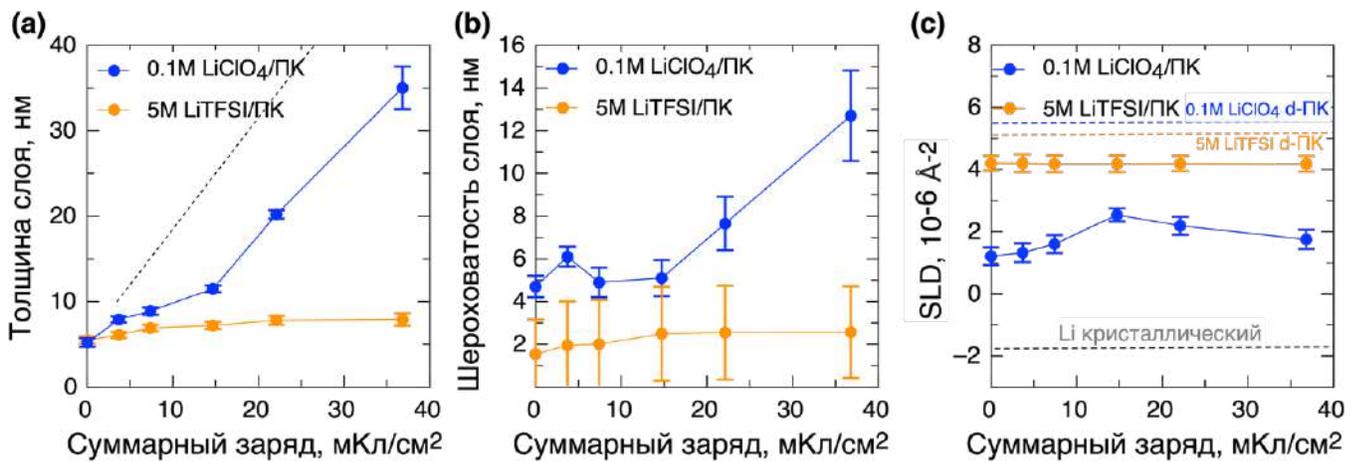


Рис.3.18. Зависимости параметров осажденного слоя: (а) толщины, (б) шероховатости и (с) среднего значения SLD от общего заряда, прошедшего через ячейку после формирования SEI. Пунктирная линия на рис. (а) обозначает теоретическую линейную зависимость равномерного осаждения лития от пропущенного заряда. Пунктирные горизонтальные линии на рис. (с) показывают SLD кристаллического Li и используемых электролитов для сравнения с полученным SLD осажденного слоя.

Судя по профилям SLD и рассчитанным значениям шероховатости (рис.3.18), свойства металлических слоев лития, осажденных после формирования SEI, также существенно отличаются для двух типов электролитов. С началом гальваностатического осаждения в разбавленном электролите формируется обогащенный литием слой с шероховатостью, близкой по значению к SEI. Однако, шероховатость существенно возрастает при увеличении пропускаемого заряда выше 14.7 мкКл/м² (рис.3.18(b)), при этом SLD меняется незначительно (рис. 3.18(c)), а следовательно, распределение литийсодержащих компонентов остается примерно на том же уровне. Это согласуется со значительной разницей между наблюдаемой в эксперименте толщиной слоя и толщиной эффективного однородного кристаллического слоя, рассчитанной по общему заряду, прошедшему через электрод (рис. 3.18(a)). В электролите с высоким содержанием соли профили SLD для всех толщин практически совпадают (рис. 3.17(c)), а толщина и шероховатость меняются незначительно от слоя к слою (рис. 3.18 (a, b)), что соответствует формированию гладких осадков с пониженным содержанием лития по сравнению с разбавленным электролитом.

Результаты экспериментов и предварительные расчеты показывают, что в будущем разработанная методика *in situ* НР исследования интерфейсов жидких электролитов с металлическим литием может быть полезна для изучения интерфейсов лития с полимерными электролитами. Для достижения максимального контраста на границе ближайших к SEI сред лучше всего подойдет дейтерированный полиэтиленоксид и его производные, так как его плотность когерентного рассеяния ($5 \div 6 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$), в отличие от обычного ПЭО ($1 \div 2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$), близка по значению к d-ПК, используемому в составе жидкого электролита.

Глава 4. Получение и свойства полимерных электролитов на основе смесей ПЭО-ПВДФ-LiTFSI

Как отмечалось ранее, для достижения баланса между проводимостью и механическими свойствами пленок используется ряд подходов, направленных одновременно на подавление кристаллизации полимера при комнатной температуре и создание полимерной основы, способной выдерживать рабочие механические нагрузки.

Метод получения на основе смеси полимеров наиболее прост в исполнении. Показано, что введение второго полимера в ТПЭ на основе ПЭО снижает температуру стеклования и плавления, а также снижает кристалличность образцов, что позволяет повысить ионную проводимость при сохранении необходимых механических свойств. Данные ЯМР и молекулярно-динамические расчеты, полученные для электролитов на основе смесей ПЭО-PVC, указывают на значительное межцепочечное перемешивание в аморфной фазе при содержании PVC > 40% [239]. Несмотря на то, что большинство исследований было проведено для смесей ПЭО-PVC, результаты могут быть обобщены и для ПЭО-ПВДФ из-за структурного сходства. Кроме того, ПВДФ может быть предпочтительнее для применения в батареях из-за более высокой химической стабильности.

Первая часть данной главы посвящена результатам оптимизации Li-проводящих ТПЭ, полученных путем смешивания ПЭО и ПВДФ с LiTFSI. Методы ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции и ДСК-спектроскопии, а также ТФП-моделирования будут использованы для изучения механических свойств и ионной проводимости, достигаемых при использовании оптимизированного состава.

4.1. Зависимость проводимости и механических свойств полимерных электролитов LiTFSI-ПЭО-ПВДФ от содержания соли LiTFSI и полимерной добавки ПВДФ

Система LiTFSI-ПЭО характеризуется самой высокой ионной проводимостью (10^{-4} - 10^{-3} См/см при 60°C) при определенных концентрациях соли (ЭО:Li от 12:1 до 6:1), в диапазоне которых, составы находятся в аморфном состоянии [12]. Однако такие ТПЭ склонны к растеканию и не могут быть получены в виде пленки без подложки. Для улучшения механических свойств можно использовать добавки к исходной смеси ПЭО-LiTFSI, в частности ПВДФ. На рис. 4.1 приведены данные по концентрационной зависимости проводимости при 60°C (точки, отмеченные разными

цветами на а) и соответствующие кривые на б)) для образцов системы ПЭО-ПВДФ-LiTFSI, которые могут быть получены в виде пленок.

Можно заключить, что увеличение содержания ПВДФ до 30% (масс.%) и выше в составе ТПЭ способствует улучшению механических свойств материала и позволяет получать отделяемые от подложки пленки со значительно более высоким содержанием LiTFSI вплоть до ЭО:Li 3:1. В то же время образцы с содержанием ПВДФ 30% характеризуются наибольшей ионной проводимостью по сравнению со всеми остальными (рис. 4.1а, б). Максимальное значение проводимости 0.3 мСм/см при 60°C достигнуто при концентрации соли ЭО:Li 6:1, лежащей в области составов, отвечающей аморфным образцам. Механическое поведение образцов с высокими и низкими соотношениями ЭО:Li (низкие и высокие концентрации LiTFSI соответственно) отличается, и мы наблюдаем менее выраженное снижение модуля упругости с температурой для концентрированных ТПЭ (рис.4.с). Поскольку ПЭО, как ожидается, становится аморфным при комнатной температуре при повышении концентрации соли LiTFSI, можно предположить, что длина запутывания не уменьшается из-за образования кристаллических ламелей, поэтому цепи ПЭО и ПВДФ образуют однородную и плотную сеть зацеплений, препятствующую вязкому течению материала до размягчения ПВДФ выше 100°C. Напротив, в пленках с низкой концентрацией LiTFSI (ЭО:Li 20:1) кристаллизация комплексов ПЭО-LiTFSI происходит при более высокой длине запутывания, а нежелательное течение полимерной смеси происходит при более низких температурах.

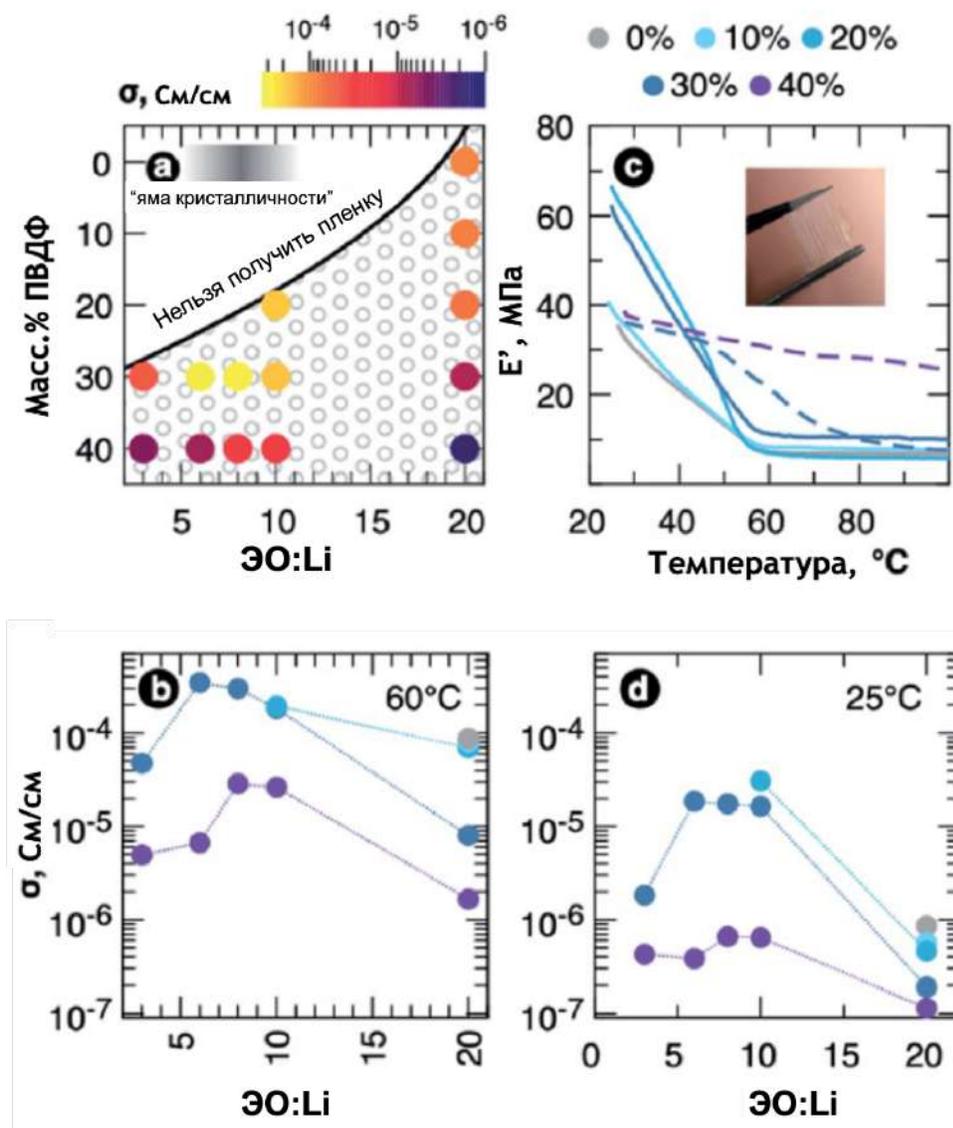


Рис. 4.1 (а) Диаграмма зависимости ионной проводимости при 60°C (показана цветом) для составов LiTFSI-ПЭО-ПВДФ от содержания соли в виде молярного отношения ЭО:Li. Область с экспериментальными точками представляет собой пленочные композиты, полученные в виде отдельно стоящих пленок. (б) зависимость проводимости при 60°C от соотношения ЭО:Li для различных содержаний ПВДФ (показано цветом). (с) температура зависимости модуля упругости пленок, измеренных с помощью ДМА при 10 Гц, $\epsilon=0,3\%$. Сплошные линии обозначают образцы с ЭО:Li = 20:1, пунктирная кривая - образцы с ЭО:Li = 6:1 (содержание ПВДФ показано цветом). На вставке показана фотография пленки ТПЭ (ЭО:Li 6:1, 30 мас.% ПВДФ), растянутый между пинцетами. (д) зависимость проводимости, измеренной при 25°C, от соотношения ЭО:Li для различных содержаний ПВДФ (показано цветом).

Было обнаружено, что ионная проводимость при комнатной температуре снижается при добавлении ПВДФ к образцам с низкой концентрацией соли (см. точки для ЭО:Li 20:1 на рис. 4.1d), что ожидаемо происходит при разбавлении за счет внесения ПВДФ и уменьшения объемной концентрации носителей заряда. Однако добавление соли к образцам, содержащим 30 мас.% ПВДФ приводило к увеличению проводимости при комнатной температуре на порядок. В то же время образцы, содержащие 40 мас.% демонстрировали и на порядок меньшую проводимость как при комнатной, так и при повышенной температуре. Этот факт указывает на то, что перколяционная сеть подвижных цепей, обеспечивающих ионный транспорт, нарушается выше определенной концентрации ПВДФ в смеси. В целом мы приходим к выводу, что массовая концентрация 30 мас.% ПВДФ является оптимальной.

Чтобы получить более глубокое представление о механизмах, обеспечивающих улучшение свойств ТПЭ на основе ПЭО-ПВДФ, мы изучили структуру пленок различного состава. Анализ смесей ПЭО-ПВДФ методом рентгеновской дифракции (РД) показал, что ПВДФ сам по себе не действует как пластификатор и не влияет на степень кристалличности ПЭО в пленках. Как видно на рис. 4.2.a, дифрактограммы ТПЭ с добавлением ПВДФ содержат те же рефлексы, приписываемые кристаллическим фазам и комплексам ПЭО–LiTFSI, что и дифрактограммы образцов без ПВДФ [240] [241]. Пленки ПВДФ, отлитые из растворов в пропиленкарбонате, в то же время содержат малый процент кристаллической фазы, демонстрируя два уширенных рефлекса (рис. 4.2.b). Смесей ПЭО–ПВДФ с высоким содержанием ПВДФ, как и ожидалось, содержат рефлексы при $20,4^\circ$, приписываемые ПВДФ фазе. Увеличение концентрации соли LiTFSI в смеси ПЭО–ПВДФ приводит к исчезновению выраженных дифракционных пиков (рис. 4.2.b), что свидетельствует о том, что пленки становятся почти полностью аморфными. Интересно, что дифрактограммы ТПЭ с ЭО:Li = 3:1 с добавлением ПВДФ не содержат кристаллические комплексы, ожидаемые для системы ПЭО–LiTFSI с ЭО:Li = 3:1 [242].

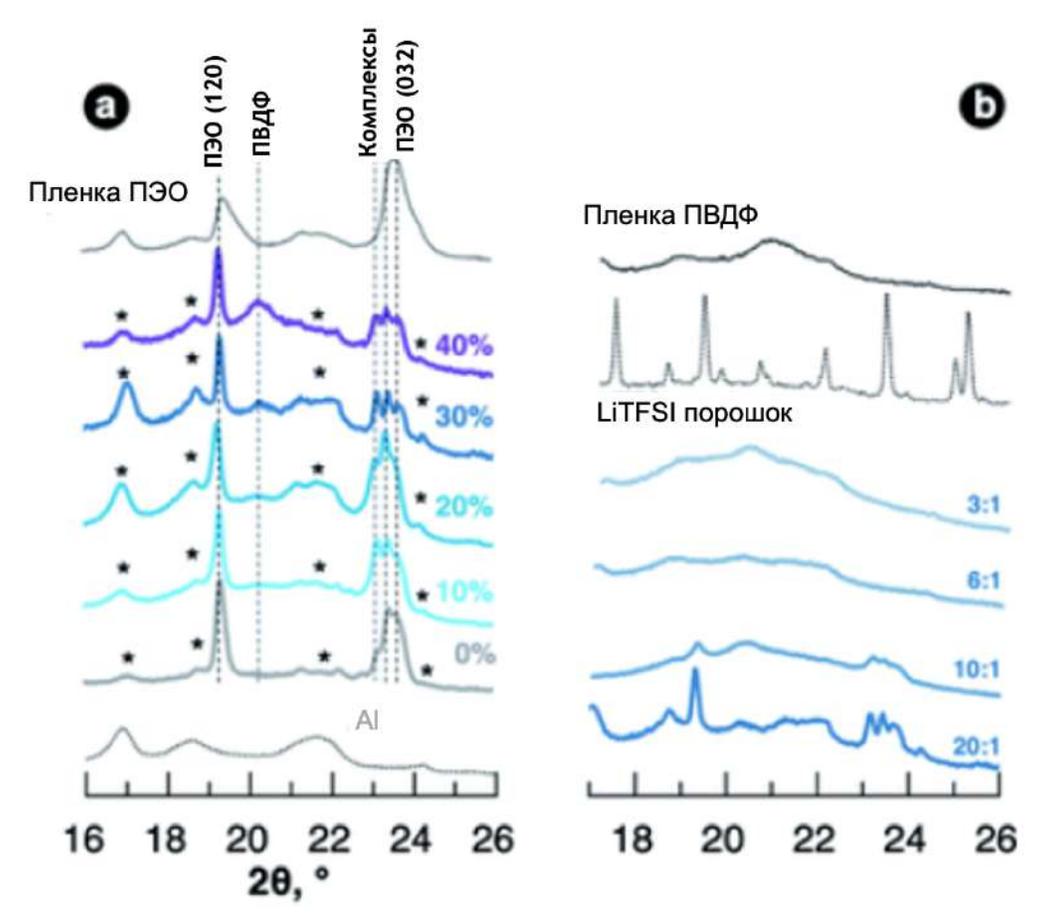


Рис.4.2. Репрезентативные области дифрактограмм пленок с (а) ЭО:Li = 20:1 и различным содержанием ПВДФ и (б) для пленок с 30 мас.% ПВДФ и различным соотношением ЭО:Li. (Излучение $\text{CuK}\alpha$).

Для более глубокого понимания роли ПВДФ в кристаллизации ПЭО был проведён анализ образцов с различным содержанием ПВДФ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (см. рис. 4.3.a). Для всех составов наряду с пиком плавления кристаллического ПЭО при температуре около 50°C наблюдается плавление кристаллического ПВДФ при температуре около 150°C , при этом площадь пика ПВДФ возрастает по мере увеличения его доли в смесях. Хотя абсолютные значения энтальпии плавления ПЭО уменьшаются при добавлении ПВДФ, содержание кристаллического ПЭО в общей смеси почти постоянно, как показано на рисунке 4.3.d. Добавление LiTFSI к смеси ПЭО-ПВДФ приводит к исчезновению пика плавления ПЭО при концентрации LiTFSI от ЭО:Li 10:1 и выше, как это происходит для стандартной системы ПЭО-LiTFSI [243], однако, в отличие от образцов не содержащих ПВДФ, плавление комплексов ПЭО или ПЭО-LiTFSI в области высоких концентраций (ЭО:Li = 3:1) не наблюдалось, и, как видно из рис. 4.3.b,

единственный эндотермический пик на кривой ДСК появляется выше 120°C и относится к плавлению поликристаллического ПВДФ. Энтальпия плавления ПВДФ уменьшается более чем в два раза (от 12 до 5 Дж/г при соотношениях 20:1 и 3:1 ЭО:Li соответственно), что может свидетельствовать о некотором взаимодействии цепей ПВДФ с катионами Li⁺ или комплексами Li⁺-ПЭО. На рис. 4.3.с показано, как расширяется диапазон (ΔT) рабочих температур (диапазон аморфности) при добавлении ПВДФ. На рисунке 4.3.d показано, что добавление 30 мас.% ПВДФ позволяет расширить диапазон рабочих температур (диапазон аморфности) до комнатной.

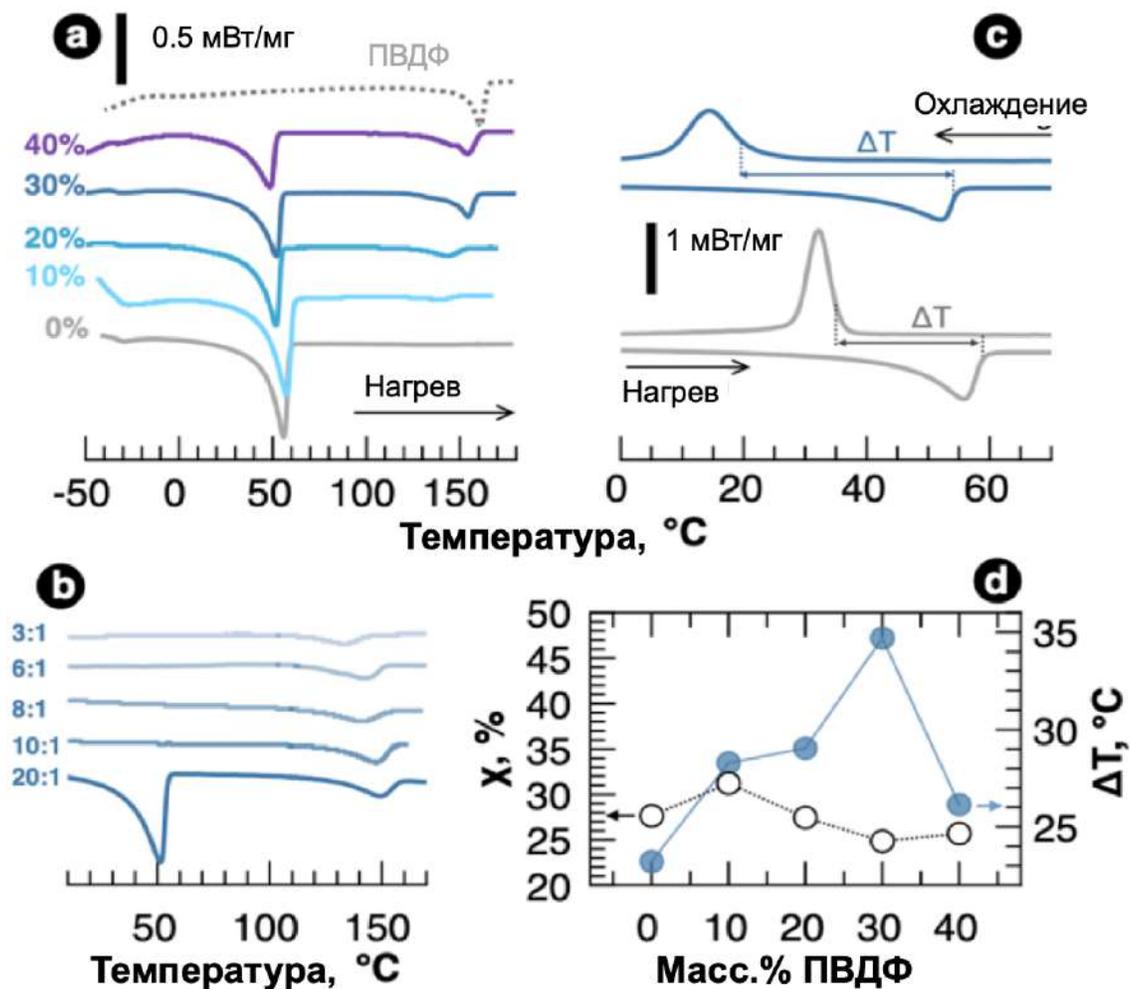


Рис. 4.3. Кривые ДСК для полимерных пленок с соотношением (а) ЭО:Li20:1 и различным содержанием ПВДФ и для образцов (b) с 30 мас. % ПВДФ и различным соотношением ЭО:Li (данные регистрировались при скорости нагрева 10°C / мин.), (c) кривые ДСК нагрева и охлаждения (скорость 10°C/мин) для образцов с долей ПВДФ 0 и 30 мас.% и ЭО:Li 20:1. (d) зависимость кристалличности ПЭО (χ) и температурного диапазона (ΔT), в котором ПЭО полностью аморфен, от масс. фракции ПВДФ для пленок с EO: Li 20:1.

4.2. Роль полимерных цепей ПВДФ в сольватации катионов лития (методами ТФП и ИК)

Для анализа возможности взаимодействия ПВДФ с ионами лития были проведены расчеты методами теории функционала плотности (ТФП), позволяющие оценить энтальпию комплексообразования (сольватации) катиона Li^+ для обоих полимеров. Были рассмотрены небольшие олигомерные цепи из 3, 4 или 5 мономерных единиц для ПЭО (отмеченных как $\text{H}(\text{EO})_n\text{CH}_3$, где $n=3, 4$ или 5) и 3 мономерных единицы в α -конфигурации для ПВДФ. Мы провели расчёты для оценки энергии комплексообразования одного катиона Li^+ с одной или двумя олигомерными цепями (ПЭО или ПВДФ), и с двумя различными олигомерными цепями (ПЭО+ПВДФ). Результаты представлены в Табл. 4.1.

Таблица 4.1. Энтальпия комплексообразования Li^+ с олигомерами цепей ПЭО и

Система	Энтальпия комплексообразования, эВ
$\text{Li}^+ + \text{H}(\text{EO})_3\text{CH}_3$	-3.61
$\text{Li}^+ + \text{H}(\text{EO})_4\text{CH}_3$	-4.09
$\text{Li}^+ + \text{H}(\text{EO})_5\text{CH}_3$	-4.50
$\text{Li}^+ + 2\text{H}(\text{EO})_3\text{CH}_3$	-4.69
$\text{Li}^+ + \text{H}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_3$	-2.31
$\text{Li}^+ + 2\text{H}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_3$	-3.38
$\text{Li}^+ + \text{H}(\text{EO})_3\text{CH}_3 + \text{H}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_3$	-4.37

Моделирование систем Li^+ - ПЭО показало, что цепь ПЭО имеет тенденцию сворачиваться вокруг катиона и энтальпия комплексообразования растет по абсолютной величине с увеличением числа атомов О, координирующих Li^+ на расстоянии 1,9-2,2 Å. Как в случае одной, так и в случае двух цепей ПЭО (ри. 3.4.a) максимальное координационное число составило 5 из-за стерических ограничений; а энтальпия сольватации -4,5 эВ и -4.69 эВ, соответственно. Энтальпия комплексообразования в случае Li^+ , координированного двумя цепями ПВДФ составила -3,4 эВ, что ниже, чем в случае Li^+ - координации самой короткой из рассмотренных цепей ПЭО ($\text{H}(\text{EO})_3\text{CH}_3$). Этот результат указывает на гораздо более низкую сольватационную способность ПВДФ по отношению к ионам Li^+ по сравнению с ПЭО и, следовательно, на гораздо более низкую растворимость солей лития. Можно ожидать, что добавление ПВДФ к электролиту на основе ПЭО приводит к пропорциональному снижению концентрации свободных носителей заряда. Однако

моделирование конфигурации $\text{H}(\text{EO})_3\text{CH}_3 + \text{H}(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{CH}_3$ (рис. 4.4.b) показало неожиданно высокое значение энтальпии сольватации $-4,37$ эВ, что дает возможность предположить, что ПВДФ также вносит свой вклад в сольватацию Li^+ при равномерном объемном распределении.

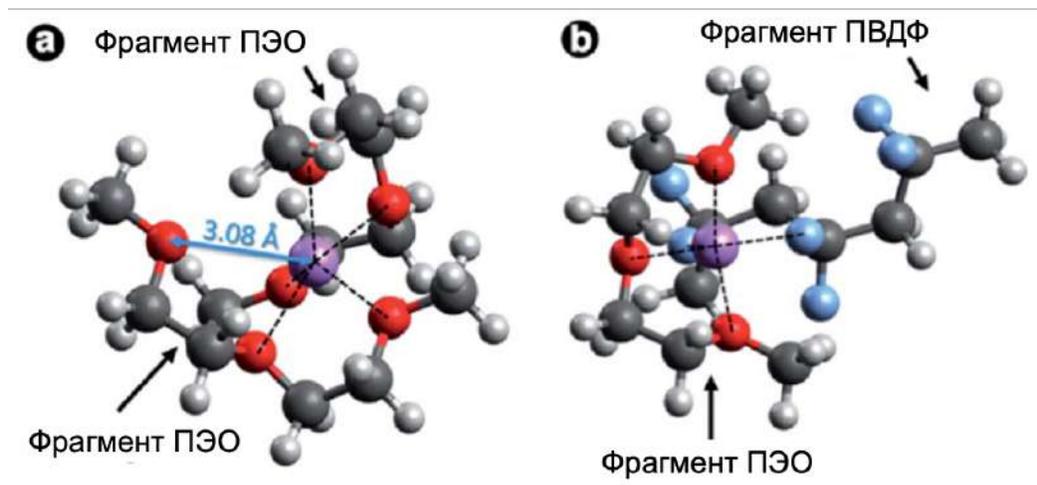


Рис. 4.4. Оптимизированные геометрии комплексов, где Li^+ координирован двумя $\text{H}(\text{EO})_3\text{CH}_3$ цепями (а) и одновременно одной $\text{H}(\text{EO})_3\text{CH}_3$ цепью и одной $\text{H}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_3$ цепью. Черные пунктирные линии обозначают координирующие атомы (на расстоянии в пределах $1,9-2,2$ Å). Кислород показан красным цветом, литий – фиолетовым, фтор – синим, углерод – темно - серым, водород-светло-серым.

Гипотеза о возможном участии цепей ПВДФ в сольватации катионов в смеси ПЭО-ПВДФ была дополнительно проверена и косвенно подтверждена с помощью ИК- спектроскопии (ИК) (рис. 4.5). Помимо характерных для взаимодействий Li^+ -ПЭО колебаний [244], свидетельствующих о комплексообразовании, мы наблюдаем смещение полос на 880 см^{-1} , приписываемое асимметричным валентным колебаниям групп CF_2 в ПВДФ ($\nu_{\text{a}}\text{CF}_2$), в сторону больших длин волн. Замечено также уменьшение интенсивности колебаний связей CH_2 в ПВДФ 1400 см^{-1} с увеличением концентрации LiTFSI . Последние два факта могут быть связаны с наличием связей Li^+ -F, где фтор принадлежит молекуле ПВДФ. Взаимодействие цепей ПВДФ с катионами лития может также ингибировать кристаллизацию комплексов Li -ПЭО при низких соотношениях ЭО:Li, что мы наблюдаем по результатам ДСК и РД.

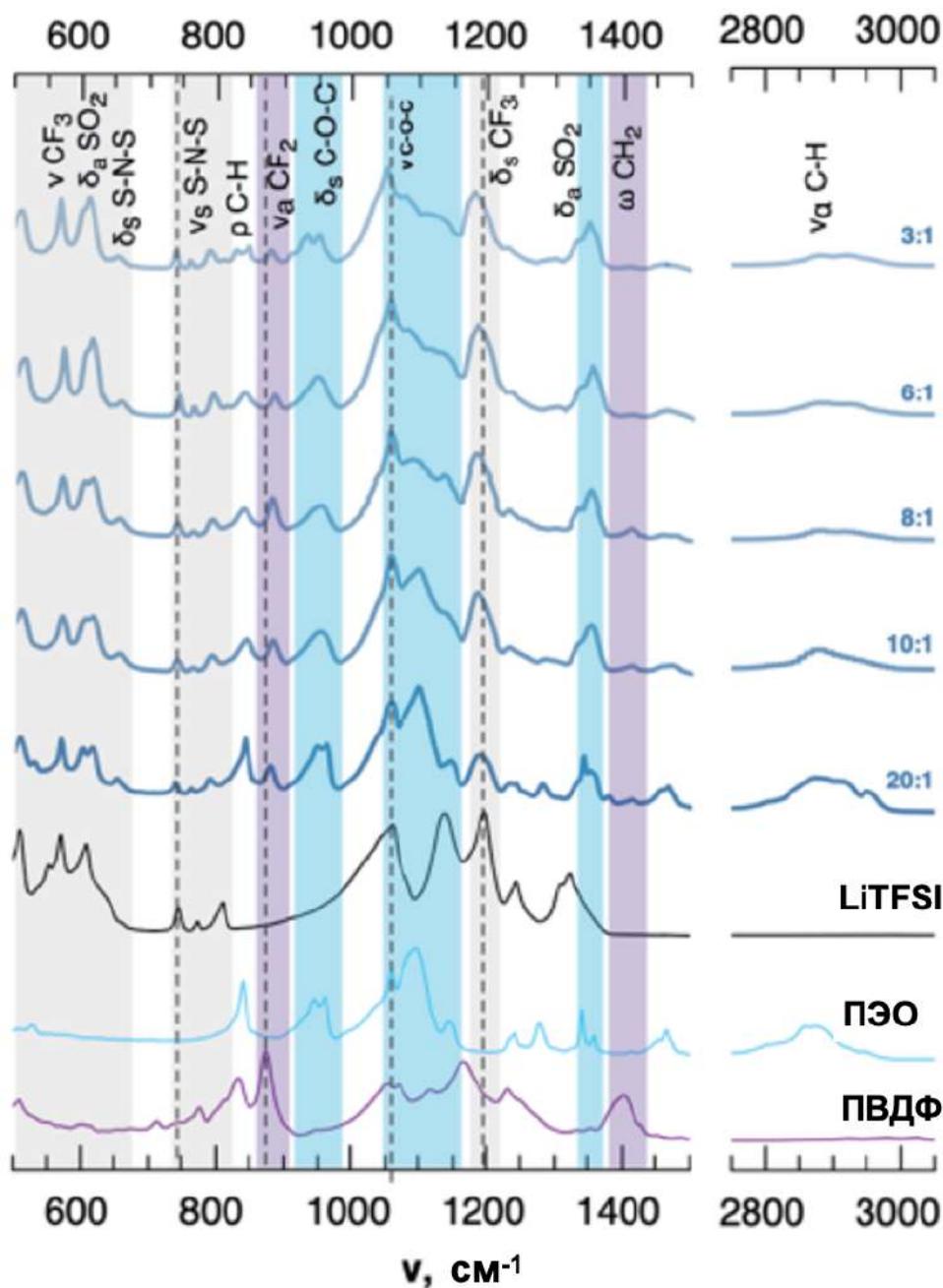


Рис. 4.5. ИК-Фурье спектроскопия пленок ТПЭ с массой 30 мас.% ПВДФ и различным соотношением ЭО:Li. Для справки приведены спектры чистого ПЭО, ПВДФ и кристаллического LiTFSI. Области окрашены для обозначения диапазонов волновых чисел, характерных для колебаний TFSI-анионов (серый), ПЭО (синий) и ПВДФ (фиолетовый)

4.3. Зависимость чисел переноса по катиону лития от содержания соли LiTFSI и полимерной добавки ПВДФ

Хотя ПВДФ, по-видимому, способствует растворению LiTFSI, что мы можем предположить из результатов ТФП и данных ИК, мы должны отметить, что смешивание с ПВДФ не приводит к какому-либо отрицательному влиянию на значения чисел переноса катионов для определенного диапазона составов (рис. 4.6. a,b).

Напротив, мы не видим почти никакого влияния доли ПВДФ, если она ниже 40 мас.% в смеси, на числа переноса t_{Li^+} (рис. 4.6.a). Образцы с оптимальной концентрацией соли и содержанием ПВДФ более 30% характеризуются максимальным числом переноса (4.6.b). Основные причины уменьшения чисел переноса при ЭО:Li = 3:1 предположительно связаны с образованием ионных пар и ионных ассоциатов в ТПЭ с очень высоким содержанием соли.

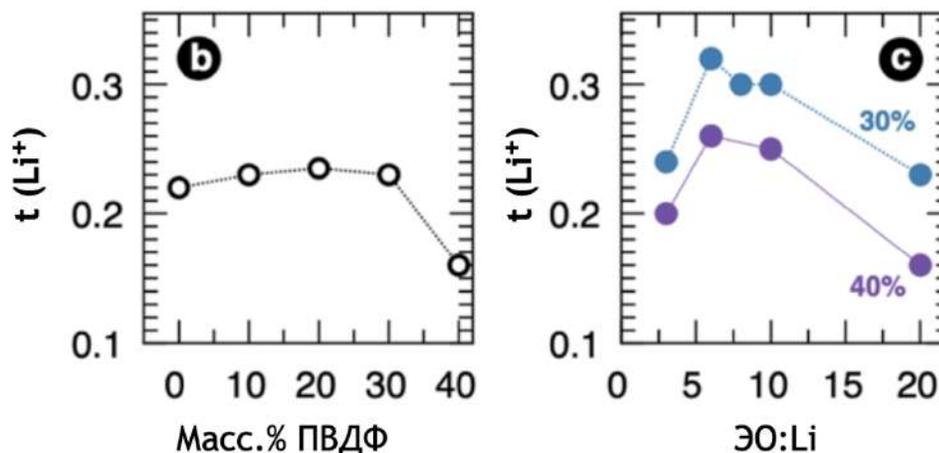


Рис. 4.6. (a) числа переноса катионов лития для образцов с различной долей ПВДФ и соотношением 20:1 ЭО:Li; и (b) для образцов с различным соотношением ЭО:Li и содержанием ПВДФ = 30% масс.

4.4. Контроль наличия микрофазовых расслоений

Изображения, полученные при помощи оптической поляризационной микроскопии для мембран ПЭО-ПВДФ-LiTFSI и ПЭО-LiTFSI (рис.4.7 и 4.8) не только с целью изучения влияния добавления ПВДФ на степень их аморфности, но и на вероятность наличия микрофазовых расслоений. На снимках видно, что чистый ПЭО склонен кристаллизоваться с образованием сферолитов, равномерно распределенных в объеме аморфной фазы (рис.4.7). Кристаллические фазы могут содержать комплексы ПЭО с солью лития в различных пропорциях. При добавлении ПВДФ

начиная с 20% масс. и выше и постоянном содержании соли ЭО:Li = 20:1 наблюдается увеличение размеров сферолитов, изменение их формы и размывание границ. Все это характерно для случаев, когда введение второго полимера затрудняет образование новых зародышей и препятствует кристаллизации.

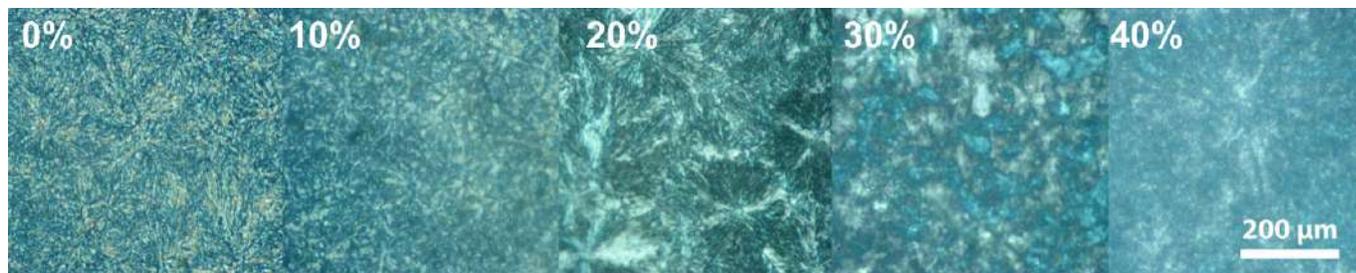


Рис. 4.7. Изображения оптической поляризационной микроскопии пленок ТПЭ ПЭО-ПВДФ-LiTFSI, при ЭО:Li 20: 1, содержание ПВДФ меняется от 0% до 40% масс. слева направо.

В то же время для составов с фиксированным содержанием 30% ПВДФ и повышенной концентрацией соли (ЭО:Li от 3:1 до 10:1) на снимках оптического микроскопа с поляризационным светом можно видеть, что границы полностью отсутствуют и фазового расслоения не происходит – полимерные мембраны аморфны (рис.4.8).

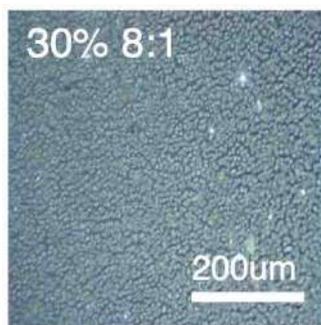


Рис. 4.8. Изображение оптической поляризационной микроскопии пленки ТПЭ ПЭО-ПВДФ-LiTFSI, при ЭО:Li = 8:1 и содержанием ПВДФ = 30% масс.

Глава 5. Образование SEI на границе лития с полимерными электролитами

Как уже сказано ранее, применение твердых полимерных электролитов (SPE) является одним из наиболее перспективных подходов к стабилизации SEI на границе с металлическим литием[12].

В настоящей работе недостаток знаний о реакционной способности лития в контакте с полимерным электролитом, обусловленный затрудненностью доступа для большинства известных инструментальных методик, восполняется при помощи нового подхода. Данный подход предполагает использование модельных систем для изучения реакции полиэтиленоксида с металлическим литием непосредственно в экспериментальной ячейке с помощью методов РФЭС и БТС РСП в совокупности с электрохимическими методами и методами квантово-химического моделирования.

5.1. Исследование эволюция SEI на литиевом электроде в полимерных электролитах типа ПЭО методом импедансной спектроскопии

На первом этапе для отслеживания факта наличия слоя SEI, а также его эволюции на границе литий/полимер как во времени, так и при циклировании были использованы косвенные электрохимические методы: циклическая вольтамперометрия и импедансная спектроскопия.

Результаты электрохимических измерений приведены на рис.5.1., где показана типичная вольтамперограмма первого цикла процессов, сопровождающих осаждение - растворение лития (катодный и анодный пики в районе $-0,1\text{В}$) в полимерном электролите ПЭО-LiTFSI, протекающих на никелевом дисковом электроде при 60°C и развертке потенциалов от -1 до 5В . Полученная вольтамперограмма согласуется с кривыми, полученными в ряде работ [221,245] при осаждении лития в твердых полимерных электролитах типа ПЭО на Ni и Au электродах, а также имеет большое сходство с кривыми, полученными в среде полиэфирных жидких электролитов [216,220].

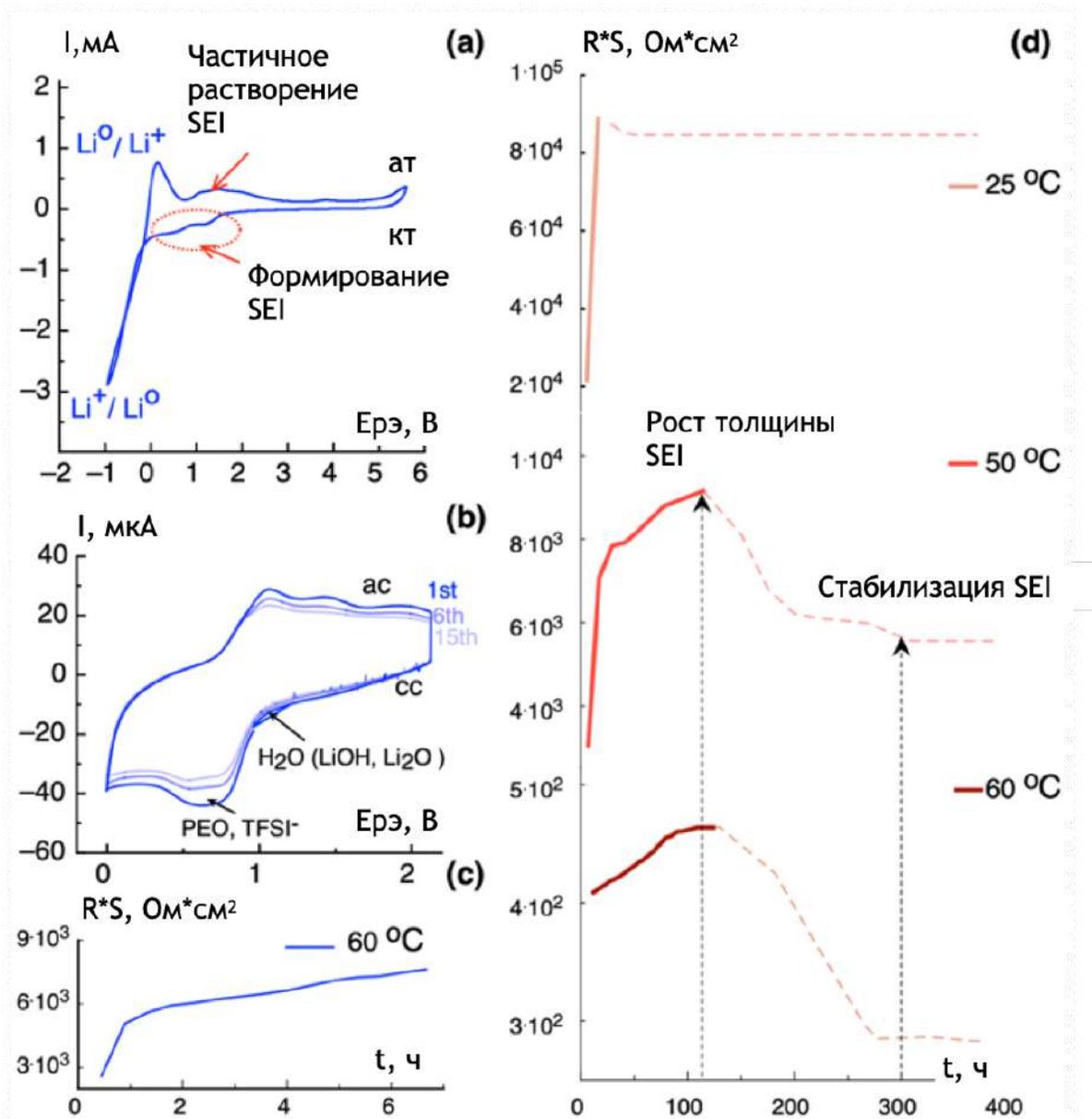


Рис.5.1. (а) ЦВА процессов осаждения-растворения лития на рабочем электроде в ПЭО₂₀LiTFSI ТПЭ в 3ех электродной электрохимической ячейке (ЭЯ): Ni(PE), Li(ВЭ), Li(ЭС), T = 60°C, скорость развертки потенциала $v = 1.25$ мВ/с, поверхности рабочего электрода $S = 4.2\text{см}^2$, (b) Эволюция поверхностного слоя в течение 15 циклов ЦВА в ПЭО₂₀LiTFSI, (c) изменение удельного сопротивления поверхностной пленки в течение 15 циклов ЦВА (по шкале времени времени), (d) изменение удельного сопротивления поверхностной пленки на Li электроде в ПЭО₂₀LiTFSI со временем в 2-электродной симметричной Li/Li ячейке при потенциале разомкнутой цепи и температурах: T = 25°C, T = 50°C T = 60°C.

На рис. 5.1.b показана циклическая вольтамперограмма, полученная на Ni-электроде в ПЭО-LiTFSI электролите в течение 15 циклов в узком диапазоне потенциалов от 2 В до 0 В (отн. Li/Li⁺), относящимся к образованию пассивирующего слоя на рабочем электроде. Необратимые катодные пики, связанные с восстановлением остаточных следов воды и кислорода до LiO_x, LiOH и Li₂O соответственно при 1,7 В и 1,2 В (отн. Li/Li⁺), исчезают уже после первого цикла. В то же время интегральная интенсивности необратимой катодной волны, связанной с миграцией в объем анионов соли в диапазоне 1-0 В (отн. Li/Li⁺) и анодной волны растворения продуктов восстановления ПЭО до ROCOLi [18] и продуктов восстановления анионов соли TFSI⁻ [221] в диапазоне 1-2В (отн. Li/Li⁺) уменьшается при циклировании. Это может быть связано с постепенным замедлением роста пассивирующего слоя, что согласуется с результатами импедансной спектроскопии, выполненной в конце каждого цикла восстановления вблизи 0 В (отн. Li/Li⁺).

На рис.5.1.c показано, как удельное сопротивление пассивирующей пленки на границе раздела ПЭО/Ni изменяется во времени в конце каждого цикла восстановления. В течение первого часа (что соответствует первому циклу) удельное сопротивление интерфейса резко возрастает, затем рост сопротивления значительно замедляется в течение оставшихся 8 часов (14 циклов), и величина сопротивления стремится выйти на плато. Можно предположить, что основная часть пленки формируется за час, а спустя примерно 8 часов образуется стабильный пассивирующий слой толщиной, достаточной для предотвращения дальнейшей реакции полимера с электродом.

Наряду с вышесказанным, эволюцию поверхностного слоя Li/ПЭО-LiTFSI во времени была изучена методом импедансной спектроскопии переменного тока (рис.5.1d) в симметричных ячейках Li/ПЭО₂₀LiTFSI/Li при трех различных температурах T = 25°C, T = 50°C, T = 60°C. Как показано на рис.5.1d при всех температурах на начальном этапе регистрировалось увеличение удельного сопротивления поверхностной пленки R_i, связанное с ее ростом [123]. Процесс идет с замедлением до достижения постоянного значения сопротивления R_i, когда рост пленки прекращается. Можно видеть, что время, необходимое для стабилизации поверхности при комнатной и повышенной температурах, различно. Заметное снижение поверхностного сопротивления наряду с объемным перед стабилизацией поверхностного слоя при всех температурах может быть связано с ползучестью полимера, вызванной давлением, создаваемым внутри ячейки и одновременным воздействием температуры.

5.2. Результаты исследования процессов взаимодействия ПЭО с металлическим литием в модельных экспериментах

Для дальнейшего понимания химических процессов, регулирующих формирование и эволюцию слоя SEI, мы изучили модельную реакцию между пленкой ПЭО и литием, осажденным в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ). РФЭ-спектры поверхности полимера ПЭО до и после напыления лития показаны на рис. 5.2. С 1s спектр поверхности чистого ПЭО содержит два пика С1 и С2, расположенных на 285.7 и 284 эВ соответственно. Первый из них соответствует атому углерода во фрагменте ПЭО $-\text{[CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}]_n-$. Компонента С2 может быть отнесена к незначительным углеродным загрязнениям [246]. Спектры О 1s содержат пик О1 основного компонента при 531.9 эВ, относимого к кислороду в эфирных фрагментах. Соотношение интенсивностей С1/О1 соответствует атомному соотношению С/О = 1.95, близкому к идеальной стехиометрии 2/1 в полиэтиленоксиде. Спектры О 1s, помимо основного, содержат второй пик небольшой интенсивности при 530,6 эВ, который можно отнести к наличию загрязнений. Осаждение лития сопровождается появлением пика С3 при 284,3 эВ, постепенно увеличивающейся при дальнейшей реакции ПЭО с литием по мере увеличения толщины осаждаемого слоя, и компоненты очень малой интенсивности С4 при более высокой энергии связи (это может быть связано с дифференциальной зарядкой образца). Кроме того, можно наблюдать постепенный рост интенсивности пика при 284,3 эВ в спектрах С 1s и О3 пика при 529,9 - 531,2 эВ. Положение последнего пика коррелирует с его площадью, что может указывать на эффект дифференциальной зарядки.

Ожидается, что осаждение лития приводит к появлению углеродной компоненты при более низкой, чем для С-С, энергии связи и компоненты, относящейся к эфирной группе. Вероятное объяснение механизма реакции полимера с литием может быть описано следующим образом: атом лития вызывает разрыв связи С-О с последующим образованием алкоксидной группы и алкильного радикала. Последние могут участвовать в процессе диспропорционирования/рекомбинации, который приводит к образованию полиэтиленовых фрагментов или виниловых групп на конце цепи при обрыве ее роста. Обе новые формы углерода и кислорода появляются в спектрах РФЭС в виде пиков с более низкой энергией связи, чем исходные.

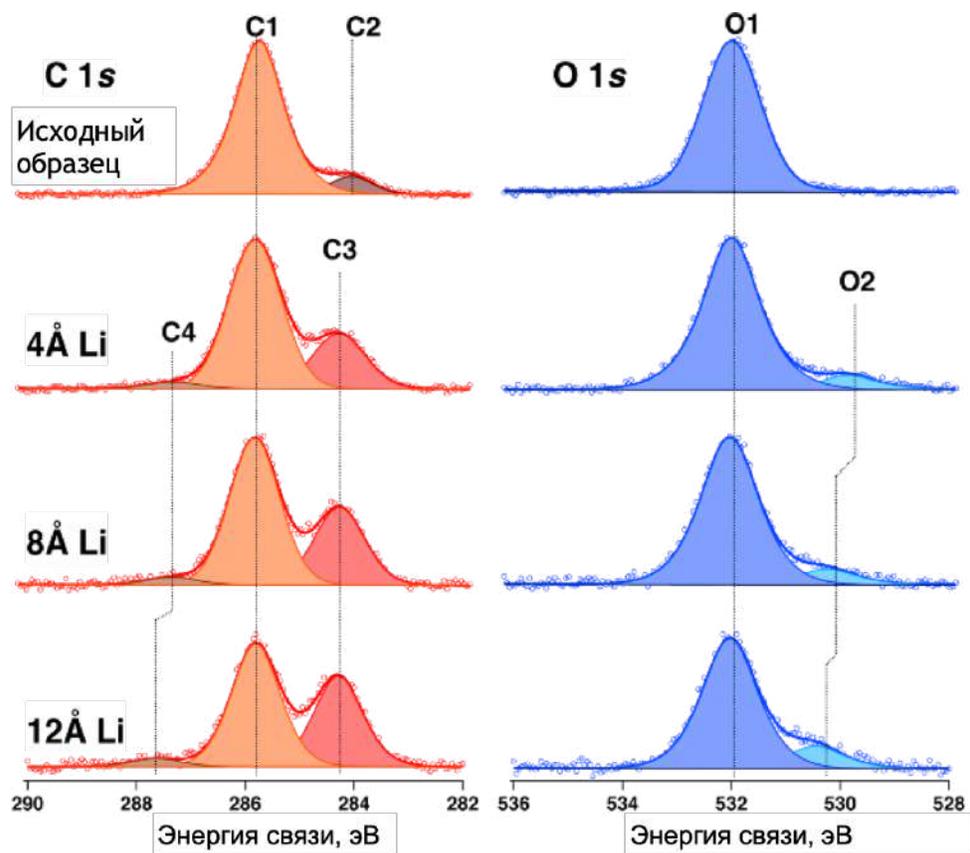


Рис.5.2. Рентгеновские спектры C1s и O1s поверхности ПЭО «до» и «после» осаждения лития.

Результаты РФЭС были независимо подтверждены при помощи спектроскопии рентгеновского поглощения ближней тонкой структуры (БТС РСП) (метод полного электронного выхода (ПЭВ)). На рисунке 5.3 показаны спектры C K-края поглощения для поверхности ПЭО до и после осаждения лития. Результаты интерпретации спектров приведены в Таблице 5.1.

Исходный спектр СК чистого ПЭО (рис.5.3 светло-красного цвета) имеет все характерные особенности, описанные для чистого ПЭО в литературе[247–249]. Как можно видеть, он содержит четыре основных характеристики: две из них при 287,5 эВ и 289,2 эВ имеют ярко выраженную структуру дублета со вторым компонентом при 288 эВ и 290 эВ. Оба пика были отнесены к переходу $C 1s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ /резонанс Ридберга в полиэтилене и фрагментах полиэтиленоксида соответственно. Третий при 294,6 эВ, можно описать как суперпозицию переходов $C 1s \rightarrow \sigma^*_{C-C}$ и $C 1s \rightarrow \sigma^*_{C-O}$, последний пик – шире и лежит в области многофотонного резонанса [247,248]. Обнаружен также дополнительный пик при 290 эВ, обозначаемый как переход $C 1s - \pi^*_{C=O}$ [248], который, вероятно, вызван окислением ОН - концевых групп ПЭО во время подготовки образца (или отделением

водорода от ОН - групп при повреждении пучком синхротронного излучения). Последний переход - $C1s - \pi^*_{C=C}$ при 285 эВ обычно связан с повреждением полимера ПЭО пучком [250]. Область низких энергий ниже 287 эВ меняется от одной области зондирования к другой и не будет рассматриваться далее.

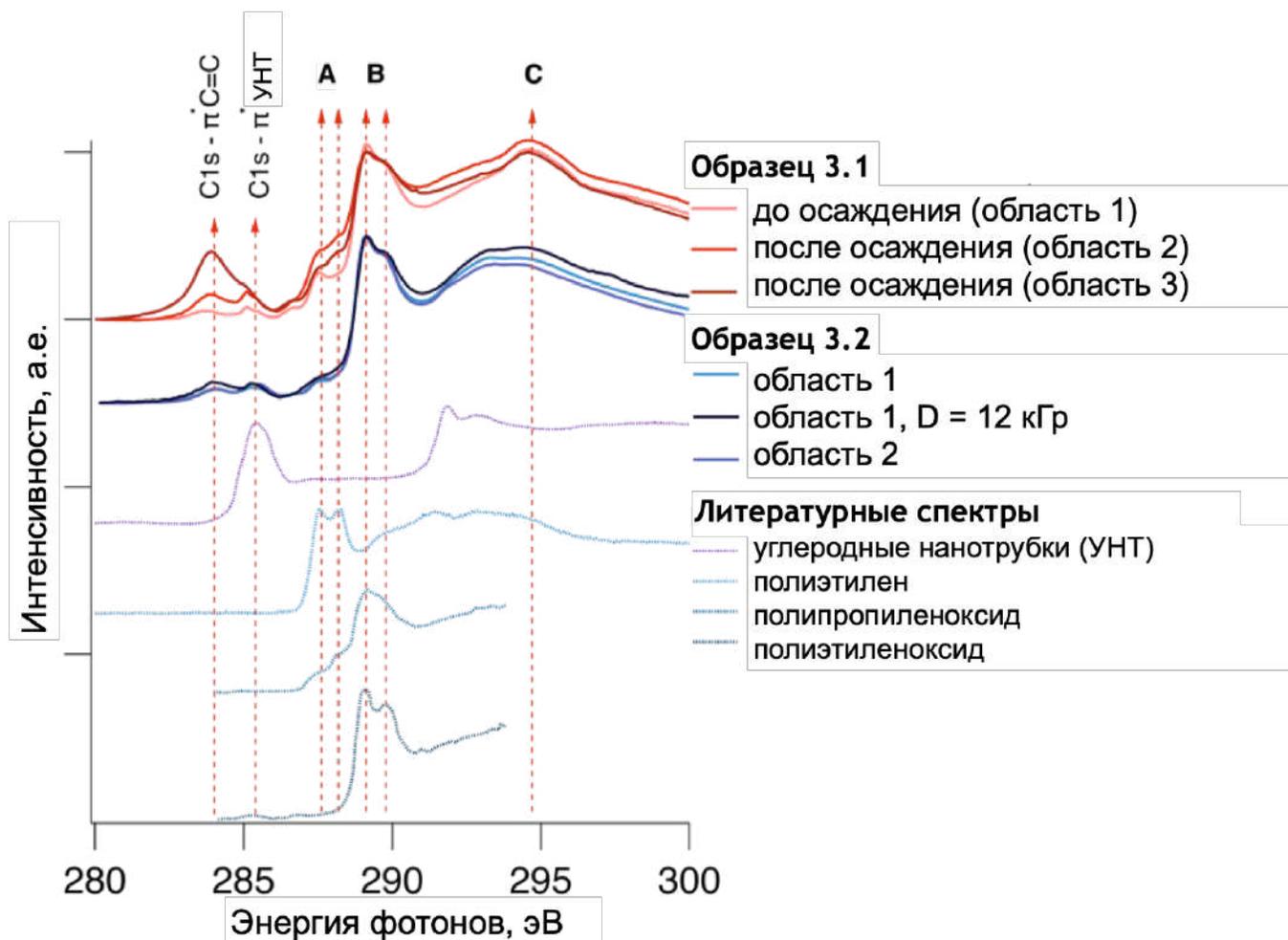


Рис.5.3. Спектры полного электронного выхода К-края С 1s (ПЭВ С К-края) до осаждения монослоя лития методом PVD и после первого и второго осаждения (каждое в течение 10 мин при токе 8А), обозначенные цветом от светлого до темно-красного цвета соответственно. Синим цветом показаны спектры ПЭВ С К-края, полученные в одной и той же области образца ПЭО/УНТ с временным интервалом в несколько минут облучения рентгеновским излучением (соответствующая доза составляет 12 кГр) и в совершенно другой области без осаждения Li. Литературные спектры показаны для сравнения[251].

Существенные различия в спектрах ПЭО до и после осаждения были обнаружены после первого осаждения Li, а именно увеличение интенсивности компоненты при 287,5/288 эВ, что

соответствует $C1s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ /резонансу Ридберга в полиэтиленовом фрагменте. Его интенсивность также возросла после второго этапа осаждения. Предположительно, этот новый компонент может быть связан с переходом $C1s \rightarrow \sigma^*_{C-C}$ с орбитали углерода 2C (см. Таблицу 5.1), включенной в цепочку насыщенных углеродных атомов и не связанной напрямую с атомом кислорода, подобным углероду в структурах полипропилена и полипропиленоксида [247]. Вновь появившийся резонанс смещен на 1,2 В относительно резонанса $C1s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ при 289,2/ 290 эВ от углерода 1C1s , значение близко к сдвигу энергии 1,5 В между двумя уровнями ядра $C1s$ этого соседнего углерода.

Таблица 5.1. Результаты БТС РСП-спектроскопии поверхности ПЭО до и после осаждения лития [251,252] (красным выделены изменения, произошедшие с образцом).

Позиция пика	Идентификация пика	
Энергия фотонов, эВ	ПЭО «до» осаждения Li $-[{}^2CH_2 - {}^1CH_2 - O]_n -$	ПЭО «после» осаждения Li $-[{}^{n+1}CH_2 - {}^nCH_2 - {}^2CH_2 - {}^1CH_2 - O]_n -$
285	$C1s \rightarrow \pi^* C = C$ деградация под пучком	$C1s \rightarrow \pi^* C = C$, вероятно деградация под пучком
287.5/288	$C1s \rightarrow \sigma^*$ (C – H) резонанс Ридберга во фрагменте – $(CH_2 - CH_2)$	$C1s \rightarrow \sigma^*$ (C – H) резонанс Ридберга во фрагменте – $(CH_2 - CH_2)$: рост интенсивности
288	-----	$C1s \rightarrow \sigma^*_{C-C}$ переход от 2C углерода
289.2/290	$C1s \rightarrow \sigma^*$ (C – H) резонанс Ридберга во фрагменте – $(CH_2 - CH_2)$	$C1s \rightarrow \sigma^*$ (C – H) резонанс Ридберга во фрагменте – $(CH_2 - CH_2)$
294.6	$C1s \rightarrow \sigma^*$ (C – C, C – O)	$C1s \rightarrow \sigma^*$ (C – C, C – O)

Кроме того, не было обнаружено различий в спектрах, полученных во процессе накопления спектров до осаждения Li (см. выше). Таким образом, можно сделать вывод, что появление новой компоненты после осаждения Li не связано с повреждением полимерного пучка, а вызвано реакцией взаимодействием лития с ПЭО.

5.3. Моделирование пути реакции Li-ПЭО в рамках теории функционала электронной плотности

Анализируя спектральные данные, можно предположить, что реакция между литием и молекулой ПЭО протекает по радикальному механизму. Процесс инициируется переносом одного электрона (ПОЭ) от атома Li к связи C-O, как схематично представлено на рис. 5.4, этап (1B). Данная начальная стадия характерна для реакций металлического лития с органическими соединениями, особенно со связями C-X (где X - электроотрицательный атом) [253,254]. Мы предполагаем, что реакция начинается с образования атомно-молекулярного комплекса между ПЭО и Li (1A), где последний координируется атомами кислорода. Затем этот комплекс подвергается расщеплению с получением алкоксидных и алкилрадикальных фрагментов (1B). Следует отметить, что литий обычно не вызывает расщепления связей C-O в молекулах эфира. Чтобы подтвердить такую возможность, о чем косвенно свидетельствует ряд источников [26,216,255], мы выполнили расчеты *ab-initio* ТФП, как описано ниже. Фрагмент алкоксида, образованный на стадии (1B), затем может участвовать во втором одноэлектронном переносе с образованием оксида лития (1C), хорошо видимого в РФЭ- спектре в качестве компонента O2.

На второй стадии метоксирадикал $R_2-O-CH_2-CH_2\cdot$ рекомбинирует с другим радикалом $R^3-O-CH_2-CH_2$ (3). Реакция сопровождается переносом электронов, расщеплением новой R-O- эфирной связи (4) и дальнейшим удлинением полиэтиленовой цепи в результате новой радикальной рекомбинации (5).

Превращения алкильного радикала включают реакции рекомбинации и удлинения цепи (2A, 2B, 2C), а также прекращения роста за счет обрыва цепи (3A, 3B, 3C). Следует отметить, что образование радикалов вряд ли можно наблюдать экспериментальными методами *ex situ*, применяемыми в данном исследовании, поскольку эти частицы являются промежуточными продуктами с гораздо меньшим временем жизни, чем экспериментальное разрешение по времени. Алкильный радикал с неспаренным электроном на краевом атоме углерода имеет избыток энергии и, таким образом, может претерпевать несколько возможных превращений: (i) диспропорционирование (2A), приводящее к образованию цепи ПЭО с краевой группой винилового эфира, которая может вносить вклад в компонент C3 в РФЭС (как описано выше) и особенность около 284 эВ в спектрах БТС РСП, (ii) изомеризацию с образованием радикального центра у вторичного атома углерода (2B), (iii) процесс рекомбинации между всеми радикалами (3A, 3B, 3C) и обрыв цепи, приводящие к образованию блоков с углеродными связями C-C в sp^3 гибридизации,

которые разделяют две цепи ПЭО и проявляются как признак А в спектрах БТС РСП и компонент С3 в РФЭС, соответственно. Фрагменты алкоксида, а также продукты, образующиеся на стадиях 2А, 3А, 3В, 3С, включают связи С-О, для которых энергия связи с уровнем 1s не может быть отделена от энергии связи исходного ПЭО[252]. Следует подчеркнуть, что фактический механизм включает реакцию цепного переноса (2С), что значительно усложняет весь процесс из-за высокой изменчивости радикальных структур.

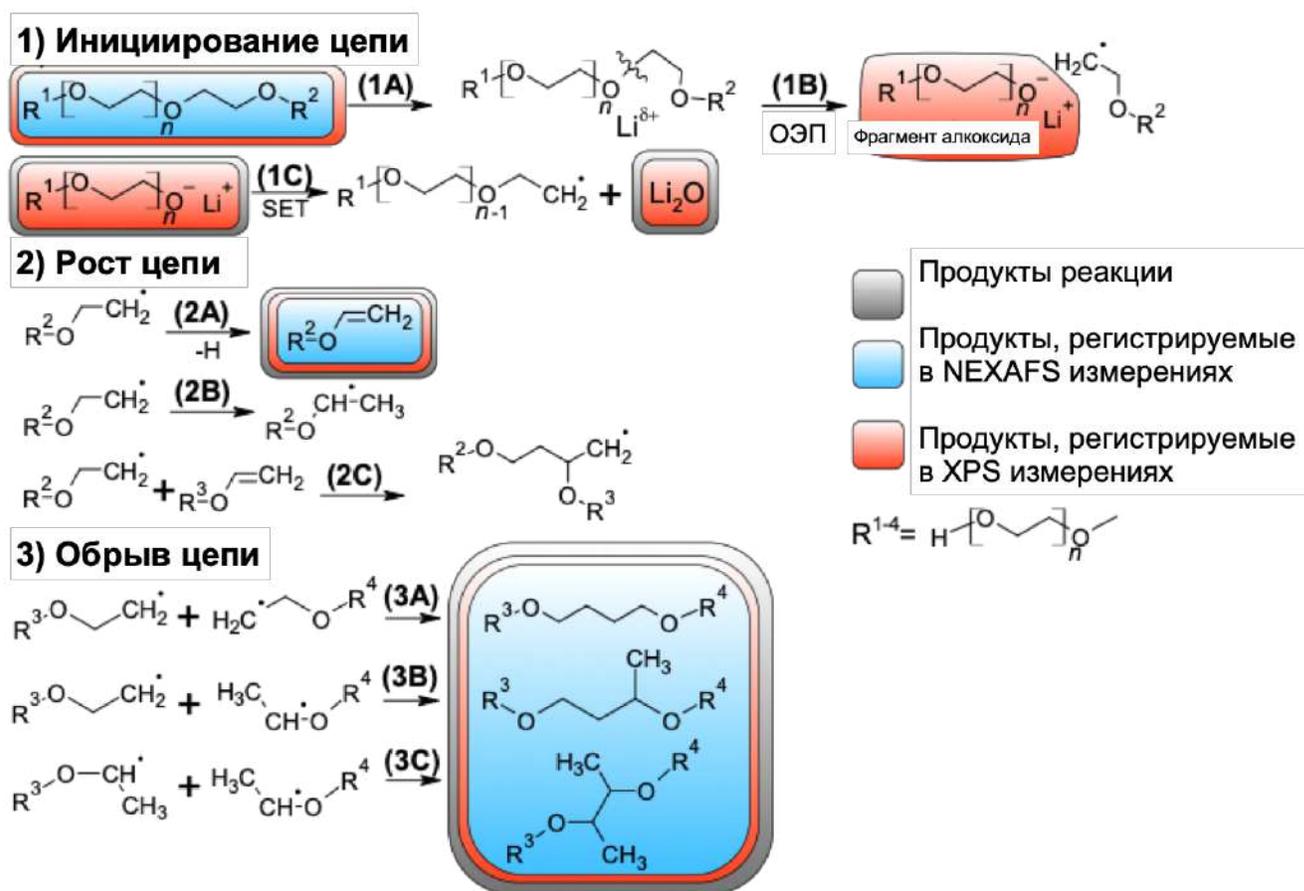


Рис.5.4. Схема реакции восстановления полимера ПЭО металлическим литием

Общеизвестно, что литий не вступает в реакцию с эфирами, поэтому возникает вопрос о том, верно ли это также для ПЭО. Для проверки термодинамической возможности протекания этого процесса, был смоделирован путь реакции в рамках теории функционала электронной плотности (рис.5.5). Рассматривался процесс восстановительного расщепления одиночной молекулы ПЭО, содержащей n мономерных сегментов, $(-C_2H_5O-)_n$, оканчивающихся гидроксильными группами. Было обнаружено, что реакционный путь протекает через образование структуры с фрагментом, структурно подобным краун-эфиру, в которой атом Li координирован четырьмя атомами кислорода.

Каждый из трех алкильных фрагментов между атомами кислорода может иметь заслонённую или заторможенную конформацию, причем последняя является энергетически выгодной. Связи между атомами кислорода, оканчивающими фрагмент $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ в заторможенной конформации, и атомом лития короче, чем в случае заслонённой конформации. Разрыв связи CH_2-O сопровождается поворотом торсионного угла фрагмента $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ из заторможенной конформации в заслонённую. После разрыва связи $\text{C}-\text{O}$ атом лития координируется четырьмя атомами кислорода, которые расположены по углам искаженного тетраэдра с одной более короткой связью $\text{Li}-\text{O}$ (1,75-1,8 Å), соответствующей алкоксидной группе, и тремя более длинными связями (2,0-2,1 Å) (рис. 5.5.a).

Для изучения влияния эффекта конечного размера молекулы в модели было исследовано влияние длины цепи (n) на свободные энергии Гиббса элементарных реакций. В случае $n = 3$ и 4 свободные энергии стадий образования фрагмента краун-эфира и разрыва связи $\text{C}-\text{O}$ зависят от количества мономеров, в то время как для более длинных молекул ($n > 4$) зависимость отсутствует (рис. 5.5.b). Этот эффект можно объяснить следующим образом: в коротких молекулах атом лития координирован четырьмя атомами кислорода, часть из которых относится к эфирному типу, а другие - к алкоксидным группам с краев цепи. Для молекул с 5 и более цепочками все атомы кислорода в координационной сфере лития относятся к эфирному типу, поэтому дальнейшее увеличение длины цепочки не приводит к изменению химической природы окружения атома лития. Таким образом, модельные молекулы с 5 и более мономерами являются хорошим приближением реальной полимерной цепочки квазибесконечной длины. Случай с четырьмя фрагментами $-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ может наблюдаться на краях квазибесконечной цепочки, поскольку там атом Li координируется одним атомом кислорода алкокси-типа и тремя атомами кислорода эфирного типа, как это действительно наблюдается в модели.

Путь реакции проиллюстрирован на рисунке 5.5.c Нулевая энергия соответствует системе с изолированным атомом лития и молекулой ПЭО. Оба элементарных шага (А и В) протекают с отрицательным изменением свободной энергии, что делает весь процесс термодинамически выгодным. Наибольший тепловой эффект наблюдается при наличии в цепи 5 и более мономеров. Также был рассчитан путь по отношению к объемному литию ($\text{Li}_{(s)}$ на рис. 5.5.c). Это приводит к увеличению энергии структур 2 и 3 (рис.5.5.a) на величину энергии когезии лития (= 38 ккал / моль). В этом случае восстановительное расщепление возможно только для молекул с 5 и более мономерами, поскольку для остальных свободная энергия продуктов (3) превышает исходные реагенты (1).

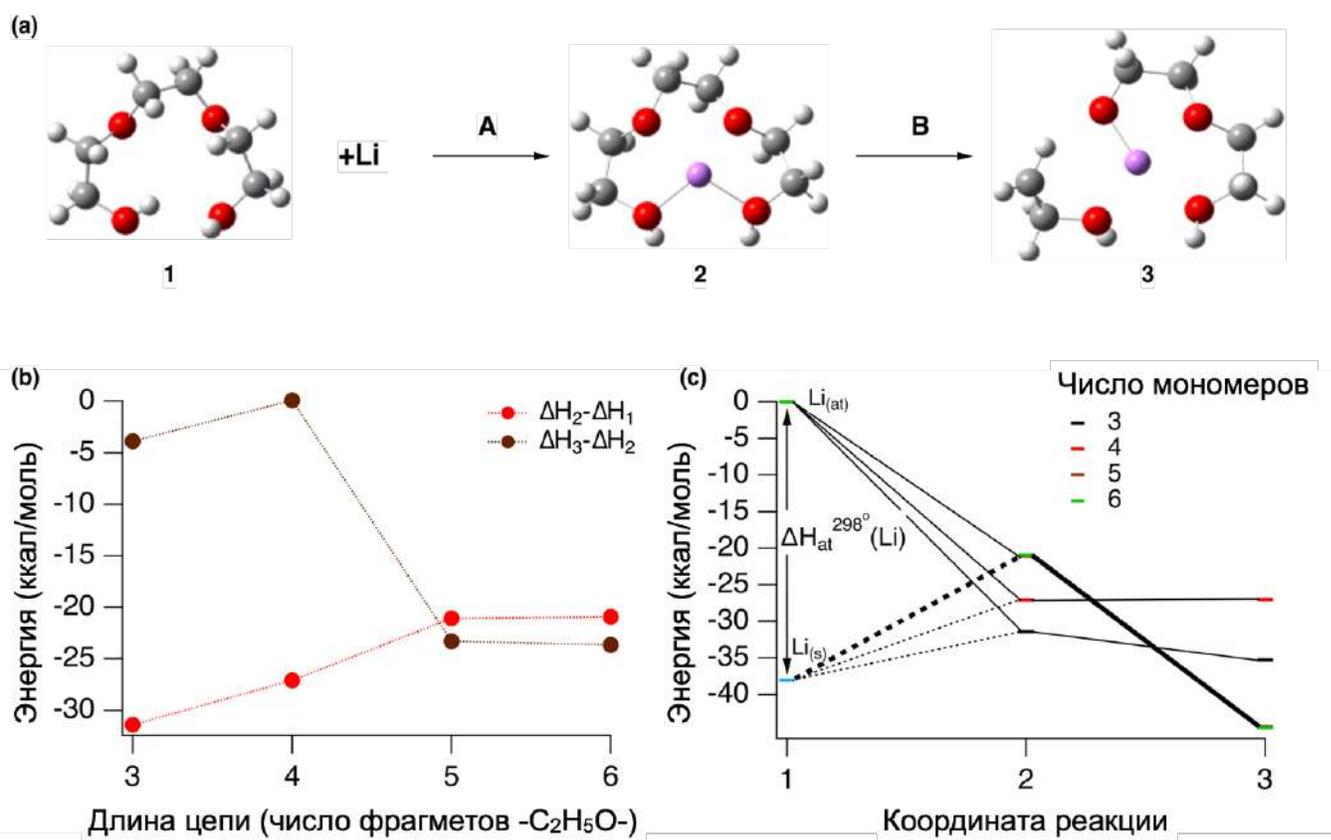


Рис.5.5. а) Схема реакции для цепи с 3 мономерами. б) Зависимость изменения энергии самосогласованного поля 1-го и 2-го этапов от длины цепи. в) Энергетический ландшафт вдоль пути реакции.

6. Заключение

В работе были изучены свойства SEI в растворах электролитов LiTFSI/ПК с различной концентрацией соли. Также проверено влияние SEI в концентрированных электролитах на возможность формирования гладких осадков.

При помощи метода импедансной спектроскопии в симметричных литиевых ячейках показано, что SEI, образующийся в концентрированных электролитах, имеет большую удельную проводимость по сравнению с SEI в стандартных растворах, что может происходить из-за уменьшения толщины слоя и изменения химического состава. Также показано, что в концентрированных электролитах SEI стабилизирует поверхность и предотвращает дальнейшую реакцию лития с электролитом в течение по крайней мере нескольких суток без наложения потенциала.

Результаты определения коэффициентов активности ионов лития γ_{Li^+} показали, что в области малых концентраций 0.1 М LiTFSI/ПК (0.08 моль/кг) γ_{Li^+} близок к единице, а ионная сила стремится к нулю, что соответствует поведению идеальных растворов, в котором практически отсутствуют электростатические взаимодействия. В области от 1 до 2 М (от 0.83 до 1.67 моль/кг ПК) график проходит через минимум, где γ_{Li^+} стремится к нулю, ионная сила начинает расти и в растворе возникают электростатические взаимодействия. При дальнейшем увеличении концентрации (>2 М) начинается экспоненциальный рост γ_{Li^+} , что говорит о связывании большей части молекул растворителя в результате сольватации и увеличении кажущейся концентрации ионов. Участие молекул растворителя в сольватации будет повышать их устойчивость к восстановлению и смещать состав SEI в сторону преобладания продуктов восстановления соли LiTFSI.

Результаты ЦВА осаждения лития на никелевом электроде в 3-х электродных ячейках показали, что на первом цикле в электролитах с концентрацией соли выше 4 М токи пиков восстановления электролита и осаждения лития ниже, чем в 1 М и 2 М электролитах, следовательно, толщина образующихся слоев SEI и лития меньше, что согласуется с результатами импедансной спектроскопии. При этом в электролитах с концентрацией от 4 М LiTFSI/ПК и выше кулоновская эффективность остается постоянной на протяжении 10 циклов ЦВА и резко снижается с понижением концентрации соли. Однако, максимально достижимая КЭ все еще низка (70-80%). При этом, как следует из наклона кривых ЦВА и измерений импеданса, ионная проводимость электролита уменьшается с увеличением концентрации, что должно негативно сказываться на

производительности ячейки. Кроме того, было обнаружено расширение окна электрохимической стабильности пропорционально концентрации соли, а также смещение окислительно-восстановительного потенциала лития в область более положительных потенциалов.

Для проверки гипотезы эффективности применения высококонцентрированных электролитов для получения гладких литиевых осадков был использован метод гальваностатического циклирования симметричных литиевых ячеек при разных плотностях тока. Результаты экспериментов демонстрируют существенное повышение однородности литиевых осадков в электролитах с концентрацией не менее 4 М LiTFSI/ПК лишь при низких плотностях тока 0.1 мА/см² в течение первых 80 циклов, в то время как уже при 0.5 мА/см² данный эффект нивелируется. Наблюдаемое ограничение может быть связано с недостаточно высокой проводимостью SEI в концентрированных электролитах, что при высоких плотностях приводит к неравномерному распределению ионов на границах раздела.

При помощи рефлектометрии тепловых нейтронов впервые продемонстрирована возможность мониторинга формирования SEI и электроосаждения лития в карбонатных электролитах с различной концентрацией соли. В первую очередь, удалось повысить чувствительность метода зеркальной нейтронной рефлектометрии к образованию обогащенных литием слоев на металлических анодных поверхностях в контакте с литий-ионными электролитами за счет замены протонированного растворителя (h-ПК) на дейтерированный (d-ПК) в электролите 0.1 М LiClO₄/ПК. Проведен сравнительный анализ кривых НР для границ раздела лития с электролитами на основе h-ПК и d-ПК и дана оценка пористости слоя SEI: в пределах 15-25 об.% в зависимости от условий формирования слоя.

Показано, что НР позволяет определить изменение толщины, шероховатости и среднего SLD осажденного слоя толщиной до нескольких нанометров (чего не позволяют традиционно применяемые *in situ* методики). Так, с помощью анализа НР прослежена эволюция обогащенных литием слоев на границе меди с дейтерированными электролитами: с низкой (0.1 М LiClO₄/ПК) и высокой (5 М LiTFSI/ПК) концентрацией соли. По данным НР, SEI в концентрированном электролите имеет похожую толщину ~ 5 нм, что и в разбавленном растворе, и в два раза меньшую шероховатость ~ 2 нм. В разбавленном электролите литий осаждается неоднородно, шероховатость осадка возрастает по мере формирования каждого последующего слоя. В то время как в электролите с высокой концентрацией соли удается получить гладкие слои, шероховатость и толщина которых близка к исходному SEI и меняется незначительно по мере поэтапного осаждения лития.

Плотность длины рассеяния поверхностных слоев в 0.1 М LiClO₄/ПК электролите имеет среднее значение между SLD металлического лития и электролита, что объясняется наличием в составе как литийсодержащих компонентов, так и продуктов восстановления электролита. В 5 М LiTFSI/ПК электролите значение SLD стремится к SLD электролита, следовательно, в его составе преобладают продукты восстановления электролита, а именно – анионы соли. Это объясняет низкую скорость изменения толщины слоя литиевого осадка по сравнению с 0.1 М LiClO₄/ПК электролитом при одинаковом заряде, пропущенном через электрод.

Разработанная методика исследования интерфейсов жидких электролитов с металлическим литием при помощи *in situ* НР может быть полезна при разработке как новых жидких, так и полимерных электролитов на основе d-ПЭО. Метод *in situ* НР может помочь решить проблему мониторинга неравномерного контакта и образования пустот на границе полимера с литием как сразу после сборки, так и при циклировании ячейки. Все это позволит контролировать качество новых разрабатываемых материалов и быстрее добиться прогресса в этой области.

В ходе работы были изготовлены литий-проводящие механически стабильные мембраны на основе смеси ПЭО-ПВДФ и соли LiTFSI (LiN(CF₃SO₂)₂). Показано, что добавление ПВДФ позволяет получать легко отделяемые от подложки пленки композитов в пределах области аморфного состояния LiTFSI-ПЭО, что обеспечивает высокую ионную проводимость.

Показано, что подбор оптимального содержания ПВДФ в составе композита позволяет получать пленки с приемлемым модулем упругости и достаточно высокой ионной проводимостью около 0,3 мСм/см при 60°C и около 0,1 мСм/см при комнатной температуре. Комбинируя методы ИК-спектроскопии и ДСК-измерения, мы показали, что заметная фракция ПВДФ остается кристаллической и усиливает механические свойства материала, а также дополнительно способствует диссоциации и равномерному объемному распределению LiTFSI. Квантово-химические расчеты в рамках теории функционала электронной плотности показали, что величина энергии комплексообразования Li⁺-ПЭО-ПВДФ почти так же высока, как и у комплексов Li-ПЭО, поэтому способность к диссоциации солей может быть сохранена, несмотря на введение значительного количества ПВДФ (до 30%масс.), необходимого для поддержания механического каркаса. Более того, на основании данных ИК и ТФП расчетов, можно предположить, что ПВДФ участвует в координации ионов лития атомами фтора и способствует диссоциации LiTFSI, что позволяет достичь разумных значений проводимости.

Для исследования слоя на границе Li/ПЭО был использован метод циклической вольтамперометрии, в ходе которой литий осаждали на никелевом рабочем электроде в ПЭО-LiTFSI электролите. На кривых ЦВА в дополнение к пикам осаждения/растворения лития наблюдалась дополнительная необратимая катодная волна между 2В – 0В. Эта особенность была отнесена к образованию SEI в результате восстановления ПЭО. Методом импедансной спектроскопии было подтверждено, что образование SEI приводит к значительному увеличению сопротивления в ячейке за счет интенсивного роста пассивирующего слоя.

Дальнейшее представление о химических реакциях, регулирующих образование пассивирующего слоя SEI, было получено путем изучения методами РФЭС и БТС РСП-спектроскопии модельной системы – границы раздела монослоя лития (нанесенного методом PVD в условиях СВВ) с поверхностью ПЭО. Из спектральных наблюдений мы заключаем, что реакция между литием и ПЭО сопровождается расщеплением связей С-О и образованием фрагментов алкоксида лития и алкильных радикалов с последующей рекомбинацией последних и образованием резистивных фрагментов полиэтилена.

Моделирование пути реакции Li-ПЭО с помощью ТФП продемонстрировало, что восстановительное расщепление ПЭО протекает с отрицательным изменением свободной энергии, что делает весь процесс термодинамически благоприятным для молекул, состоящих из 5 или более звеньев окиси этилена. Следовательно, длина цепи ПЭО сказывается на его реакционной способности, принимая во внимание хорошо известный факт, что простые эфиры, такие как краун-эфир, не вступают в реакцию с литием через разрыв связи С-О. Этот эффект был проигнорирован в предыдущем первоначальном моделировании взаимодействия ПЭО с литием, которое выполнялось только с периодическими граничными условиями[256].

7. Выводы

1. Исследование реакционной способности лития методом импедансной спектроскопии показало, что использование электролитов с повышенной концентрацией соли от 4М LiTFSI (3.33 моль/кг) в ПК приводит к образованию слоя SEI с меньшим удельным сопротивлением; такой слой стабилизирует поверхность, предотвращая дальнейшую реакцию лития с электролитом. При этом ионная проводимость электролита падает с увеличением концентрации, поэтому оптимальная концентрация соли находится в диапазоне от 4М до 5М (от 3.33 до 4.17 моль/кг). Показано, что

повышение концентрации электролита приводит к расширению окна электрохимической стабильности электролита из-за уменьшения содержания молекул растворителя в электролите.

2. Продемонстрирована возможность мониторинга формирования SEI и электроосаждения лития в жидких карбонатных электролитах при помощи рефлектометрии тепловых нейтронов. Благодаря повышению чувствительности за счет замены протонированного растворителя (h-ПК) на дейтерированный (d-ПК), удалось определить изменение толщины, шероховатости и среднего SLD (дающего косвенную информацию о составе) осажденных слоев толщиной до нескольких нанометров, чего не позволяют традиционно применяемые *in situ* методики. При помощи НР показано, что в электролите с высокой концентрацией соли 5М (4.17 моль/кг) в сравнении с разбавленным 0.1М (0.08 моль/кг) образуется более тонкий SEI, а в дальнейшем при осаждении лития удастся получить более гладкие слои, шероховатость которых меняется незначительно по мере увеличения толщины слоя.

3. В результате оптимизации состава удалось получить новые ТПЭ на основе ПЭОхLiTFSI *m%ПВДФ с высокой (среди других ТПЭ) проводимостью 0,1 мСм/см при 25°C за счет добавки ПВДФ и увеличения доли соли в общей смеси. Показано, что добавление ПВДФ к смеси LiTFSI/ПЭО позволяет получать механически стабильные свободно стоящие (т.е. без подложки) пленки ТПЭ в широком диапазоне весовых фракций ЭО:Li и ПВДФ. Модификация состава при помощи ПВДФ не только позволяет улучшать механические свойства ТПЭ при комнатной и более высоких температурах, но и не препятствует диссоциации соли LiTFSI. По данным ИК-Фурье спектроскопии и расчетов ТФП установлено, что ПВДФ участвует в координации ионов Li⁺ атомами фтора и способствует диссоциации LiTFSI, что позволяет достичь достаточных значений проводимости около 0,3 мСм/см при 60°C. Как подтверждают рентгенограммы и результаты DSC, пленки с 30 мас.% ПВДФ и ЭО:Li 6:1 (ПЭО₆LiTFSI*30%ПВДФ) остаются в аморфном состоянии при охлаждении даже до комнатной температуры, а проводимость – относительно высокой (0,1 мСм/см) для ТПЭ при данной температуре.

4. По результатам исследований границы ПЭО-LiTFSI/Li и анализа обобщенных данных электрохимических измерений, *in situ* РФЭС и РСП показано формирование пассивирующего слоя на литии при контакте с полимерным электролитом ПЭО₂₀LiTFSI и предложен механизм реакции ПЭО с литием, которая протекает с разрывом связи С-О в молекуле полимера и образованием фрагментов алкоксида RO₂Li и оксида лития Li₂O, а также алкильных радикалов с последующей рекомбинацией последних и образованием резистивных фрагментов полиэтилена. Результаты

расчетов по методу ТФП подтвердили, что процесс восстановительного расщепления ПЭО литием является термодинамически благоприятным для молекул, состоящих из 5 или более звеньев окиси этилена.

8. Список литературы

1. Goodenough J.B., Kim Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries // *Chem Mater*. 2010. Vol. 22, № 3. P. 587–603.
2. Peled E., Golodnitsky D., Penciner J. Handbook of Battery Materials // *The Anode/Electrolyte Interface* / ed. Besenhard J.O., (VCH) V.C. 1999. P. 419–456.
3. Xu W. et al. Lithium metal anodes for rechargeable batteries // *Energ Environ Sci*. 2013. Vol. 7, № 2. P. 513–537.
4. Peled E. Film forming reaction at the lithium/electrolyte interface. // *Journal of Power Sources*. 1983. № 9. P. 253–266.
5. Aurbach D. Identification of Surface Films Formed on Lithium in Dimethoxyethane and Tetrahydrofuran Solutions // *J Electrochem Soc*. 1988. Vol. 135, № 8. P. 1863.
6. Aurbach D. Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries // *J Power Sources*. 2000. Vol. 89, № 2. P. 206–218.
7. Liu W., Liu P., Mitlin D. Review of Emerging Concepts in SEI Analysis and Artificial SEI Membranes for Lithium, Sodium, and Potassium Metal Battery Anodes // *Adv Energy Mater*. 2020. Vol. 10, № 43. P. 2002297.
8. Peled E., Menkin S. Review—SEI: Past, Present and Future // *J Electrochem Soc*. 2017. Vol. 164, № 7. P. A1703–A1719.
9. Suo L. et al. A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries // *Nat Commun*. 2013. Vol. 4, № 1. P. 1481.
10. Yu X., Manthiram A. Electrode–electrolyte interfaces in lithium-based batteries // *Energ Environ Sci*. 2018. Vol. 11, № 3. P. 527–543.
11. Wang A. et al. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries // *Npj Comput Mater*. 2018. Vol. 4, № 1. P. 15.
12. Long L. et al. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries // *J Mater Chem A*. 2016. Vol. 4, № 26. P. 10038–10069.
13. Ngai K.S. et al. A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications // *Ionics*. 2016. Vol. 22, № 8. P. 1259–1279.
14. Cheng X. et al. A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode // *Adv Sci*. 2016. Vol. 3, № 3. P. 1500213.

15. Bieker G., Winter M., Bieker P. Electrochemical in situ investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode // *Phys Chem Chem Phys*. 2015. Vol. 17, № 14. P. 8670–8679.
16. Cheng X. et al. A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode // *Adv Sci*. 2016. Vol. 3, № 3. P. 1500213.
17. Peled E. et al. The sei model—application to lithium-polymer electrolyte batteries // *Electrochim Acta*. 1995. Vol. 40, № 13–14. P. 2197–2204.
18. Cheng X.-B. et al. Recent Advances in Energy Chemistry between Solid-State Electrolyte and Safe Lithium-Metal Anodes // *Chem*. 2019. Vol. 5, № Nat. Energy 3 2018. P. 74–96.
19. Varzi A. et al. Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries // *J Mater Chem A*. 2016. Vol. 4, № 44. P. 17251–17259.
20. Appetecchi G.B., Scaccia S., Passerini S. Investigation on the Stability of the Lithium-Polymer Electrolyte Interface // *J Electrochem Soc*. 2000. Vol. 147, № 12. P. 4448.
21. Linden D., Reddy T.B. Handbook of Battery Materials // *Rechargeable Lithium Batteries* / ed. D. L., B. T. 2002. P. 1410–1510.
22. Tarascon J.-M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // *Nature*. 2001. Vol. 414, № 6861. P. 359–367.
23. Lin D., Liu Y., Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries // *Nat Nanotechnol*. 2017. Vol. 12, № 3. P. 194–206.
24. Peled E., Golodnitsky D., Ardel G. Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes // *J Electrochem Soc*. 1997. Vol. 144, № 8. P. L208-L210-L208-L210.
25. P.G.Bruce and F.Krok. Characterisation of the electrode/electrolyte interfaces in cells of the type Li/PEOLiCF₃SO₃/V₆O₁₃ by ac impedance methods // *Solid State Iomcs*. 1989. Vol. 36, № 3–4. P. 171–174.
26. Xu C. et al. Interface layer formation in solid polymer electrolyte lithium batteries: an XPS study // *J Mater Chem A*. 2014. Vol. 2, № 20. P. 7256–7264.
27. Wood S.M. et al. Predicting Calendar Aging in Lithium Metal Secondary Batteries: The Impacts of Solid Electrolyte Interphase Composition and Stability // *Adv Energy Mater*. 2018. Vol. 8, № 26. P. 1801427.
28. Wu X. et al. Electrolyte for Lithium Protection: From Liquid to Solid // *Green Energy Environ*. 2019. Vol. 4, № 4. P. 360–374.
29. Li M. et al. New Concepts in Electrolytes // *Chem Rev*. 2020. Vol. 120, № 14. P. 6783–6819.

30. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // *Chem Rev.* 2004. Vol. 104, № 10. P. 4303–4418.
31. Ue M., Uosaki K. Recent progress in liquid electrolytes for lithium metal batteries // *Curr Opin Electrochem.* 2019. Vol. 17. P. 106–113.
32. Li Q. et al. Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond // *Green Energy Environ.* 2016. Vol. 1, № 1. P. 18–42.
33. Montanino M., Passerini S., Appetecchi G.B. Rechargeable Lithium Batteries // *Part One Mater Charact.* 2015. P. 73–116.
34. Li Y. et al. The effects of lithium salt and solvent on lithium metal anode performance // *Solid State Ionics.* 2018. Vol. 324. P. 144–149.
35. Qian J. et al. High rate and stable cycling of lithium metal anode // *Nat Commun.* 2015. Vol. 6, № 1. P. 6362.
36. Luo D. et al. Electrolyte Design for Lithium Metal Anode-Based Batteries Toward Extreme Temperature Application // *Adv Sci.* 2021. Vol. 8, № 18. P. 2101051.
37. Yang X.-G. et al. Asymmetric Temperature Modulation for Extreme Fast Charging of Lithium-Ion Batteries // *Joule.* 2019. Vol. 3, № 12. P. 3002–3019.
38. Palacín M.R., Guibert A. de. Why do batteries fail? // *Science.* 2016. Vol. 351, № 6273. P. 1253292.
39. Guéguen A. et al. Decomposition of LiPF₆ in High Energy Lithium-Ion Batteries Studied with Online Electrochemical Mass Spectrometry // *J Electrochem Soc.* 2016. Vol. 163, № 6. P. A1095–A1100.
40. Liao Z. et al. A survey of methods for monitoring and detecting thermal runaway of lithium-ion batteries // *J Power Sources.* 2019. Vol. 436. P. 226879.
41. Tran M.-K. et al. A Review of Lithium-Ion Battery Thermal Runaway Modeling and Diagnosis Approaches // *Process.* 2022. Vol. 10, № 6. P. 1192.
42. Ma Q. et al. Novel Li[(CF₃SO₂)(n-C₄F₉SO₂)N]-Based Polymer Electrolytes for Solid-State Lithium Batteries with Superior Electrochemical Performance // *Acs Appl Mater Inter.* 2016. Vol. 8, № 43. P. 29705–29712.
43. Quartarone E., Mustarelli P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives // *Chem Soc Rev.* 2011. Vol. 40, № 5. P. 2525–2540.
44. Santiago A. et al. Salt Additives for Improving Cyclability of Polymer-Based All-Solid-State Lithium–Sulfur Batteries // *Acs Appl Energy Mater.* 2021. Vol. 4, № 5. P. 4459–4464.

45. Wang Z. et al. 10 μm -Thick High-Strength Solid Polymer Electrolytes with Excellent Interface Compatibility for Flexible All-Solid-State Lithium-Metal Batteries // *Adv Mater.* 2021. Vol. 33, № 25. P. 2100353.
46. Kim S.-H. et al. Mechanically compliant and lithium dendrite growth-suppressing composite polymer electrolytes for flexible lithium-ion batteries // *J Mater Chem A.* 2013. Vol. 1, № 16. P. 4949–4955.
47. Armand M. The history of polymer electrolytes // *Solid State Ionics.* 1994. Vol. 69, № 3–4. P. 309–319.
48. Yao P. et al. Review on Polymer-Based Composite Electrolytes for Lithium Batteries // *Front Chem.* 2019. Vol. 7. P. 522.
49. Zhou D. et al. Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects // *Chem.* 2019. Vol. 5, № 9. P. 2326–2352.
50. Ratner M.A., Johansson P., Shriver D.F. Polymer Electrolytes: Ionic Transport Mechanisms and Relaxation Coupling // *Mrs Bull.* 2000. Vol. 25, № 3. P. 31–37.
51. Li J.-T. et al. In situ microscope FTIR spectroscopic studies of interfacial reactions of Sn–Co alloy film anode of lithium ion battery // *J Electroanal Chem.* 2010. Vol. 649, № 1–2. P. 171–176.
52. Santner H.J. et al. In-situ FTIR investigations on the reduction of vinylene electrolyte additives suitable for use in lithium-ion batteries // *Anal Bioanal Chem.* 2004. Vol. 379, № 2. P. 266–271.
53. Cheng H. et al. In situ micro-FTIR study of the solid–solid interface between lithium electrode and polymer electrolytes // *J Power Sources.* 2007. Vol. 174, № 2. P. 1027–1031.
54. Chusid O. et al. Studies of the interface between lithium electrodes and polymeric electrolyte systems using in situ FTIR spectroscopy // *J Power Sources.* 2001. Vol. 97. P. 632–636.
55. Yang H., Shen X.-D. Dynamic TGA–FTIR studies on the thermal stability of lithium/graphite with electrolyte in lithium-ion cell // *J Power Sources.* 2007. Vol. 167, № 2. P. 515–519.
56. Lee S., Jo I., Kim J. Surface analysis of the solid electrolyte interface formed by additives on graphite electrodes in Li-ion batteries using XPS, FE-AES, and XHR-SEM techniques // *Surf. Interface Anal.* 2014. Vol. 46, № 8. P. 570–576.
57. Högström K.C. et al. The Buried Carbon/Solid Electrolyte Interphase in Li-ion Batteries Studied by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy // *Electrochim Acta.* 2014. Vol. 138. P. 430–436.
58. Eshkenazi V. et al. XPS analysis of the SEI formed on carbonaceous materials // *Solid State Ionics.* 2004. Vol. 170, № 1–2. P. 83–91.
59. Leroy S. et al. Surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries: AFM and XPS study // *Surf. Interface Anal.* 2005. Vol. 37, № 10. P. 773–781.

60. Leroy S. et al. Influence of the lithium salt nature over the surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries: An XPS study // *Appl Surf Sci.* 2007. Vol. 253, № 11. P. 4895–4905.
61. Oswald S. Auger- and X-ray Photoelectron Spectroscopy at Metallic Li Material: Chemical Shifts Related to Sample Preparation, Gas Atmosphere, and Ion and Electron Beam Effects // *Batter.* 2022. Vol. 8, № 3. P. 24.
62. Stancovski V., Badilescu S. In situ Raman spectroscopic–electrochemical studies of lithium-ion battery materials: a historical overview // *J Appl Electrochem.* 2014. Vol. 44, № 1. P. 23–43.
63. Tang S. et al. An electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopic study on nanorod-structured lithium prepared by electrodeposition // *J. Raman Spectrosc.* 2016. Vol. 47, № 9. P. 1017–1023.
64. Hope M.A. et al. Selective NMR observation of the SEI–metal interface by dynamic nuclear polarisation from lithium metal // *Nat Commun.* 2020. Vol. 11, № 1. P. 2224.
65. Trease N.M., Köster T.K.-J., Grey C.P. In Situ NMR Studies of Lithium Ion Batteries // *Electrochem Soc Interface.* 2011. Vol. 20, № 3. P. 69–73.
66. Zier M. et al. Lithium dendrite and solid electrolyte interphase investigation using OsO₄ // *J Power Sources.* 2014. Vol. 266. P. 198–207.
67. Xiang B. et al. Electromechanical Probing of Li/Li₂CO₃ Core/Shell Particles in a TEM // *J Electrochem Soc.* 2013. Vol. 160, № 3. P. A415–A419.
68. Zhang Y.J. et al. An ex-situ nitridation route to synthesize Li₃N-modified Li anodes for lithium secondary batteries // *J Power Sources.* 2015. Vol. 277. P. 304–311.
69. Zheng G. et al. Interconnected hollow carbon nanospheres for stable lithium metal anodes // *Nat Nanotechnol.* 2014. Vol. 9, № 8. P. 618–623.
70. Cresce A. v. et al. In Situ and Quantitative Characterization of Solid Electrolyte Interphases // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 3. P. 1405–1412.
71. Hirasawa K.A. et al. Investigation of graphite composite anode surfaces by atomic force microscopy and related techniques // *J Power Sources.* 1997. Vol. 69, № 1–2. P. 97–102.
72. Alliata D. et al. Electrochemical SPM investigation of the solid electrolyte interphase film formed on HOPG electrodes // *Electrochem Commun.* 2000. Vol. 2, № 6. P. 436–440.
73. Xiong S. et al. Characterization of solid electrolyte interphase on lithium electrodes cycled in ether-based electrolytes for lithium batteries // *J Electroanal Chem.* 2014. Vol. 719. P. 122–126.
74. Steiger J., Kramer D., Mönig R. Mechanisms of dendritic growth investigated by in situ light microscopy during electrodeposition and dissolution of lithium // *J Power Sources.* 2014. Vol. 261. P. 112–119.

75. Kanamura K. et al. XPS Analysis of Lithium Surfaces Following Immersion in Various Solvents Containing LiBF₄ // *J Electrochem Soc.* 1995. Vol. 142, № 2. P. 340–347.
76. Kanamura K., Shiraishi S., Takehara Z. Electrochemical Deposition of Very Smooth Lithium Using Nonaqueous Electrolytes Containing HF // *J Electrochem Soc.* 1996. Vol. 143, № 7. P. 2187–2197.
77. Schechter A., Aurbach D., Cohen H. X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Surface Films Formed on Li Electrodes Freshly Prepared in Alkyl Carbonate Solutions // *Langmuir.* 1999. Vol. 15, № 9. P. 3334–3342.
78. Guo J. et al. Vinylene carbonate–LiNO₃: A hybrid additive in carbonic ester electrolytes for SEI modification on Li metal anode // *Electrochem Commun.* 2015. Vol. 51. P. 59–63.
79. Xiong S. et al. Characterization of the solid electrolyte interphase on lithium anode for preventing the shuttle mechanism in lithium–sulfur batteries // *J Power Sources.* 2014. Vol. 246. P. 840–845.
80. Xiong S. et al. On the role of polysulfides for a stable solid electrolyte interphase on the lithium anode cycled in lithium–sulfur batteries // *J Power Sources.* 2013. Vol. 236. P. 181–187.
81. Miao R. et al. Novel dual-salts electrolyte solution for dendrite-free lithium-metal based rechargeable batteries with high cycle reversibility // *J Power Sources.* 2014. Vol. 271. P. 291–297.
82. Weiling M., Pfeiffer F., Baghernejad M. Vibrational Spectroscopy Insight into the Electrode|electrolyte Interface/Interphase in Lithium Batteries // *Adv Energy Mater.* 2022. Vol. 12, № 46. P. 2202504.
83. Radvanyi E. et al. An XPS/AES comparative study of the surface behaviour of nano-silicon anodes for Li-ion batteries // *J Anal Atom Spectrom.* 2014. Vol. 29, № 6. P. 1120–1131.
84. Jebaraj A.J.J., Scherson D.A. Microparticle Electrodes and Single Particle Microbatteries: Electrochemical and in Situ MicroRaman Spectroscopic Studies // *Accounts Chem Res.* 2013. Vol. 46, № 5. P. 1192–1205.
85. II R.E.G. et al. In situ nuclear magnetic resonance investigations of lithium ions in carbon electrode materials using a novel detector // *J Phys Condens Matter.* 2001. Vol. 13, № 36. P. 8269.
86. Wang H. et al. Real-Time NMR Studies of Electrochemical Double-Layer Capacitors // *J Am Chem Soc.* 2011. Vol. 133, № 48. P. 19270–19273.
87. Shen Y.R. Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation // *Nature.* 1989. Vol. 337, № 6207. P. 519–525.
88. Humbert C. et al. Sum-frequency generation as a vibrational and electronic probe of the electrochemical interface and thin films // *J Electroanal Chem.* 2008. Vol. 621, № 2. P. 314–321.
89. Tadjeddine A., Peremans A. Vibrational spectroscopy of the electrochemical interface by visible infrared sum-frequency generation // *Surf Sci.* 1996. Vol. 368, № 1–3. P. 377–383.

90. Daum W. et al. Sum-frequency generation at electrochemical interfaces: Cyanide vibrations on Pt(111) and Pt(110) // *Appl Phys Solids Surfaces*. 1994. Vol. 59, № 5. P. 553–562.
91. Baldelli S. Probing Electric Fields at the Ionic Liquid–Electrode Interface Using Sum Frequency Generation Spectroscopy and Electrochemistry // *J Phys Chem B*. 2005. Vol. 109, № 27. P. 13049–13051.
92. Baldelli S. Surface Structure at the Ionic Liquid–Electrified Metal Interface // *Accounts Chem Res*. 2008. Vol. 41, № 3. P. 421–431.
93. Zhou W. et al. Double layer structure and adsorption/desorption hysteresis of neat ionic liquid on Pt electrode surface — an in-situ IR-visible sum-frequency generation spectroscopic study // *Electrochem Commun*. 2010. Vol. 12, № 5. P. 672–675.
94. Johnson L. et al. The role of LiO₂ solubility in O₂ reduction in aprotic solvents and its consequences for Li–O₂ batteries // *Nat Chem*. 2014. Vol. 6, № 12. P. 1091–1099.
95. Peng Z. et al. Oxygen Reactions in a Non-Aqueous Li⁺ Electrolyte // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2011. Vol. 50, № 28. P. 6351–6355.
96. Kolmakov A. et al. Recent Approaches for Bridging the Pressure Gap in Photoelectron Microspectroscopy // *Top Catal*. 2016. Vol. 59, № 5–7. P. 448–468.
97. Kraus J. et al. Photoelectron spectroscopy of wet and gaseous samples through graphene membranes // *Nanoscale*. 2014. Vol. 6, № 23. P. 14394–14403.
98. Siegbahn K. *Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules, and Condensed Matter* // *Science*. 1982. Vol. 217, № 4555. P. 111–121.
99. Arrigo R. et al. In Situ Study of the Gas-Phase Electrolysis of Water on Platinum by NAP-XPS // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2013. Vol. 52, № 44. P. 11660–11664.
100. Itkis D.M. et al. Reactivity of Carbon in Lithium–Oxygen Battery Positive Electrodes // *Nano Lett*. 2013. Vol. 13, № 10. P. 4697–4701.
101. Scardamaglia M., Bittencourt C. Metal-free catalysis based on nitrogen-doped carbon nanomaterials: a photoelectron spectroscopy point of view // *Beilstein J Nanotech*. 2018. Vol. 9, № 1. P. 2015–2031.
102. Tsunemi E. et al. Hard x-ray photoelectron spectroscopy using an environmental cell with silicon nitride membrane windows // *J Appl Phys*. 2015. Vol. 117, № 23. P. 234902.
103. Weingarh D. et al. In situ electrochemical XPS study of the Pt/[EMIM][BF₄] system // *Electrochem Commun*. 2011. Vol. 13, № 6. P. 619–622.
104. Loheac A. et al. Interaction of Molecular Oxygen with a Hexagonally Reconstructed Au(001) Surface // *J Phys Chem C*. 2016. Vol. 120, № 40. P. 23001–23008.

105. Nagy Z. et al. Cell design for in—situ X-ray scattering study of electrodes in transmission geometry // *Electrochim Acta*. 1991. Vol. 36, № 1. P. 209–212.
106. You H. et al. X-ray-reflectivity study of the copper-water interface in a transmission geometry under in situ electrochemical control // *Phys Rev B*. 1992. Vol. 45, № 19. P. 11288–11298.
107. HIRAYAMA M. et al. Surface Characterization of LiFePO₄ Epitaxial Thin Films by X-ray/Neutron Reflectometry // *Electrochemistry*. 2010. Vol. 78, № 5. P. 413–415.
108. Nagy Z., You H. Applications of surface X-ray scattering to electrochemistry problems // *Electrochim Acta*. 2002. Vol. 47, № 19. P. 3037–3055.
109. Keller H. et al. Templating the near-surface liquid electrolyte: In situ surface x-ray diffraction study on anion/cation interactions at electrified interfaces // *Phys Rev B*. 2010. Vol. 82, № 24. P. 245425.
110. Yildiz B., Nikiforova A., Yip S. METALLIC INTERFACES IN HARSH CHEMO-MECHANICAL ENVIRONMENTS // *Nucl Eng Technol*. 2009. Vol. 41, № 1. P. 21–38.
111. Hirayama M. et al. Characterization of electrode/electrolyte interface using in situ X-ray reflectometry and LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ epitaxial film electrode synthesized by pulsed laser deposition method // *Electrochim Acta*. 2007. Vol. 53, № 2. P. 871–881.
112. Dey A.N., Sullivan B.P. The Electrochemical Decomposition of Propylene Carbonate on Graphite // *J Electrochem Soc*. 1970. Vol. 117, № 2. P. 222.
113. *Thin Solid Films*, 43 (1977) 131–171 P. R. Mallory & Co. Inc., Laboratory for Physical Science, Burlington, Mass. 01803 (U.S.A.).
114. Hosaka T. et al. Potassium Metal as Reliable Reference Electrodes of Nonaqueous Potassium Cells // *J Phys Chem Lett*. 2019. Vol. 10, № 12. P. 3296–3300.
115. Mogensen R., Brandell D., Younesi R. Solubility of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) in Sodium Ion Batteries // *Acs Energy Lett*. 2016. Vol. 1, № 6. P. 1173–1178.
116. Peled E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems-- The Solid Electrolyte Interphase Model // *Journal of The Electrochemical Society*. 1979. № 126. P. 2047.
117. Nazri G., Muller R.H. Composition of Surface Layers on Li Electrodes in PC, LiClO₄ of Very Low Water Content // *J Electrochem Soc*. 1985. Vol. 132, № 9. P. 2050-2054-2050–2054.
118. Aurbach D. et al. Identification of Surface Films Formed on Lithium in Propylene Carbonate Solutions // *J Electrochem Soc*. 1987. Vol. 134, № 7. P. 1611-1620-1611–1620.
119. Kanamura K. et al. XPS Analysis of Lithium Surfaces Following Immersion in Various Solvents Containing LiBF₄ // *J Electrochem Soc*. 1995. Vol. 142, № 2. P. 340-347-340–347.

120. Ein-Eli Y. A New Perspective on the Formation and Structure of the Solid Electrolyte Interface at the Graphite Anode of Li-Ion Cells // *Electrochem Solid-state Lett.* 1999. Vol. 2, № 5. P. 212.
121. Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction.
122. Aurbach D. et al. Correlation between surface chemistry, morphology, cycling efficiency and interfacial properties of Li electrodes in solutions containing different Li salts // *Electrochim Acta.* 1994. Vol. 39, № 1. P. 51–71.
123. D.Fauteux. Formation of a passivating film at the lithium-PEO-LiCF₃SO₃ interface // *Solid State Ionics.* 1985. Vol. 17, № 2. P. 133–138.
124. Lerner S.E.S. and M.M. Study of the Poly[oxymethylene oligo-(oxyethylene)]/Lithium Metal Interface: Comparison of Linear, Cross-Linked, and Alkylated Electrolyte Films // *ECS.* 1996. Vol. 143, № 4. P. 1292–1297.
125. Andersson A.M., Edström K. Chemical Composition and Morphology of the Elevated Temperature SEI on Graphite // *J Electrochem Soc.* 2001. Vol. 148, № 10. P. A1100–A1109.
126. Edström K. et al. Carbon electrode morphology and thermal stability of the passivation layer // *J Power Sources.* 2001. Vol. 97. P. 87–91.
127. Yang C.R., Wang Y.Y., Wan C.C. Composition analysis of the passive film on the carbon electrode of a lithium-ion battery with an EC-based electrolyte // *J Power Sources.* 1998. Vol. 72, № 1. P. 66–70.
128. Gofer Y., Ben-Zion M., Aurbach D. Solutions of LiAsF₆ in 1,3-dioxolane for secondary lithium batteries // *J Power Sources.* 1992. Vol. 39, № 2. P. 163–178.
129. Devaux D. et al. Failure Mode of Lithium Metal Batteries with a Block Copolymer Electrolyte Analyzed by X-Ray Microtomography // *J Electrochem Soc.* 2015. Vol. 162, № 7. P. A1301–A1309.
130. Beyene T.T. et al. Concentrated Dual-Salt Electrolyte to Stabilize Li Metal and Increase Cycle Life of Anode Free Li-Metal Batteries // *J Electrochem Soc.* 2019. Vol. 166, № 8. P. A1501–A1509.
131. Ren X. et al. Role of inner solvation sheath within salt–solvent complexes in tailoring electrode/electrolyte interphases for lithium metal batteries // *Proc National Acad Sci.* 2020. Vol. 117, № 46. P. 28603–28613.
132. Liu B. et al. Stabilization of Li Metal Anode in DMSO-Based Electrolytes via Optimization of Salt–Solvent Coordination for Li–O₂ Batteries // *Adv Energy Mater.* 2017. Vol. 7, № 14. P. 1602605.
133. Xiong S. et al. Toward Better Lithium–Sulfur Batteries: Functional Non-aqueous Liquid Electrolytes // *Electrochem Energy Rev.* 2018. Vol. 1, № 3. P. 388–402.
134. Monroe C., Newman J. Dendrite Growth in Lithium/Polymer Systems // *J Electrochem Soc.* 2003. Vol. 150, № 10. P. A1377.

135. Wu X. et al. Electrolyte for Lithium Protection: From Liquid to Solid // *Green Energy Environ.* 2019. Vol. 4, № 4. P. 360–374.
136. Aurbach D., Zaban A. Impedance spectroscopy of lithium electrodes Part 2. The behaviour in propylene carbonate solutions — the significance of the data obtained // *J. Electroanal. Chem.* 1994. Vol. 367, № 1–2. P. 15–25.
137. Aurbach D. et al. Recent studies of the lithium-liquid electrolyte interface Electrochemical, morphological and spectral studies of a few important systems // *J. Power Sources.* 1995. Vol. 54, № 1. P. 76–84.
138. Aurbach D. et al. The behaviour of lithium electrodes in propylene and ethylene carbonate: The major factors that influence Li cycling efficiency // *J. Electroanal. Chem.* 1992. Vol. 339, № 1–2. P. 451–471.
139. Butler J.N., Cogley D.R., Synnott J.C. Effect of water on the kinetics of the solid lithium-lithium ion reaction in propylene carbonate // *J. Phys. Chem.* 1969. Vol. 73, № 11. P. 4026–4027.
140. Song J. et al. Dendrite-Free Li Metal Anode for Rechargeable Li–SO₂ Batteries Employing Surface Modification with a NaAlCl₄–2SO₂ Electrolyte // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. Vol. 10, № 40. P. 34699–34705.
141. Shiraishi S., Kanamura K., Takehara Z. Surface Condition Changes in Lithium Metal Deposited in Nonaqueous Electrolyte Containing HF by Dissolution-Deposition Cycles // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146, № 5. P. 1633–1639.
142. Takehara Z. Future prospects of the lithium metal anode // *J. Power Sources.* 1997. Vol. 68, № 1. P. 82–86.
143. Rahner D., Machill S., Siury K. Passivity of lithium in organic solvents // *J. Power Sources.* 1997. Vol. 68, № 1. P. 69–74.
144. Morita M., Aoki S., Matsuda Y. ac impedance behaviour of lithium electrode in organic electrolyte solutions containing additives // *Electrochimica Acta.* 1992. Vol. 37, № 1. P. 119–123.
145. Matsuda Y., Sekiya M. Effect of organic additives in electrolyte solutions on lithium electrode behavior // *J. Power Sources.* 1999. Vol. 81. P. 759–761.
146. Ota H. et al. Structural and Functional Analysis of Surface Film on Li Anode in Vinylene Carbonate-Containing Electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151, № 11. P. A1778–A1788.
147. Mogi R. et al. Effects of Some Organic Additives on Lithium Deposition in Propylene Carbonate // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149, № 12. P. A1578–A1583.
148. Hirai T., Yoshimatsu I., Yamaki J. Effect of Additives on Lithium Cycling Efficiency // *J. Electrochem. Soc.* 1994. Vol. 141, № 9. P. 2300–2305.

149. Matsuda Y. Behavior of lithium/electrolyte interface in organic solutions // *J. Power Sources*. 1993. Vol. 43, № 1–3. P. 1–7.
150. Barghamadi M. et al. Lithium–sulfur batteries—the solution is in the electrolyte, but is the electrolyte a solution? // *Energy Environ. Sci*. 2014. Vol. 7, № 12. P. 3902–3920.
151. Ishikawa M., Morita M., Matsuda Y. In situ scanning vibrating electrode technique for lithium metal anodes // *J. Power Sources*. 1997. Vol. 68, № 2. P. 501–505.
152. Frąckowiak E. et al. New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries. 1996. P. 85–100.
153. Wachtler M. et al. The behaviour of graphite, carbon black, and Li₄Ti₅O₁₂ in LiBOB-based electrolytes // *J. Appl. Electrochem*. 2006. Vol. 36, № 11. P. 1199–1206.
154. Chen Z. et al. New class of nonaqueous electrolytes for long-life and safe lithium-ion batteries // *Nat. Commun*. 2013. Vol. 4, № 1. P. 1513.
155. Qin Y. et al. Lithium Tetrafluoro Oxalato Phosphate as Electrolyte Additive for Lithium-Ion Cells // *Electrochem. Solid-State Lett*. 2010. Vol. 13, № 2. P. A11.
156. Deichmann E. et al. Investigating the Effects of Lithium Deposition on the Abuse Response of Lithium-Ion Batteries // *J Electrochem Soc*. 2020. Vol. 167, № 9. P. 090552.
157. Ding F. et al. Dendrite-Free Lithium Deposition via Self-Healing Electrostatic Shield Mechanism // *J Am Chem Soc*. 2013. Vol. 135, № 11. P. 4450–4456.
158. Newman J., Balsara N.P. *Electrochemical Systems*, 4th Edition | Wiley. 2021. Vol. 608.
159. Li J. et al. Strategies to anode protection in lithium metal battery: A review // *Infomat*. 2021.
160. Li S., Yang J., Lu Y. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. 2019. P. 1–21.
161. Yang M., Hou J. *Membranes in Lithium Ion Batteries* // *Membr*. 2012. Vol. 2, № 3. P. 367–383.
162. Herbert E.G. et al. Mechanical characterization of LiPON films using nanoindentation // *Thin Solid Films*. 2011. Vol. 520, № 1. P. 413–418.
163. Xu X. et al. Lithium Ion-Conducting Glass–Ceramics of NASICON-type with Good Electrical and Electrochemical Properties // *J Am Ceram Soc*. 2007. Vol. 90, № 9. P. 2802–2806.
164. Lithium Ion-Conducting Glass–Ceramics of Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃–xLi₂O (x=0.0–0.20) with Good Electrical and Electrochemical Properties | Xiaoxiong Xu; Zhaoyin Wen; Xiangwei Wu; Xuelin Yang; Zhonghua Gu | download [Electronic resource]. URL: <https://ur.booksc.eu/book/9922804/eb62b5> (accessed: 09.08.2021).

165. Lee H. et al. Structural modulation of lithium metal-electrolyte interface with three-dimensional metallic interlayer for high-performance lithium metal batteries // *Sci Rep-uk*. 2016. Vol. 6, № 1. P. 30830.
166. Zhu Y., He X., Mo Y. Strategies Based on Nitride Materials Chemistry to Stabilize Li Metal Anode // *Adv Sci*. 2017. Vol. 4, № 8. P. 1600517.
167. Umeda G.A. et al. Protection of lithium metal surfaces using tetraethoxysilane // *J Mater Chem*. 2010. Vol. 21, № 5. P. 1593–1599.
168. Ma G. et al. Enhanced cycle performance of a Li–S battery based on a protected lithium anode // *J Mater Chem A*. 2014. Vol. 2, № 45. P. 19355–19359.
169. Chen L. et al. A jigsaw-structured artificial solid electrolyte interphase for high-voltage lithium metal batteries // *Commun. Mater*. 2023. Vol. 4, № 1. P. 18.
170. Wu M. et al. Electrochemical behaviors of a Li₃N modified Li metal electrode in secondary lithium batteries // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196, № 19. P. 8091–8097.
171. Yamaki J. et al. A consideration of the morphology of electrochemically deposited lithium in an organic electrolyte // *J. Power Sources*. 1998. Vol. 74, № 2. P. 219–227.
172. Chen P. et al. Self-healing artificial solid electrolyte interphase enhanced by quadruple hydrogen bonding for stable lithium metal anode // *Appl. Surf. Sci*. 2022. Vol. 604. P. 154468.
173. Gorobets M.I. et al. Speciation in Solutions of Lithium Salts in Dimethyl Sulfoxide, Propylene Carbonate, and Dimethyl Carbonate from Raman Data: A Minireview // *J Spectrosc*. 2016. Vol. 2016. P. 1–12.
174. Kirillov S.A. et al. Phase diagrams and conductivity of lithium salt systems in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate // *J Mol Liq*. 2015. Vol. 205. P. 78–84.
175. Angell C.A., Liu C., Sanchez E. Rubbery solid electrolytes with dominant cationic transport and high ambient conductivity // *Nature*. 1993. Vol. 362, № 6416. P. 137–139.
176. McOwen D.W. et al. Concentrated electrolytes: decrypting electrolyte properties and reassessing Al corrosion mechanisms // *Energ Environ Sci*. 2013. Vol. 7, № 1. P. 416–426.
177. Yamada Y. et al. Unusual Stability of Acetonitrile-Based Superconcentrated Electrolytes for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries // *J Am Chem Soc*. 2014. Vol. 136, № 13. P. 5039–5046.
178. Yamada Y., Yamada A. Review—Superconcentrated Electrolytes for Lithium Batteries // *J Electrochem Soc*. 2015. Vol. 162, № 14. P. A2406–A2423.
179. Yamada Y. et al. Electrochemical Lithium Intercalation into Graphite in Dimethyl Sulfoxide-Based Electrolytes: Effect of Solvation Structure of Lithium Ion // *J Phys Chem C*. 2010. Vol. 114, № 26. P. 11680–11685.

180. Suo L. et al. A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries // *Nat Commun.* 2013. Vol. 4, № 1. P. 1481.
181. Yamada Y., Yamada A. Review—Superconcentrated Electrolytes for Lithium Batteries // *J Electrochem Soc.* 2015. Vol. 162, № 14. P. A2406–A2423.
182. Yamada Y. et al. Unusual Stability of Acetonitrile-Based Superconcentrated Electrolytes for Fast-Charging Lithium-Ion Batteries // *J Am Chem Soc.* 2014. Vol. 136, № 13. P. 5039–5046.
183. Leung K., Budzien J.L. Ab initio molecular dynamics simulations of the initial stages of solid–electrolyte interphase formation on lithium ion battery graphitic anodes // *Phys Chem Chem Phys.* 2010. Vol. 12, № 25. P. 6583–6586.
184. Leung K. Electronic Structure Modeling of Electrochemical Reactions at Electrode/Electrolyte Interfaces in Lithium Ion Batteries // *J Phys Chem C.* 2013. Vol. 117, № 4. P. 1539–1547.
185. Gunceler D. et al. The importance of nonlinear fluid response in joint density-functional theory studies of battery systems // *Model Simul Mater Sc.* 2013. Vol. 21, № 7. P. 074005.
186. Choudhury S., Archer L.A. Lithium Fluoride Additives for Stable Cycling of Lithium Batteries at High Current Densities // *Adv Electron Mater.* 2016. Vol. 2, № 2. P. 1500246.
187. Lin D. et al. Conformal Lithium Fluoride Protection Layer on Three-Dimensional Lithium by Nonhazardous Gaseous Reagent Freon // *Nano Lett.* 2017. Vol. 17, № 6. P. 3731–3737.
188. Yoo E., Zhou H. Enhanced Cycle Stability of Rechargeable Li–O₂ Batteries by the Synergy Effect of a LiF Protective Layer on the Li and DMTFA Additive // *Acs Appl Mater Inter.* 2017. Vol. 9, № 25. P. 21307–21313.
189. Fan X. et al. Highly Fluorinated Interphases Enable High-Voltage Li-Metal Batteries // *Chem.* 2018. Vol. 4, № 1. P. 174–185.
190. Borodin O. et al. Uncharted Waters: Super-Concentrated Electrolytes // *Joule.* 2020. Vol. 4, № 1. P. 69–100.
191. Flandrois S., Simon B. Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries // *Carbon.* 1999. Vol. 37, № 2. P. 165–180.
192. Aurbach D., Granot E. The study of electrolyte solutions based on solvents from the “glyme” family (linear polyethers) for secondary Li battery systems // *Electrochim Acta.* 1997. Vol. 42, № 4. P. 697–718.
193. Wang J. et al. Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery // *Nat Commun.* 2016. Vol. 7, № 1. P. 12032.
194. Wang J. et al. Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery // *Nat Commun.* 2016. Vol. 7, № 1. P. 12032.

195. Peled E., Golodnitsky D., Ardel G. Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes // *J Electrochem Soc.* 1997. Vol. 144, № 8. P. L208-L210-L208-L210.
196. Xu C. et al. Interface layer formation in solid polymer electrolyte lithium batteries: an XPS study // *J Mater Chem A.* 2014. Vol. 2, № 20. P. 7256–7264.
197. Mindemark J. et al. Beyond PEO—Alternative host materials for Li⁺-conducting solid polymer electrolytes // *Prog Polym Sci.* 2018. Vol. 81. P. 114–143.
198. Bazán J.C., Schmidt J.A. A Cu(I) ion conductor obtained by replacement of Ag(I) in α -AgI // *J Appl Electrochem.* 1976. Vol. 6, № 5. P. 411–415.
199. Sakakibara T. et al. Cross-linked polymer electrolyte and its application to lithium polymer battery // *Electrochim Acta.* 2018. Vol. 296, № Polymer 14 1973. P. 1018–1026.
200. Song Y. et al. Thermal, mechanical and ionic conductive behaviour of gamma-radiation induced PEO/PVDF(SIN)-LiClO₄ polymer electrolyte system // *Radiat Phys Chem.* 1997. Vol. 49, № 5. P. 541–546.
201. Guo M. et al. Comb-like solid polymer electrolyte based on polyethylene glycol-grafted sulfonated polyether ether ketone // *Electrochim Acta.* 2017. Vol. 255. P. 396–404.
202. Young W., Kuan W., Epps T.H. Block copolymer electrolytes for rechargeable lithium batteries // *J Polym Sci Part B Polym Phys.* 2014. Vol. 52, № 1. P. 1–16.
203. Lu Q. et al. A novel solid composite polymer electrolyte based on poly(ethylene oxide) segmented polysulfone copolymers for rechargeable lithium batteries // *J Membrane Sci.* 2013. Vol. 425. P. 105–112.
204. Li Y.-J. et al. A promising PMHS/PEO blend polymer electrolyte for all-solid-state lithium ion batteries // *Dalton T.* 2018. Vol. 47, № 42. P. 14932–14937.
205. Ramesh S., Winie T., Arof A.K. Investigation of mechanical properties of polyvinyl chloride–polyethylene oxide (PVC–PEO) based polymer electrolytes for lithium polymer cells // *Eur Polym J.* 2007. Vol. 43, № 5. P. 1963–1968.
206. Elashmawi I.S., Elsayed N.H., Altalhi F.A. The changes of spectroscopic, thermal and electrical properties of PVDF/PEO containing lithium nanoparticles // *J Alloy Compd.* 2014. Vol. 617. P. 877–883.
207. Dollé M. et al. Live Scanning Electron Microscope Observations of Dendritic Growth in Lithium/Polymer Cells // *Electrochem Solid-state Lett.* 2002. Vol. 5, № 12. P. A286.
208. Dollé M. et al. Live Scanning Electron Microscope Observations of Dendritic Growth in Lithium/Polymer Cells // *Electrochem Solid-state Lett.* 2002. Vol. 5, № 12. P. A286.
209. Yu Z., Cui Y., Bao Z. Design Principles of Artificial Solid Electrolyte Interphases for Lithium-Metal Anodes // *Cell Rep. Phys. Sci.* 2020. Vol. 1, № 7. P. 100119.

210. Germersheim Dipl.-Ing.J.S. aus. Mechanisms of Dendrite Growth in Lithium Metal Batteries. 2015. Vol. 140.
211. Bouchet R. et al. Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries // *Nat Mater.* 2013. Vol. 12, № 5. P. 452–457.
212. Gao J. et al. Lithiated Nafion as polymer electrolyte for solid-state lithium sulfur batteries using carbon-sulfur composite cathode // *J Power Sources.* 2018. Vol. 382. P. 179–189.
213. Porcarelli L. et al. Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes for Lithium Metal Polymer Batteries that Operate at Ambient Temperature // *Acs Energy Lett.* 2016. Vol. 1, № 4. P. 678–682.
214. Zhu Z. et al. All-Solid-State Lithium Organic Battery with Composite Polymer Electrolyte and Pillar[5]quinone Cathode // *J Am Chem Soc.* 2014. Vol. 136, № 47. P. 16461–16464.
215. Kong F., Larnon F.Mc. Spectroscopic ellipsometry of lithium/polymer electrolyte interfaces // *Journal of Power Sources.* 1999. Vol. 89, № 2. P. 180–189.
216. Ichino T. In Situ Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies of the Polyethylene Oxide/LiClO₄-Metallic Lithium Interface // *J Electrochem Soc.* 1991. Vol. 138, № 11. P. L59.
217. Cheng H. et al. In situ micro-FTIR study of the solid–solid interface between lithium electrode and polymer electrolytes // *J Power Sources.* 2007. Vol. 174, № 2. P. 1027–1031.
218. Kong F., Larnon F.Mc. Spectroscopic ellipsometry of lithium/polymer electrolyte interfaces // *Journal of Power Sources.* 1999. Vol. 89, № 2. P. 180–189.
219. Lisowska-Oleksiak A. The interface between lithium and poly(ethylene-oxide) // *Solid State Ionics.* 1999. Vol. 119, № 1–4. P. 205–209.
220. Aurbach D., Granot E. The study of electrolyte solutions based on solvents from the “glyme” family (linear polyethers) for secondary Li battery systems // *Electrochim Acta.* 1997. Vol. 42, № 4. P. 697–718.
221. Chusid O. et al. Studies of the interface between lithium electrodes and polymeric electrolyte systems using in situ FTIR spectroscopy // *J Power Sources.* 2001. Vol. 97. P. 632–636.
222. Harry K.J. et al. Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled lithium metal electrodes // *Nat Mater.* 2014. Vol. 13, № 1. P. 69–73.
223. Ismail I. et al. XPS study of lithium surface after contact with lithium-salt doped polymer electrolytes // *Electrochim Acta.* 2001. Vol. 46, № 10–11. P. 1595–1603.
224. Rosso M. et al. Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells // *Electrochim Acta.* 2006. Vol. 51, № 25. P. 5334–5340.

225. Brissot C. et al. In situ study of dendritic growth in lithium/PEO-salt/lithium cells // *Electrochim Acta*. 1998. Vol. 43, № 10–11. P. 1569–1574.
226. Kim J.G. et al. A review of lithium and non-lithium based solid state batteries // *J Power Sources*. 2015. Vol. 282. P. 299–322.
227. Xue Z., He D., Xie X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries // *J Mater Chem A*. 2015. Vol. 3, № 38. P. 19218–19253.
228. Choe H.S. et al. Preparation and characterization of poly(vinyl sulfone)- and poly(vinylidene fluoride)-based electrolytes // *Electrochim Acta*. 1995. Vol. 40, № 13–14. P. 2289–2293.
229. Varzi A. et al. Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries // *J Mater Chem A*. 2016. Vol. 4, № 44. P. 17251–17259.
230. Cheng X.-B. et al. Recent Advances in Energy Chemistry between Solid-State Electrolyte and Safe Lithium-Metal Anodes // *Chem*. 2019. Vol. 5, № 1. P. 74–96.
231. Evans J., Vincent C.A., Bruce P.G. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes // *Polymer*. 1987. Vol. 28, № 13. P. 2324–2328.
232. Porter R.S. *Macromolecular physics, volume 3—crystal melting*, Bernhard Wunderlich, Academic Press, New York, 1980, 363 pp. Price: \$42.50 // *J Polym Sci Polym Lett Ed*. 1980. Vol. 18, № 12. P. 824–824.
233. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J Chem Phys*. 1993. Vol. 98, № 7. P. 5648–5652.
234. Schlegel H.B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures // *J. Comput. Chem*. 1982. Vol. 3, № 2. P. 214–218.
235. Peng C., Schlegel H.B. Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States // *Israel J Chem*. 1993. Vol. 33, № 4. P. 449–454.
236. Carli M.D. et al. Electrospinning nanofibers as separators for lithium-ion batteries // *Aip Conf Proc*. 2019. Vol. 2145, № 1. P. 020009.
237. Moshkovich M., Gofer Y., Aurbach D. Investigation of the Electrochemical Windows of Aprotic Alkali Metal (Li, Na, K) Salt Solutions // *J Electrochem Soc*. 2001. Vol. 148, № 4. P. E155–E167.
238. Owejan J.E. et al. Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries: Evolving Structures Measured In situ by Neutron Reflectometry // *Chem Mater*. 2012. Vol. 24, № 11. P. 2133–2140.
239. Luo Z., Jiang J. Molecular dynamics and dissipative particle dynamics simulations for the miscibility of poly(ethylene oxide)/poly(vinyl chloride) blends // *Polymer*. 2010. Vol. 51, № 1. P. 291–299.

240. Marzantowicz M. et al. Crystalline phases, morphology and conductivity of PEO:LiTFSI electrolytes in the eutectic region // *J Power Sources*. 2006. Vol. 159, № 1. P. 420–430.
241. Takahashi Y., Tadokoro H. Structural Studies of Polyethers, $(-(\text{CH}_2)_m\text{O}-)_n$. X. Crystal Structure of Poly(ethylene oxide) // *Macromolecules*. 1973. Vol. 6, № 5. P. 672–675.
242. Lascaud S. et al. Phase Diagrams and Conductivity Behavior of Poly(ethylene oxide)-Molten Salt Rubbery Electrolytes // *Macromolecules*. 1994. Vol. 27, № 25. P. 7469–7477.
243. Gadjourova Z. et al. Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes // *Nature*. 2001. Vol. 412, № 6846. P. 520–523.
244. Wen S.J. et al. FTIR characterization of PEO + LiN(CF₃SO₂)₂ electrolytes // *J Electroanal Chem*. 1996. Vol. 408, № 1–2. P. 113–118.
245. Zhuang G. et al. Novel in situ and ex situ techniques for the study of lithium/electrolyte interfaces // *J Power Sources*. 1995. Vol. 54, № 1. P. 20–27.
246. Louette P., Bodino F., Pireaux J.-J. Poly(ethylene oxide) (PEO) XPS Reference Core Level and Energy Loss Spectra // *Surf Sci Spectra*. 2005. Vol. 12, № 1. P. 59–63.
247. NEXAFS Spectroscopy and Microscopy of Natural and Synthetic Polymers.
248. Li Y. et al. A study of the initial film growth of PEG-like plasma polymer films via XPS and NEXAFS // *Appl Surf Sci*. 2014. Vol. 288. P. 288–294.
249. Kikuma J., Tonner B.P. XANES spectra of a variety of widely used organic polymers at the C K-edge // *J Electron Spectrosc*. 1996. Vol. 82, № 1–2. P. 53–60.
250. Kikuma J., Tonner B.P. XANES spectra of a variety of widely used organic polymers at the C K-edge // *J Electron Spectrosc*. 1996. Vol. 82, № 1–2. P. 53–60.
251. Sham T.-K., Ade H., Urquhart S. Chemical Applications of Synchrotron Radiation // *Adv Ser Phys Chem*. 2002. P. 285–355.
252. Hantsche H. High resolution XPS of organic polymers, the scienta ESCA300 database. By G. Beamson and D. Briggs, Wiley, Chichester 1992, 295 pp., hardcover, £ 65.00, ISBN 0-471-93592-1 // *Adv. Mater*. 1993. Vol. 5, № 10. P. 778–778.
253. Staff. Lithium Chemistry. A Theoretical and Experimental Overview Edited by Anne-Marie Sapse and Paul von Ragué Schleyer. John Wiley & Sons, Inc., New York. 1995. x + 595 pp. 16 × 24 cm. ISBN 0-471-54930-4. \$69.95. // *J Med Chem*. 1996. Vol. 39, № 13. P. 2626–2626.
254. Schlosser M. Organometallics in Synthesis. 2023.
255. Granvalet-Mancini M.L., Hanrath T., Teeters D. Characterization of the passivation layer at the polymer electrolyte/lithium electrode interface // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 135, № 1–4. P. 283–290.

256. Ebadi M. et al. Assessing structure and stability of polymer/lithium-metal interfaces from first-principles calculations // *J Mater Chem A*. 2019. Vol. 7, № 14. P. 8394–8404.

Благодарности

Выражаю глубокую признательность своему научному руководителю Иткису Даниилу Михайловичу, а также Яшиной Ладе Валерьевне за предоставленную возможность выполнения данной работы, внимание, всестороннюю помощь и поддержку в ходе выполнения работы и при обсуждении результатов. Признательна М.В. Авдееву, А.С. Фролову, А.А. Рулеву, А.В. Сергееву, Ф.С. Напольскому за помощь в получении результатов, а также участие в их обсуждении. Отдельную благодарность выражаю сотрудникам установок *Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi* ресурсного центра «Физические методы исследования поверхности» (Санкт-Петербург, Россия), *RGBL* синхротронного центра *BESSY II* (Берлин, Германия), линии *GRAINS* нейтронного реактора ИБР-2 (Дубна, Россия) за помощь в проведении экспериментов. Благодарю А.С. Фролова и А.В. Сергеева за выполнение расчетов методом ТФП. За ценные замечания при подготовке текста диссертационной работы благодарю имя рецензента. Искреннюю благодарность выражаю коллективу группы материалов для электрохимической энергетики и лаборатории химических источников тока ИХФ РАН им. Семенова за поддержку и дружескую атмосферу, а также сотрудников кафедры неорганической химии химического факультета и преподавателей факультета наук о материалах за ценные знания, полученные в ходе обучения в МГУ имени М.В. Ломоносова.