

ПИТОМІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СІРЧАНИХ ЕЛЕКТРОДІВ У СІЛЬ-СОЛЬВАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ

Н. І. Глоба, В. А. Сірош, Ю. В. Шматок, С. О. Кириллов*

*Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 38 А, Київ 03680, Україна
e-mail: gnl-n@ukr.net

Досліджено вплив складу сіль-сольватного електроліту LiTFSI – TEGDME та технологічних параметрів позитивного електрода на питомі характеристики сірчаних електродів при гальваностатичному циклуванні в комірках із літєвим анодом. Обговорено залежності питомої ємності від складу катода, густини розряд/зарядного струму, а також збереження зарядженого стану в сіль-сольватних електролітах. Встановлено, що в електроліті з концентрацією солі 0,4 мольних часток (м. ч.) забезпечені стабільна питома ємність та висока кулонівська ефективність процесу розряду/заряду при циклуванні. Визначено, що зменшення розміру частинок сірки сприяє збільшенню питомої ємності приблизно на 20% та позитивно впливає на її стабільність при циклуванні.

Ключові слова: сіль-сольват, апротонний розчинник, полісульфіди, електропровідність, літій-сірчаний акумулятор.

ВСТУП. Літій-іонні акумулятори є одними з найбільш поширених автономних джерел струму, оскільки мають високі питомі характеристики, значну кількість циклів заряду/розряду та здатні до експлуатації в широкому діапазоні температур [1, 2]. До найбільш енергоємних електрохімічних систем належать акумулятори на основі електрохімічної пари літій – сірка. Це пов'язано з високою теоретичною ємністю сірки (1675 мА·год/г) та її економічними та екологічними перевагами перед електродними матеріалами на основі оксидних сполук [3–5].

До найважливіших проблем, які вирішують при створенні літій-сірчаних акумуляторів, відносять збільшення питомої ємності та її стабільності при циклуванні, підвищення кулонівської ефективності заряду/розряду та збереження зарядженого стану. Перелічені проблеми пов'язані з утворенням при розрядженні/зарядженні полісульфідів літію. Незважаючи на відносно низьку константу дисоціації полісульфідів літію, їхня розчинність в апротонних розчинниках є відносно високою [6]. Залежно від довжини полісульфідного ланцюга розчинність полісульфідів зменшується в

ряду: $\text{Li}_2\text{S}_8 > \text{Li}_2\text{S}_6 > \text{Li}_2\text{S}_4 > \text{Li}_2\text{S}_2 > \text{Li}_2\text{S}$. Тому питома ємність сірки при розрядженні, з одного боку, обмежується утворенням малорозчинних Li_2S_2 та Li_2S , а з іншого – утворенням розчинних Li_2S_8 й Li_2S_6 , здатних мігрувати через шар електроліту до анода. Обидва ці процеси негативно впливають на стабільність питомої ємності, кулонівську ефективність та збереження зарядженого стану Li/S акумулятора [7].

Одним із шляхів вирішення названих проблем є оптимізація складу та методу виготовлення сірчаних електродів. З цією метою досліджують вплив природи сполучника [8], електропровідної добавки [9], концентрації сірки та інших складових електрода [10–12], що дозволяє оптимізувати електрохімічні та механічні характеристики електродної структури. Співвідношення сірки, сполучника та електропровідної добавки повинні забезпечувати рівномірний розподіл сірки в структурі електрода за одночасного забезпечення необхідного рівня електропровідності, поруватості, механічної та термічної стабільності [13]. Це є особливо важливим, враховуючи низьку провідність елементарної сірки (5×10^{-30} См/см за 25°C) та продуктів її розряду/заряду [14]. Вплив технологічних параметрів виготовлення електродів, співвідношення електропровідна добавка : сірка на питому ємність сірки та її стабільність при циклуванні в основному досліджено в розведених розчинах електролітів, де концентрація солі наближена до 1М (1 моль/л) [15–17].

Не менш важливим фактором, що сприяє покращенню характеристик сірчаного електрода, є склад електроліту, в якому розчинність полісульфідів літію зменшується або унеможливується [18]. До найбільш

перспективних відносять електроліти на основі 1М розчинів складу сіль літію – глімовий розчинник. Але поряд із 1М-розчинами розглядають також сіль-сольватні електроліти, що мають високу або надвисоку концентрацію солі літію. На відміну від «звичайних» електролітних систем, до сіль-сольватних належать розчини, компонентами яких є сольват і сіль. Область їхніх концентрацій охоплює вміст солі від 0,2 мольних часток і більше, а вміст розчинника при цьому складає менше 0,8 мольних часток. Фізико-хімічні та електрохімічні характеристики електролітів на основі розчинів сіль-сольватів у МВЕЕ НАН України почали досліджувати ще на початку 2000-х років чл.-кор. НАН України В. Д. Присяжний та д. х. н. С. О. Кириллов. Результати цих робіт із фізико-хімічних та електрохімічних характеристик сіль-сольватів різного складу представлено у вітчизняних та зарубіжних публікаціях [19–30].

У сіль-сольватних електролітах залежно від їхнього молекулярного складу (рівноваги між дисоційованими і сольватованими частинками, з одного боку, та іонними парами, з іншого), рівновагу між довго-ланцюговими та коротко-ланцюговими сульфідами можна регулювати за рахунок зміни концентрації солі. При цьому важливими є властивості розчинників та солі літію, а саме: діелектрична проникність, донорне число та склад аніона солі літію [31–33]. Крім цього, фізико-хімічні та електрохімічні характеристики сіль-сольватного електроліту – питому електропровідність, в'язкість, електрохімічну та термічну стабільність, здатність до утворення захисних плівок на поверхні літієвого анода визначають природа аніона та концентрація солі

літію, а також природа розчинника [34–40]. Перелічені параметри є важливими для забезпечення ефективної роботи акумуляторів, оскільки вони впливають на кінетику процесів розряду/заряду. Ця інформація для соль-сольватних електролітів є обмеженою, але необхідною для оптимізації експлуатаційних характеристик системи літій||сіль-сольватний електроліт||сірка.

Відомо, що лінійні ефіри $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n\text{-CH}_3$ здатні до утворення висококонцентрованих розчинів із солями літію [35]. Найбільшу розчинність (понад 0,5 мольних часток) має біс(трифторметан)сульфонімід літію (LiTFSI) у диметиловому ефірі тетраетиленгліколю (TEGDME). Це дозволяє отримувати розчини в широкому діапазоні концентрації солі і, таким чином, впливати на дисоціативно-асоціативні властивості багатокомпонентних електрохімічних систем, наприклад, таких як LiTFSI – TEGDME – Li_xS_y . Завдяки переліченим перевагам соль-сольватні електроліти все більш широко досліджують у літій-сірчаних електрохімічних системах [36, 41]. Відзначено, що стабільність питомої ємності сірки при циклуванні в соль-сольватних електролітах є високою завдяки високій, майже 100% кулонівській ефективності розряду/заряду.

Виходячи з вищесказаного, метою роботи є встановлення впливу концентраційного складу соль-сольватних електролітів LiTFSI – TEGDME та технологічних параметрів сірчаних електродів на їхні ємнісні та циклічні характеристики в акумуляторах із літійєвим анодом.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для виготовлення електродів використовували елементарну сірку

(Aldrich, $\geq 95\%$), із фракціями: $\delta_s \leq 150$ мкм, $\delta_s \leq 80$ мкм та $\delta_s \leq 40$ мкм. Катодні маси готували механічним змішуванням сірки з електропровідними компонентами, карбонізованою сажею (Super P, Timcal) і графітом (марки «ЕУЗ-М» Заваллівського графітового комбінату). Отриману суху суміш вносили до розчину сполучника (PVdF, Solef 6020) у N,N-диметилацетаміді та змішували за допомогою високообертової змішувалки до утворення однорідної густої маси, яку наносили на алюмінієву фольгу (50 мкм) за допомогою аплікатора. Виготовлені електроди мали наступні масові співвідношення компонентів:

Катодна маса №1: S – 50%, суміш Super P та графіту (1:1) – 35%, PVdF – 15%;

Катодна маса № 2: S – 70%, суміш Super P та графіту (1:1) – 20%, PVdF – 10%.

Маса сірки на поверхні алюмінієвого струмозмінача становила 1,7–2,2 мг/см². Площа поверхні електроду – 2 см².

Електроліти готували з біс(трифторметан)сульфоніміду літію (LiTFSI, Aldrich, $\geq 99\%$) та диметилового ефіру тетраетиленгліколю (TEGDME, Aldrich, 99%). Концентрація солі в електролітах становила в межах від 0,1 до 0,4 мольних часток (м. ч.). Питому електропровідність соль-сольватних електролітів визначали методом імпедансної спектроскопії (імпедансметр Z-2000, Elins) із використанням двоелектродних комірок із пласкопаралельними платиновими електродами. Постійні комірки встановлювали за 0,1 н розчином KCl. Величини питомої електропровідності розчинів LiTFSI – TEGDME залежно від концентрації та температури наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Питома електропровідність сіль-сольватних електролітів складу LiTFSI – TEGDME залежно від концентрації та температури

Table 1.

Specific electrical conductivity of salt-solvate electrolytes of LiTFSI – TEGDME composition depending on concentration and temperature.

№ п/п	Концентрація LiTFSI, м.ч.	Питома електропровідність, мСм/см				
		-10 °С	25 °С	40 °С	50 °С	60 °С
1.	0,1	–	2,0	2,9	3,5	4,3
2.	0,25	0,65	2,9	4,6	5,9	7,3
3.	0,33	–	2,5	4,2	5,5	7,2
4.	0,4	0,2	1,7	3,2	4,5	5,8
5.	0,5	0,08	1,2	2,35	2,4	4,6

Питома електропровідність концентрованих розчинів є відносно низькою, але за підвищеної температури суттєво збільшується та наближається до електропровідності, характерної для традиційних електролітів.

Електрохімічні дослідження проводили в макетних зразках дискових елементів (CR2016) з анодом із металічного літію. Для розділення електродного простору використовували поліпропіленовий сепаратор Celgard 2400 товщиною 25 мкм. Всі роботи з виготовлення електролітів, електрохімічних комірок та макетних зразків дискових елементів проводили в сухих рукавичних боксах.

Гальваностатичне циклування комірок проводили за допомогою багатоканальної системи циклування (BTS-3000, Neware)

за густини струму 0,1 мА/см² у діапазоні напруг розряду/заряду 1,5÷2,7 В за температури 30 °С. При цьому фіксували та аналізували декілька найбільш важливих параметрів, які описують ефективність системи Li-S в умовах циклування. Першим є збереження напруги розімкненого кола (НРК) безпосередньо після складання комірок, що свідчить про відсутність хімічної взаємодії сірки з розчинником у результаті утворення розчинних полісульфідів літію. В таблиці 2 наведено значення НРК, які зафіксовано після витримування складених Li-S-комірок протягом 2 год за температури 30°С. НРК безпосередньо після складання знаходилося в інтервалі 2,9÷3,0 В, але з часом спостерігаємо незначне зниження НРК, яке є найбільшим в електроліті з концентрацією LiTFSI 0,1 м. ч.

Таблиця 2

НРК літій-сірчаних комірок

Table 2.

The values of OCV of lithium-sulfur cells.

№ п/п	Концентрація LiTFSI, м. ч.	НРК після 2 годин, В
1.	0,1	2,63
2.	0,25	2,75
3.	0,33	2,72
4.	0,4	2,73

Другим важливим фактором є вплив концентрації солі в сіль-сольватному електrolіті на питому ємність сірки та її стабільність при розрядженні/зарядженні. На рис. 1 показано зміну питомої ємності сірки та кулонівської ефективності (КЕ) від номера циклу в електролітах із різною концентрацією LiTFSI. Аналіз наведених залежностей показує, що питома ємність та її стабільність при циклуванні залежать від концентрації солі в електроліті (рис. 1а). Надвисока концентрація LiTFSI в сіль-сольватному електроліті, з однієї сторони, призводить до зменшення ємності в результаті низької електропровідності, а з іншої, – до збільшення її стабільності при циклуванні за рахунок зменшення розчинності полісульфідів літію. У випадку електролітів із концентраціями LiTFSI 0,1 м. ч. і 0,25 м. ч. змен-

шення питомої ємності починається вже після 5 та 8 циклів, відповідно, а за концентрації солі 0,33 м.ч. – після 15–16 циклу. За максимальної концентрації солі (0,4 м. ч.) після перших кількох циклів ємність встановлюється на рівні 530–540 мА·год/г, а її зменшення при циклуванні не перевищує 0,25% за цикл. Відповідний вплив концентрації сіль-сольватного електроліту позначається і на залежності КЕ від номера циклу (рис. 1б). Різке зменшення питомої ємності сірки в електролітах із концентраціями LiTFSI 0,1 м. ч. і 0,25 м. ч. збігається зі значним провалом КЕ. За концентрації 0,33 м. ч. зменшення КЕ починається з 15–16 циклу, а у випадку електроліту з концентрацією солі 0,4 м. ч. залишається на рівні 92–94% упродовж усього циклування.

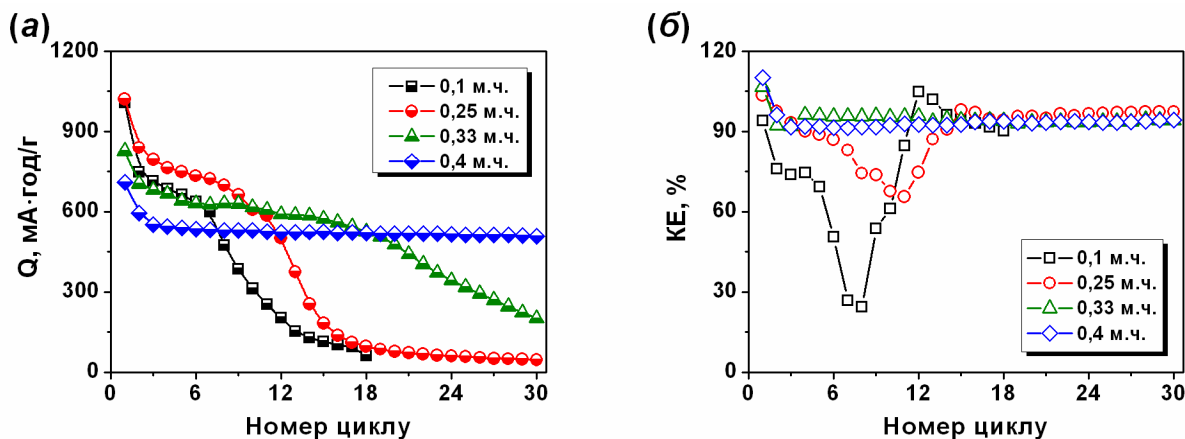


Рис. 1. – Залежності питомої розрядної ємності (а) та кулонівської ефективності (б) від номера циклу для сірчаного електрода зі вмістом сірки 50% при циклуванні в сіль-сольватних електролітах LiTFSI – TEGDME з різною концентрацією солі. Густина струму розряду/заряду – 0,1 мА/см².

Fig. 1. – Dependencies of specific discharge capacity (a) and coulombic efficiency (б) on cycle number for sulfur electrode with a sulfur content of 50% during cycling in salt-solvate electrolytes LiTFSI – TEGDME with different salt concentration. The discharge/charge current density is 0.1 mA/cm².

Аналіз представлених результатів показує, що основна причина зниження питомої ємності є наслідком утворення розчинних полісульфідів та їхньої міграції до електроліту з подальшою взаємодією з літійовим анодом, що призводить до виникнення процесу, відомого в літературі як «човниковий ефект» [42–44]. Результатом такого процесу є втрата сірки та підвищення опору комірки. Таким чином, позитивна дія сіль-сольватних електролітів із надвисокою концентрацією LiTFSI полягає в

пригніченні прояву «човникового ефекту» через обмеження кількості несольватованого розчинника в електроліті. Це сприяє збереженню сірки в складі катода і забезпечує стабільну питому ємність при циклуванні. Водночас збільшення концентрації сірки в складі електрода з 50% до 70% негативно позначається на питомій ємності та її залежності від густини струму в результаті прискореного насичення електрода нерозчинними полісульфідами літію Li_2S_2 та Li_2S .

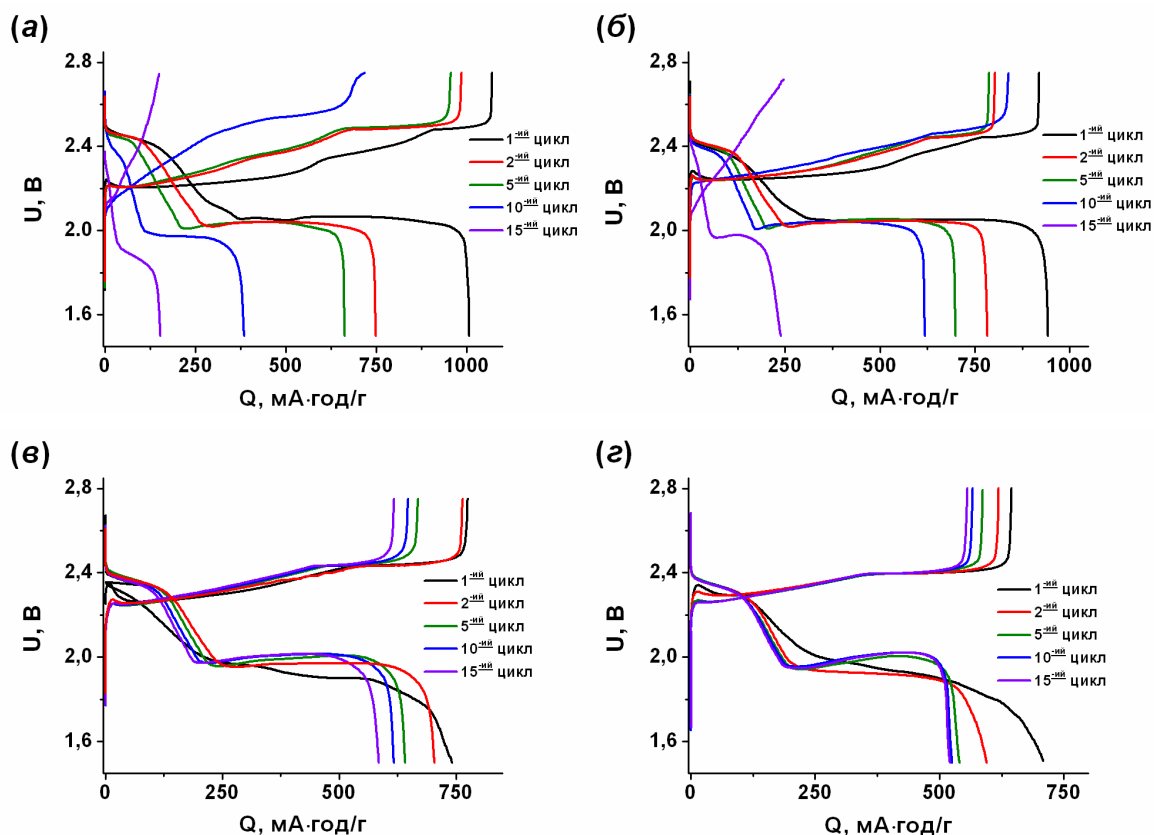


Рис. 2. – Розряд/зарядні криві сірчаного електрода в сіль-сольватних електролітах LiTFSI – TEGDME з різною концентрацією солі: а) 0,1 м. ч.; б) 0,25 м. ч.; в) 0,33 м. ч.; г) 0,4 м. ч. Катодна маса 1 – 50% сірки. Густина струму розряду/заряду – 0,1 мА/см².

Fig. 2. – Discharge/charge curves of sulfur electrode in salt-solvate electrolytes LiTFSI – TEGDME with different salt concentration: а) 0.1 m.f.; б) 0.25 m.f.; в) 0.33 m.f.; г) 0.4 m.f. Cathode mass 1 – 50% of sulfur. Discharge/charge current density – 0.1 mA/cm².

Типові криві розряду/заряду літій-сірчаних комірок, отримані в сіль-сольватних електролітах, мають два плато на розрядній і зарядній гілках (рис. 2).

Співвідношення між ємністю першої високовольтної ділянки та другої – низьковольтної, є дещо нижчим за теоретичне співвідношення відповідно до балансу розчинних та нерозчинних полісульфідів (1:3), що пов'язано з пасивацією катода малорозчинними полісульфідами літію та низькою електропровідністю електроліту. В електролітах із концентрацією LiTFSI 0,1 м. ч. та 0,25 м. ч. (рис. 2 а та рис. 2 б) питома ємність постійно зменшується, а перша ділянка за розрядної напруги 2,1 В, яка відповідає утворенню полісульфідів Li_2S_8 та L_2S_6 , майже зникає. При збільшенні концентрації солі LiTFSI до 0,33 м. ч. (рис. 2 в) питомі характеристики при циклуванні покращуються, а за концентрації солі 0,4 м. ч. (рис. 2 г) зменшення ємності спостерігають тільки на перших трьох-чотирьох циклах. Далі питома ємність та характер кривих розряду/заряду при циклуванні залишаються стабільними. Отримані результати дозволяють вважати, що сіль-сольватний електроліт складу 0,4 м. ч. LiTFSI – TEGDME є найбільш ефективним з точки зору забезпечення стабільності питомої ємності при циклуванні. Тому саме електроліт цього складу було використано при визначенні впливу деяких технологічних параметрів сірчаних електродів, які є важливими з точки зору питомої ємності та її залежності від густини струму та номера циклу.

Фракційний склад сірки та її концентрація в складі електрода впливають на макроструктуру електрода (розмір та об'єм пор) та електричний контакт між сіркою

та електропровідною добавкою. Це є важливим, враховуючи низьку провідність сірки та продуктів її розряду, що додатково ускладнюється значною зміною об'єму електрода в умовах розряду/заряду. Для оптимізації складу електрода ми провели низку експериментів, пов'язаних із визначенням концентраційного та фракційного впливу сірки на її ємнісні характеристики, в тому числі за підвищеної густини струму.

Для визначення залежності питомої ємності ($Q_{\text{пит}}$) від фракційного складу сірки було використано катода з різною фракцією сірки ($\delta_s \leq 150$ мкм; $\delta_s \leq 80$ мкм; $\delta_s \leq 40$ мкм). На рис. 3 та рис. 4 представлено залежності зміни $Q_{\text{пит}}$ при циклуванні сталою густиною струму (0,1 мА/см²) та швидкісні характеристики сірчаних електродів із різним концентраційним та фракційним складом сірки. За концентрації сірки 50% та сталої густини струму (рис. 3 а-в) зміна фракційного складу сірки з $\delta_s \leq 150$ мкм до $\delta_s \leq 40$ мкм призводить до збільшення питомої ємності, яка на 10 циклі складає 529 мА·год/г, 560 мА·год/г та 653 мА·год/г, відповідно, для фракцій сірки $\delta_s \leq 150$ мкм, $\delta_s \leq 80$ мкм та $\delta_s \leq 40$ мкм. Представлені результати показують, що зменшення розміру частинок із $\delta_s \leq 150$ мкм до $\delta_s \leq 40$ мкм сприяє збільшенню питомої ємності та підвищує її стабільність, особливо при використанні 70% сірки у складі електрода. Отримані дані свідчать про важливість оптимізації структури електродів для забезпечення їхніх ємнісних і кінетичних характеристик при використанні сіль-сольвату 0,4 м. ч. LiTFSI – TEGDME.

Електроди з концентрацією сірки 70% мали значно меншу питому ємність, яка за густини струму 0,1 мА/см² на 10 циклі

становила для фракцій $\delta_s \leq 150$ мкм, $\delta_s \leq 80$ мкм та $\delta_s \leq 40$ мкм, відповідно, 165 мА·год/г, 405 мА·год/г та 345 мА·год/г (рис. 4 а-в). Таким чином, зменшення розміру частинок сірки зі $\delta_s \leq 150$ мкм до $\delta_s \leq 40$ мкм в електродах із концентрацією сірки 50% сприяє зростанню $Q_{\text{пит}}$ орієнтовно на 20%. При збільшенні концентрації сірки з 50% до 70% за тих же умов циклування ємність зменшується на 71%, 27% та 52%, відповідно, для фракцій $\delta_s \leq 150$ мкм, $\delta_s \leq 80$ мкм та $\delta_s \leq 40$ мкм. Порівняння втрат ємності у разі зміни фракційного складу сірки та її концентрації показує, що пито-

ма ємність у сіль-сольватних електролітах є більш чутливою до зміни концентрації сірки, ніж до розміру її частинок. Залежності питомої ємності сірки від густини струму для електродів із різним фракційним складом та вмістом сірки 50%, які представлено на рис. 3 г, демонструють позитивний вплив зменшення розміру частинок із $\delta_s \leq 150$ мкм до $\delta_s \leq 40$ мкм на величину $Q_{\text{пит}}$ зі збільшенням густини струму. Перевагою електродів, виготовлених із фракції сірки $\delta_s \leq 80$ мкм, є повернення питомої ємності при зменшенні густини струму з 0,4 мА/см² до 0,1 мА/см².

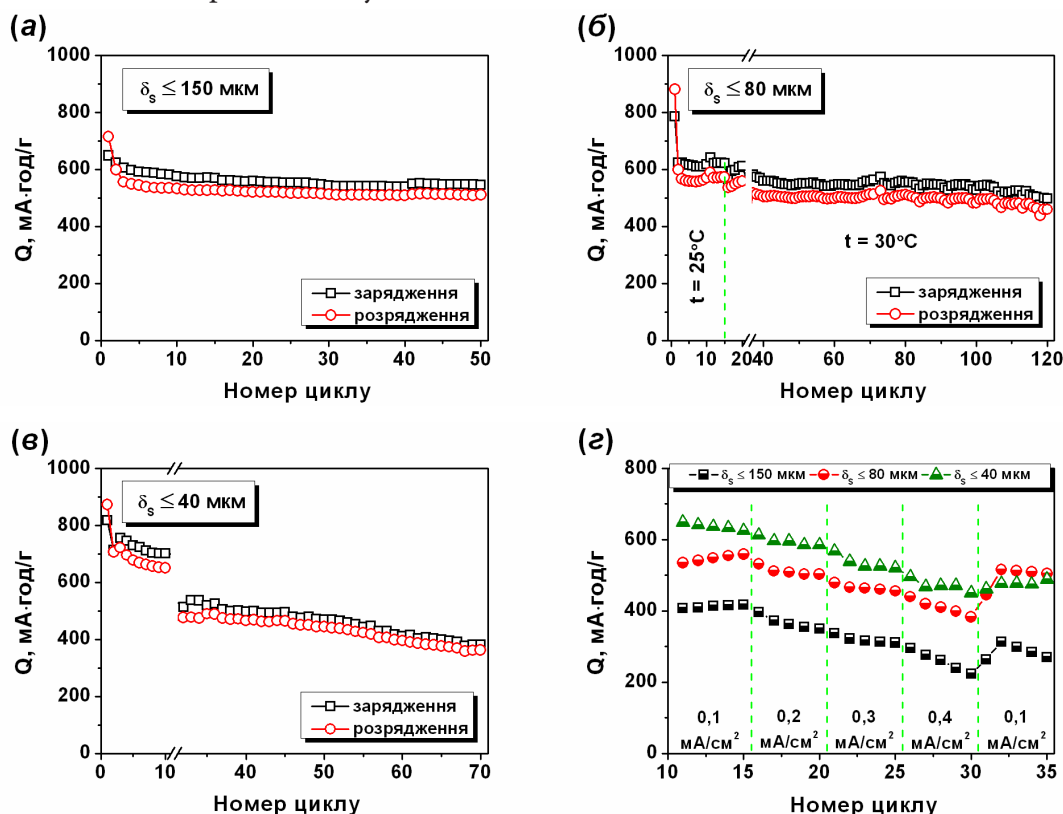


Рис. 3. – Залежності питомої ємності від номера циклу при сталій густині струму циклування (а-в) та швидкісні характеристики (г) сірчаних електродів із вмістом сірки 50% (катодна маса 1) із різним фракційним складом сірки. Електроліт: 0,4 м. ч. LiTFSI – TEGDME.

Fig. 3. – Dependencies of specific capacity on cycle number at constant cycling current density (a-v) and rate characteristics (г) of electrodes with sulfur content of 50% (cathode mass 1) with different sulfur fractional composition. Electrolyte: 0.4 m.f. LiTFSI – TEGDME.

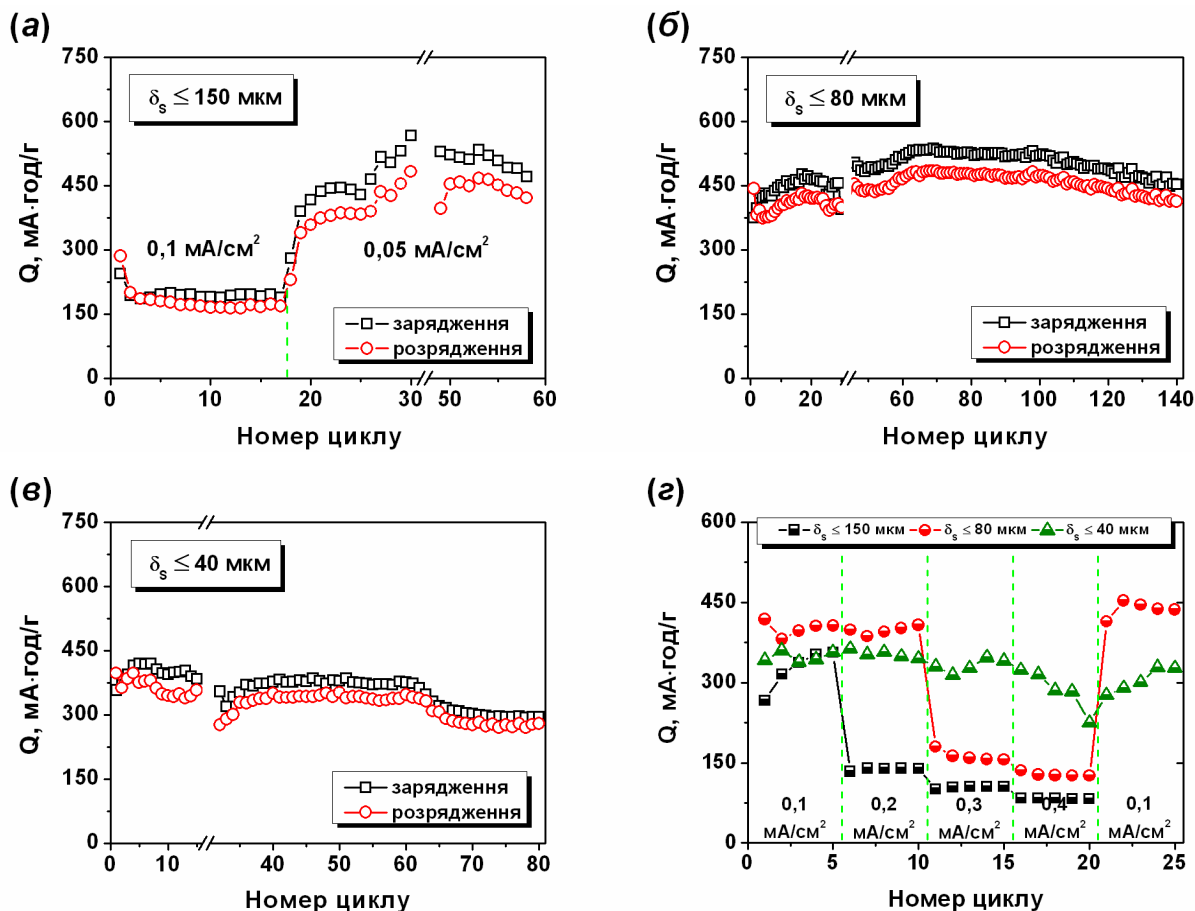


Рис. 4. – Залежності питомої ємності від номера циклу при сталій густині струму циклування (а-в) та швидкісні характеристики (г) сірчанних електродів із вмістом сірки 70% (катодна маса 2) з різним фракційним складом сірки. Електроліт: 0,4 м. ч. LiTFSI – TEGDME.

Fig. 4. – Dependencies of specific capacity on cycle number at constant cycling current density (a-в) and rate characteristics (г) of sulfur electrodes with sulfur content of 70% (cathode mass 2) with different sulfur fractional composition. Electrolyte: 0.4 m.f. LiTFSI – TEGDME.

Аналогічні залежності спостерігаємо і для електродів із концентрацією сірки 70% (рис. 4 г).

Криві розрядження/зарядження електродів із різним фракційним та концентраційним складом сірки наведено на рис. 5. Вони показують, що причина зменшення питомої ємності при циклуванні в основному полягає у зникненні ділянки за роз-

рядної напруги 2,4 В, яка відповідає утворенню малорозчинних полісульфідів Li_2S_2 і Li_2S . За густини струму 0,1 MA/cm² (рис. 5 а) залежно від фракційного складу сірки співвідношення першої та другої ділянок розрядної кривої складають 1:2,25 для фракції $\delta_s \leq 150$ мкм та 1:2,28 для фракції $\delta_s \leq 80$ мкм. За густини струму 0,4 MA/cm² (рис. 5 б) це співвідношення суттєво

зменшується і, відповідно, становить 1:1,5 та 1:2,2. При концентрації сірки 70% спостерігаємо не тільки зменшення питомої ємності, але й зміну в характері кривих розряду/заряду, які за кінцевої напруги 1,5 В та густини струму 0,1 мА/см² обмежуються тільки однією ділянкою, що відповідає утворенню розчинних полісульфідів. Більш високі питомі характеристики було

отримано при використанні катодної суміші, що складається з елементарної сірки з розмірами частинок $\delta_s \leq 80$ мкм та концентрацією сірки 50%. При такому складі на кривих розряду/заряду в діапазоні напруги 1,5÷2,8 В зберігаються обидві ділянки розрядної кривої, що залишаються стабільними при циклуванні.

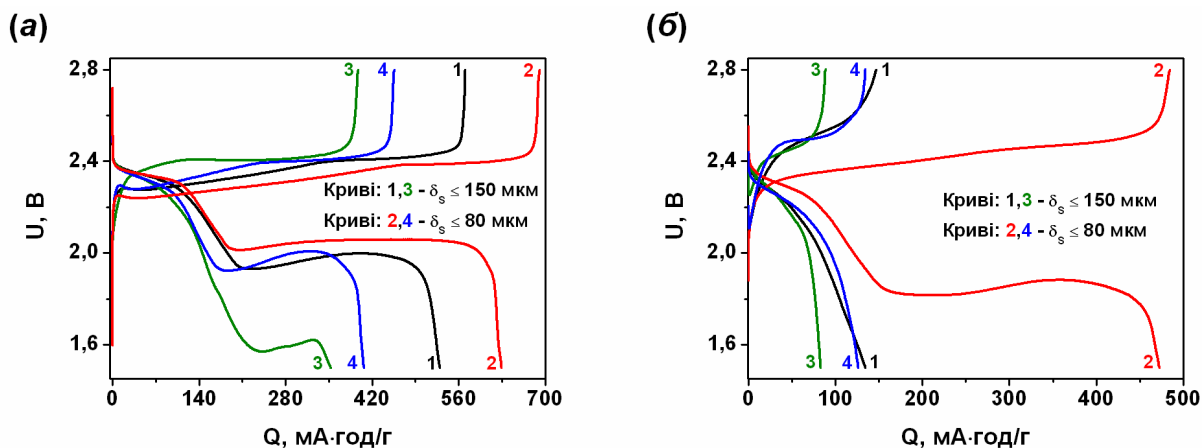


Рис. 5. – Криві розрядження/зарядження сірчаних електродів із різним концентраційним та фракційним складом при густині струму: а) 0,1 мА/см²; б) 0,4 мА/см². Криві 1, 2 – катодна маса 1 (S – 50%); криві 3, 4 – катодна маса 2 (S – 70%). Електроліт: 0,4 м. ч. LiTFSI – TEGDME. 1, 3 – $t = 25^\circ\text{C}$; 2, 4 – $t = 30^\circ\text{C}$.

Fig. 5. – Discharge/charge curves of sulfur electrodes with different concentration and fractional composition at current density: а) 0.1 mA/cm²; б) 0.4 mA/cm². Curves 1, 2 – cathode mass 1 (S – 50%); curves 3, 4 – cathode mass 2 (S – 70%). Electrolyte: 0.4 m.f. LiTFSI – TEGDME. 1, 3 – $t = 25^\circ\text{C}$; 2, 4 – $t = 30^\circ\text{C}$.

Отримані результати можна пояснити з огляду на характер спектрів імпедансу, отриманих для комірок із різним концентраційним та фракційним складом сірки у діапазоні частот від 50 кГц до 0,1 Гц (рис. 6). Спектри імпедансу для всіх досліджуваних комірок є подібними та характерними для літій-сірчаних систем [45]. Вони складаються з напівкола, що знаходиться в області високих частот і визначає процес перенесення заряду в твердо-електроліт-

ній плівці (ТЕП), сформованій на поверхні електрода, та лінійної ділянки в низькочастотній області, що відповідає дифузії іонів літію в електроді. Опір, пов'язаний з розчином електроліту, і опір перенесення заряду в ТЕП позначено на рис. 6 як R_c і R_{ct} , відповідно. Аналіз показує, що величини R_c на всіх спектрах майже не відрізняються, що свідчить про відносно стабільну іонну провідність, яка переважно залежить від електропровідності електроліту в міжелект-

тродному просторі та сепараторі. Величина R_{ct} залежить від концентраційного та фракційного складу сірки. Меншу величину опору напівкола комірок із фракцією сірки $\delta_s \leq 150$ мкм, як у випадку з 50%, так і 70%, можна пояснити з огляду на загальну величину активної поверхні сірки, що зумовлює, відповідно, її більш активну взаємодію з електролітом. За великого розміру частинок сірки $\delta_s \leq 150$ мкм поверхня є меншою, ніж у разі частинок із розміром $\delta_s \leq 80$ мкм. Тому пасивація частинок більших розмірів відбувається за більш низької концентрації полісульфідів, які утворюють твердо-електролітну плівку (ТЕП) на її поверхні, ніж у разі частинок із меншими розмірами. При

збільшенні концентрації сірки вплив розміру її частинок на величину опору напівкола зберігається. Більш високий опір комірок з 70% порівняно з 50%-концентрацією сірки пояснюється зменшенням кількості електропровідної домішки. Зменшення розміру фракції сірки зі $\delta_s \leq 150$ мкм до $\delta_s \leq 80$ мкм, як і збільшення її вмісту в електроді з 50% до 70%, призводить до збільшення напівкола, що відповідає опору ТЕП (рис. 6 а та рис. 6 б). Це пояснюється збільшенням активної поверхні сірки і, відповідно, її більш активної взаємодії з електролітом, що призводить до збільшення концентрації полісульфідів на поверхні розділення фаз.

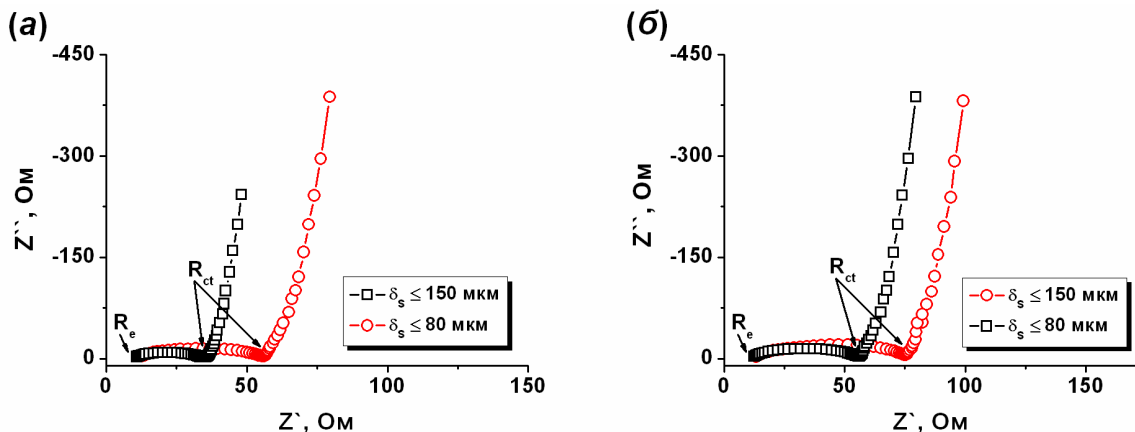


Рис. 6. – Спектри імпедансу Li-S комірок після складання: а) за концентрації сірки – 50%; б) за концентрації сірки – 70%

Fig. 6. – Impedance spectra of Li-S cells after assembly: а) for sulfur concentration – 50%; б) for sulfur concentration – 70%.

Відомо, що літій-сірчані системи мають значний рівень саморозряду (втрата ємності за рахунок самовільних хімічних та електрохімічних процесів). Цей недолік є однією з причин їхнього обмеженого практичного використання. При цьому втрачена при зберіганні питома ємність може бути або відновленою на наступних

циклах, або залишатися низькою і не повертатися до попередньої величини. Щоб визначити вплив складу електрода на величину саморозряду при зберіганні комірок, ми використали таку методику. Комірочки, попередньо заряджені густиною струму $0,1 \text{ mA/cm}^2$ до напруги 2,8 В, зберігали за температури 25–30 °С упродовж 820 годин

(~34 діб). Після зберігання комірки були розряджені до напруги 1,5 В. Порівняння питомої розрядної ємності сірки до та після зберігання показало, що залишкова питома ємність електроду зі вмістом сірки 50% складала 60,9% ємності до зберігання, а електрода зі вмістом сірки 70% – 48,2% (рис. 7). Але незважаючи на різницю за величиною втраченої ємності, обидва типи електродів практично повністю відновлюють свою попередню питому ємність після продовження циклування.

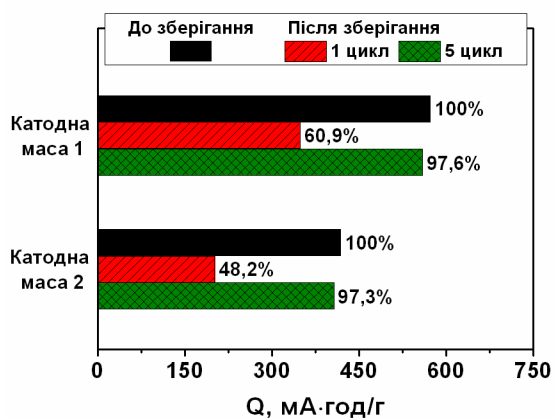


Рис. 7. – Вплив складу сірчаного електрода на саморозряд ($\delta_s \leq 80$ мкм). Електроліт: 0,4 м. ч. LiTFSI – TEGDME. Густина струму розряду/заряду – 0,1 мА/см²

Fig. 7. – The influence of the composition of the sulfur electrode on self-discharge ($\delta_s \leq 80$ μm). Electrolyte: 0.4 m.f. LiTFSI – TEGDME. The discharge/charge current density is 0.1 mA/cm².

ВИСНОВКИ. Досліджено вплив технологічних параметрів сірчаного електрода, а саме розміру частинок сірки, її вмісту у катоді та складу сіль-сольватного електроліту LiTFSI – TEGDME на питомі характеристики літій-сірчаних комірок при гальваностатичному циклуванні. Встановлено, що концентрація солі в складі сіль-сольватного

електроліту визначає питомі характеристики сірки та впливає на її стабільність при циклуванні. В електроліті з концентрацією літійової солі 0,4 м. ч. забезпечено найбільш стабільну питому ємність та високу кулонівську ефективність процесу розряду/заряду Li-S комірок при циклуванні.

Встановлено вплив фракційного складу сірки та її концентрації на величину питомої ємності літій-сірчаних комірок залежно від густини струму. Показано, що зменшення розміру частинок сірки з $\delta_s \leq 150$ мкм до $\delta_s \leq 40$ мкм сприяє збільшенню питомої ємності Li-S комірок приблизно на 20% та позитивно впливає на їхню стабільність при циклуванні.

Визначено, що збільшення концентрації сірки в складі катода з 50% до 70% призводить до суттєвого зменшення питомої ємності в результаті прискореної пасивації електрода важкорозчинними полісульфідами літію.

Показано, що в сіль-сольватних електролітах досягають високого рівня збереження питомої ємності в умовах довготривалого 820-годинного зберігання зарядженого сірчаного катода за температури ~30 °С. За вмісту сірки 50% та 70% у складі катода з фракційним складом $\delta_s \leq 80$ мкм повернення питомої ємності складає понад 97%.



ПОДЯКА. Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах держбюджетної теми «Стратегія підбору оптимального розчинника для створення високо-енергоємних джерел струму на основі електрохімічних систем лужний метал – сірка». Державний реєстраційний номер роботи – 0120U000159.

SPECIFIC CHARACTERISTICS OF SULFUR ELECTRODES IN SALT-SOLVATE ELECTROLYTES

N.I. Globa, V.A. Sirosh,
Yu.V. Shmatok, S.O. Kirillov*

*Joint Department of Electrochemical Energy
Systems of the NAS of Ukraine,
38 A Vernadsky Ave., 03680 Kyiv, Ukraine
e-mail: gnl-n@ukr.net

The influence of the technological parameters of the positive electrode and the composition of the salt-solvate electrolyte LiTFSI – TEGDME on the specific characteristics of sulfur electrodes during galvanostatic cycling in lithium-sulfur cells was studied. The dependences of the change in specific capacity on the cathode composition, the charge-discharge current density, and the preservation of the charged state were discussed.

It was found that the concentration of salt in salt-solvate electrolyte determines the specific characteristics of sulfur and affects its stability during cycling. It was determined that the most stable specific capacity and high Coulombic efficiency of the discharge/charge process of lithium-sulfur cells under long-term cycling conditions were ensured at lithium salt concentration of 0.4 molar fractions (m.f.) in the salt-solvate electrolyte.

The positive effect of reducing the size of sulfur particles and optimizing its concentration and the composition of conductive additives in the cathode on the specific characteristics of sulfur-containing electrodes during cycling was shown. It was determined that reducing the size of sulfur particles from $\delta_s \leq 150 \mu\text{m}$

to $\delta_s \leq 40 \mu\text{m}$ contributes to an increase in the specific capacity of lithium-sulfur cells by approximately 20% and had a positive effect on their stability during cycling.

It was established that increasing the concentration of sulfur in the cathode from 50% to 70% by mass leads to a significant decreased in the specific capacity of lithium-sulfur cells as a result of accelerated passivation of the electrode by poorly soluble lithium polysulfides.

It was shown that in salt-solvate electrolytes a high level of retention of specific capacity was achieved under the conditions of long-term storage of a charged sulfur cathode at the temperature of $\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$. With a sulfur content of 50% and 70% by mass in the composition of the cathode with a fractional composition of $\delta_s \leq 80 \mu\text{m}$, the return of the specific capacity was over 97%.

Keywords: salt-solvate, aprotic solvent, polysulfides, electrical conductivity, lithium-sulfur battery.

ЛІТЕРАТУРА

1. Armand M., Axmann P., Bresser D., Copley M., Edström K., Ekberg C., Guyomard D., Lestriez B., Novák P., Petranikova M., Porcher W., Trabesinger S., Wohlfahrt-Mehrens M., Zhang H. Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *Journal of Power Sources*, 2020. **479**. P. 228708.
2. Neumann J., Petranikova M., Meeus M., Gammarra J. D., Younesi R., Winter M., Nowak S. Recycling of lithium-ion batteries – Current state of the art, circular economy, and next generation recycling. *Advanced Energy Materials*, 2022. **12** (17). P. 2102917.
3. He J., Manthiram A. A review on the status and challenges of electrocatalysts in lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials*, 2019. **20**. P. 55–70.

4. Chen Y., Gao X., Su D., Wang C., Wang G. Accelerating redox kinetics of lithium-sulfur batteries. *Trends in Chemistry*, 2020. **2** (11). P. 1020–1033.
5. Zhao M., Li B. Q., Zhang X. Q., Huang J. Q., Zhang Q. A perspective toward practical lithium-sulfur batteries. *ACS Central Science*, 2020. **6** (7). P. 1095–1104.
6. Hou L. P., Zhang X. Q., Li B. Q., Zhang Q. Challenges and promises of lithium metal anode by soluble polysulfides in practical lithium-sulfur batteries. *Materials Today*, 2021. **45**. P. 62–76.
7. Pang Q., Liang X., Kwok C. Y., Nazar L. F. Advances in lithium-sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes. *Nature Energy*, 2016. **1** (9). P. 1–11.
8. Jin B., Li Y., Qian J., Zhan X., Zhang Q. Environmentally friendly binders for lithium-sulfur batteries. *ChemElectroChem*, 2020. **7** (20). P. 4158–4176.
9. Han X., Cai J., Wang X., Liu Y., Zhou H., Meng X. Understanding effects of conductive additives in lithium-sulfur batteries. *Materials Today Communications*, 2021. **26**. P. 101934.
10. Pope M. A., Aksay I. A. Structural design of cathodes for Li-S batteries. *Advanced Energy Materials*, 2015. **5** (16). P. 1500124.
11. Guo Q., Zheng Z. Rational design of binders for stable Li-S and Na-S batteries. *Advanced Functional Materials*, 2020. **30** (6). P. 1907931.
12. Liu Y. T., Liu S., Li G. R., Gao X. P. Strategy of enhancing the volumetric energy density for lithium-sulfur batteries. *Advanced Materials*, 2021. **33** (8). P. 2003955.
13. Liang J., Sun Z. H., Li F., Cheng H. M. Carbon materials for Li-S batteries: Functional evolution and performance improvement. *Energy Storage Materials*, 2016. **2**. P. 76–106.
14. Wang X., Qian Y., Wang L., Yang H., Li H., Zhao Y., Liu T. Sulfurized polyacrylonitrile cathodes with high compatibility in both ether and carbonate electrolytes for ultrastable lithium-sulfur batteries. *Advanced Functional Materials*, 2019. **29** (39). P. 1902929.
15. Wu F., Chu F., Ferrero G. A., Sevilla M., Fuertes A. B., Borodin O., Yu Y., Yushin G. Boosting high-performance in lithium-sulfur batteries via dilute electrolyte. *Nano Letters*, 2020. **20** (7). P. 5391–5399.
16. Lin Y., Huang S., Zhong L., Wang S., Han D., Ren S., Xiao M., Meng Y. Organic liquid electrolytes in Li-S batteries: actualities and perspectives. *Energy Storage Materials*, 2021. **34**. P. 128–147.
17. Liu T., Li H., Yue J., Feng J., Mao M., Zhu X., Hu Y. S., Li H., Huang X., Chen L., Suo L. Ultra-light electrolyte for high-energy lithium-sulfur pouch cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021. **60** (32). P. 17547–17555.
18. Weller C., Pampel J., Dörfler S., Althues H., Kaskel S. Polysulfide shuttle suppression by electrolytes with low-density for high-energy lithium-sulfur batteries. *Energy Technology*, 2019. **7** (12). P. 1900625.
19. Потапенко О. В., Крамаренко О. А., Присяжний В. Д. Сольватні електроліти для літєвих джерел струму. *Вісник Львівського університету. Серія: Хімія*, 2002. **42** (2). С. 146–148.
20. Sirenko V. I., Potapenko A. V., Prisiazhnyi V. D. Cost-effective and ecologically safe electrolyte for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 2008. **175** (1). P. 581–585.
21. Глоба Н. И., Присяжний В. Д., Потапенко А. В., Диамант В. А. Электрохимическое поведение катода $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ в электролитах на основе сольватов линейный эфир – литиевая соль. *Украинский химический журнал*, 2010. **76** (6). С. 101–104.
22. Глоба Н. И., Потапенко А. В., Присяжний В. Д., Лесничая Т. В., Кириллов С. А. Электрохимическое поведение наноразмерного TiO_2 в соль-сольватных электролитах. *Украинский химический журнал*, 2010. **76** (10). С. 101–105.
23. Tretyakov D. O., Prisiazhnyi V. D., Gafurov M. M., Rabadanov K. S., Kirillov S. A. Formation of contact ion pairs and solvation of Li^+ in sulfones: Phase diagrams, conductiv-

- ity, Raman spectra, and dynamics. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010. **55** (5). P. 1958–1964.
24. Globa N. I., Prisyazhnyi V. D., Potapenko A. V. Electrochemical characteristics of LiMn_2O_4 in electrolytes based on tetraethylene glycol dimethyl ether – LiBOB mixtures. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014. **50**. P. 33–37.
25. Globa N. I., Sirosh V. A., Prisyazhnyi V. D. Galvanostatic characteristics of FeS_2 in salt-solvate lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide and linear ether electrolytes. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014. **50**. P. 356–363.
26. Kirillov S. A., Gafurov M. M., Gorobets M. I., Ataev M. B. Raman study of ion pairing in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate. *Journal of Molecular Liquids*, 2014. **199**. P. 167–174.
27. Gorobets M. I., Ataev M. B., Gafurov M. M., Kirillov S. A. Raman study of solvation in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate. *Journal of Molecular Liquids*, 2015. **205**. P. 98–109.
28. Kirillov S. A., Gorobets M. I., Tretyakov D. O., Ataev M. B., Gafurov M. M. Phase diagrams and conductivity of lithium salt systems in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate. *Journal of Molecular Liquids*, 2015. **205**. P. 78–84.
29. Gorobets M. I., Ataev M. B., Gafurov M. M., Kirillov S. A. Speciation in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate, and dimethyl carbonate from Raman data: a minireview. *Journal of Spectroscopy*, 2016. **2016**. P. 1–12.
30. Globa N. I., Sirosh V. A., Kirillov S. A. Enhancing of electrochemical characteristics of Li-S system by means of optimization of sulfur electrode and electrolyte composition. *ECS Transactions*, 2020. **99** (1). P. 169–175.
31. Henderson W. A., McKenna F., Khan M. A., Brooks N. R., Young V. G., Frech R. Glyme – lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and glyme – lithium bis(perfluoroethanesulfonyl)imide phase behavior and solvate structures. *Chemistry of Materials*, 2005. **17** (9). P. 2284–2289.
32. Tamura T., Yoshida K., Hachida T., Tsuchiya M., Nakamura M., Kazue Y., Tachikawa N., Dokko K., Watanabe M. Physicochemical properties of glyme – Li salt complexes as a new family of room-temperature ionic liquids. *Chemistry Letters*, 2010. **39** (7). P. 753–755.
33. Yoshida K., Nakamura M., Kazue Y., Tachikawa N., Tsuzuki S., Seki S., Dokko K., Watanabe M. Oxidative-stability enhancement and charge transport mechanism in glyme – lithium salt equimolar complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 2011. **133** (33). P. 13121–13129.
34. Pappenfus T. M., Henderson W. A., Owens B. B., Mann K. R., Smyrl W. H. Complexes of lithium imide salts with tetraglyme and their polyelectrolyte composite materials. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004. **151** (2). P. A209–A215.
35. Henderson W. A. Glyme – lithium salt phase behavior. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110** (26). P. 13177–13183.
36. Dokko K., Tachikawa N., Yamauchi K., Tsuchiya M., Yamazaki A., Takashima E., Park J. W., Ueno K., Seki S., Serizawa N., Watanabe M. Solvate ionic liquid electrolyte for Li-S batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013. **160** (8). P. A1304–A1310.
37. Zhang C., Yamazaki A., Murai J., Park J. W., Mandai T., Ueno K., Dokko K., Watanabe M. Chelate effects in glyme/lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)-amide solvate ionic liquids, part 2: importance of solvate-structure stability for electrolytes of lithium batteries. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014. **118** (31). P. 17362–17373.
38. Wang H., Sunahiro S., Matsui M., Zhang P., Takeda Y., Yamamoto O., Imanishi N. A solvate ionic liquid as the anolyte for aqueous

- rechargeable Li-O₂ batteries. *ChemElectroChem*, 2015. **2** (8). P. 1144–1151.
39. Seki S., Serizawa N., Takei K., Umebayashi Y., Tsuzuki S., Watanabe M. Long-cycle-life lithium-sulfur batteries with lithium solvate ionic liquids. *Electrochemistry*, 2017. **85** (10). P. 680–682.
 40. Xu Y., Jiang X., Liu Z., Chen Z., Zhang S., Zhang Y. Solvate ionic liquid-based ionogels for lithium metal batteries over a wide temperature range. *Journal of Power Sources*, 2022. **546**. P. 231952.
 41. Suo L., Hu Y. S., Li H., Armand M., Chen L. A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nature Communications*, 2013. **4** (1). P. 1–9.
 42. Wang Y., Huang X., Zhang S., Hou Y. Sulfur hosts against the shuttle effect. *Small Methods*, 2018. **2** (6). P. 1700345.
 43. Ren W., Ma W., Zhang S., Tang B. Recent advances in shuttle effect inhibition for lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials*, 2019. **23**. P. 707–732.
 44. Long X., Zhu S. K., Song Y., Zheng M., Shi B., Shao J. J. Engineering the interface between separators and cathodes to suppress polysulfide shuttling in lithium-sulfur batteries. *New Carbon Materials*, 2022. **37** (3). P. 527–543.
 45. Першина К. Д., Сірош В. А., Глоба Н. І. Спектри електрохімічного імпедансу системи літій – сірка – біс(трифторметан)сульфонід літію: моделювання й аналіз температурної залежності. *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*, 2016. (5). С. 116–126.
- ### REFERENCES
1. Armand M., Axmann P., Bresser D., Copley M., Edström K., Ekberg C., Guyomard D., Lestriez B., Novák P., Petranikova M., Porcher W., Trabesinger S., Wohlfahrt-Mehrens M., Zhang H. Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *Journal of Power Sources*. 2020. **479**: 228708.
 2. Neumann J., Petranikova M., Meeus M., Gammarra J. D., Younesi R., Winter M., Nowak S. Recycling of lithium-ion batteries – Current state of the art, circular economy, and next generation recycling. *Advanced Energy Materials*. 2022. **12** (17): 2102917.
 3. He J., Manthiram A. A review on the status and challenges of electrocatalysts in lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials*. 2019. **20**: 55–70.
 4. Chen Y., Gao X., Su D., Wang C., Wang G. Accelerating redox kinetics of lithium-sulfur batteries. *Trends in Chemistry*. 2020. **2** (11): 1020–1033.
 5. Zhao M., Li B. Q., Zhang X. Q., Huang J. Q., Zhang Q. A perspective toward practical lithium-sulfur batteries. *ACS Central Science*. 2020. **6** (7): 1095–1104.
 6. Hou L. P., Zhang X. Q., Li B. Q., Zhang Q. Challenges and promises of lithium metal anode by soluble polysulfides in practical lithium-sulfur batteries. *Materials Today*. 2021. **45**: 62–76.
 7. Pang Q., Liang X., Kwok C. Y., Nazar L. F. Advances in lithium-sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes. *Nature Energy*. 2016. **1** (9): 1–11.
 8. Jin B., Li Y., Qian J., Zhan X., Zhang Q. Environmentally friendly binders for lithium-sulfur batteries. *ChemElectroChem*. 2020. **7** (20): 4158–4176.
 9. Han X., Cai J., Wang X., Liu Y., Zhou H., Meng X. Understanding effects of conductive additives in lithium-sulfur batteries. *Materials Today Communications*. 2021. **26**: 101934.
 10. Pope M. A., Aksay I. A. Structural design of cathodes for Li-S batteries. *Advanced Energy Materials*. 2015. **5** (16): 1500124.
 11. Guo Q., Zheng Z. Rational design of binders for stable Li-S and Na-S batteries. *Advanced Functional Materials*. 2020. **30** (6): 1907931.
 12. Liu Y. T., Liu S., Li G. R., Gao X. P. Strategy of enhancing the volumetric energy density for lithium-sulfur batteries. *Advanced Materials*. 2021. **33** (8): 2003955.
 13. Liang J., Sun Z. H., Li F., Cheng H. M. Carbon

- materials for Li-S batteries: Functional evolution and performance improvement. *Energy Storage Materials*. 2016. **2**: 76–106.
14. Wang X., Qian Y., Wang L., Yang H., Li H., Zhao Y., Liu T. Sulfurized polyacrylonitrile cathodes with high compatibility in both ether and carbonate electrolytes for ultrastable lithium-sulfur batteries. *Advanced Functional Materials*. 2019. **29** (39): 1902929.
 15. Wu F., Chu F., Ferrero G. A., Sevilla M., Fuertes A. B., Borodin O., Yu Y., Yushin G. Boosting high-performance in lithium-sulfur batteries via dilute electrolyte. *Nano Letters*. 2020. **20** (7): 5391–5399.
 16. Lin Y., Huang S., Zhong L., Wang S., Han D., Ren S., Xiao M., Meng Y. Organic liquid electrolytes in Li-S batteries: actualities and perspectives. *Energy Storage Materials*. 2021. **34**: 128–147.
 17. Liu T., Li H., Yue J., Feng J., Mao M., Zhu X., Hu Y. S., Li H., Huang X., Chen L., Suo L. Ultra-light electrolyte for high-energy lithium-sulfur pouch cells. *Angewandte Chemie International Edition*. 2021. **60** (32): 17547–17555.
 18. Weller C., Pampel J., Dörfler S., Althues H., Kaskel S. Polysulfide shuttle suppression by electrolytes with low-density for high-energy lithium-sulfur batteries. *Energy Technology*. 2019. **7** (12): 1900625.
 19. Potapenko O. V., Kramarenko O. A., Prysazhnyj V. D. Solvate electrolytes for lithium current sources. *Visnyk of the Lviv University. Series: Chemistry*. 2002. **42** (2): 146–148 (in Ukrainian).
 20. Sirenko V. I., Potapenko A. V., Prisyazhnyi V. D. Cost-effective and ecologically safe electrolyte for lithium batteries. *Journal of Power Sources*. 2008. **175** (1): 581–585.
 21. Globa N. I., Prisyazhnyj V. D., Potapenko A. V., Diamant, V. A. Jelektrohimičeskoe povedenie katoda $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ v jelektrolitah na osnove sol'vatov linejnij jefir – litievaja sol'. *Ukrainskij Himičeskij Zhurnal*. 2010. **76** (6): 101–104 (in Russian).
 22. Globa N. I., Potapenko A. V., Prisyazhnyj V. D., Lesnichaja T. V., Kirillov S. A. Jelektrohimičeskoe povedenie nanorazmernogo TiO_2 v sol'-sol'vatnyh jelektrolitah. *Ukrainskij Himičeskij Zhurnal*. 2010. **76** (10): 101–105 (in Russian).
 23. Tretyakov D. O., Prisyazhnyi V. D., Gafurov M. M., Rabadanov K. S., Kirillov S. A. Formation of contact ion pairs and solvation of Li^+ ion in sulfones: Phase diagrams, conductivity, Raman spectra, and dynamics. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2010. **55** (5): 1958–1964.
 24. Globa N. I., Prisyazhnyi V. D., Potapenko A. V. Electrochemical characteristics of LiMn_2O_4 in electrolytes based on tetraethylene glycol dimethyl ether – LiBOB mixtures. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2014. **50**: 33–37.
 25. Globa N. I., Sirosh V. A., Prisyazhnyi V. D. Galvanostatic characteristics of FeS_2 in salt-solvate lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide and linear ether electrolytes. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2014. **50**: 356–363.
 26. Kirillov S. A., Gafurov M. M., Gorobets M. I., Ataev M. B. Raman study of ion pairing in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate. *Journal of Molecular Liquids*. 2014. **199**: 167–174.
 27. Gorobets M. I., Ataev M. B., Gafurov M. M., Kirillov S. A. Raman study of solvation in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate. *Journal of Molecular Liquids*. 2015. **205**: 98–109.
 28. Kirillov S. A., Gorobets M. I., Tretyakov D. O., Ataev M. B., Gafurov M. M. Phase diagrams and conductivity of lithium salt systems in dimethyl sulfoxide, propylene carbonate and dimethyl carbonate. *Journal of Molecular Liquids*. 2015. **205**: 78–84.
 29. Gorobets M. I., Ataev M. B., Gafurov M. M., Kirillov S. A. Speciation in solutions of lithium salts in dimethyl sulfoxide, propylene

- carbonate, and dimethyl carbonate from Raman data: a minireview. *Journal of Spectroscopy*. 2016. **2016**: 1–12.
30. Globa N. I., Sirosh V. A., Kirillov S. A. Enhancing of electrochemical characteristics of Li-S system by means of optimization of sulfur electrode and electrolyte composition. *ECS Transactions*. 2020. **99** (1): 169–175.
 31. Henderson W. A., McKenna F., Khan M. A., Brooks N. R., Young V. G., Frech R. Glyme – lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and glyme – lithium bis(perfluoroethanesulfonyl)imide phase behavior and solvate structures. *Chemistry of Materials*. 2005. **17** (9): 2284–2289.
 32. Tamura T., Yoshida K., Hachida T., Tsuchiya M., Nakamura M., Kazue Y., Tachikawa N., Dokko K., Watanabe M. Physicochemical properties of glyme – Li salt complexes as a new family of room-temperature ionic liquids. *Chemistry Letters*. 2010. **39** (7): 753–755.
 33. Yoshida K., Nakamura M., Kazue Y., Tachikawa N., Tsuzuki S., Seki S., Dokko K., Watanabe M. Oxidative-stability enhancement and charge transport mechanism in glyme – lithium salt equimolar complexes. *Journal of the American Chemical Society*. 2011. **133** (33): 13121–13129.
 34. Pappenfus T. M., Henderson W. A., Owens B. B., Mann K. R., Smyrl W. H. Complexes of lithium imide salts with tetraglyme and their polyelectrolyte composite materials. *Journal of the Electrochemical Society*. 2004. **151** (2): A209–A215.
 35. Henderson W. A. Glyme – lithium salt phase behavior. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006. **110** (26): 13177–13183.
 36. Dokko K., Tachikawa N., Yamauchi K., Tsuchiya M., Yamazaki A., Takashima E., Park J. W., Ueno K., Seki S., Serizawa N., Watanabe M. Solvate ionic liquid electrolyte for Li-S batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013. **160** (8): A1304–A1310.
 37. Zhang C., Yamazaki A., Murai J., Park J. W., Mandai T., Ueno K., Dokko K., Watanabe M. Chelate effects in glyme/lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)-amide solvate ionic liquids, part 2: importance of solvate-structure stability for electrolytes of lithium batteries. *Journal of Physical Chemistry C*. 2014. **118** (31): 17362–17373.
 38. Wang H., Sunahiro S., Matsui M., Zhang P., Takeda Y., Yamamoto O., Imanishi N. A solvate ionic liquid as the anolyte for aqueous rechargeable Li-O₂ batteries. *ChemElectroChem*. 2015. **2** (8): 1144–1151.
 39. Seki S., Serizawa N., Takei K., Umebayashi Y., Tsuzuki S., Watanabe M. Long-cycle-life lithium-sulfur batteries with lithium solvate ionic liquids. *Electrochemistry*. 2017. **85** (10): 680–682.
 40. Xu Y., Jiang X., Liu Z., Chen Z., Zhang S., Zhang Y. Solvate ionic liquid-based ionogels for lithium metal batteries over a wide temperature range. *Journal of Power Sources*. 2022. **546**: 231952.
 41. Suo L., Hu Y. S., Li H., Armand M., Chen L. A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nature Communications*. 2013. **4** (1): 1–9.
 42. Wang Y., Huang X., Zhang S., Hou Y. Sulfur hosts against the shuttle effect. *Small Methods*. 2018. **2** (6): 1700345.
 43. Ren W., Ma W., Zhang S., Tang B. Recent advances in shuttle effect inhibition for lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials*. 2019. **23**: 707–732.
 44. Long X., Zhu S. K., Song Y., Zheng M., Shi B., Shao J. J. Engineering the interface between separators and cathodes to suppress polysulfide shuttling in lithium-sulfur batteries. *New Carbon Materials*. 2022. **37** (3): 527–543.
 45. Pershina K. D., Sirosh V. A., Globa N. I. Спектры електрохімічного імпедансу системи літій-сірка-біс(трифторметан)сульфонімід літійу: моделювання у аналіз температурної залежності. *Research Bulletin of the National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"*. 2016. (5): 116–126 (in Ukrainian).

Стаття надійшла 31.03.2023