

УДК 544.643.076.2+544.6.018.462

ВЛИЯНИЕ БИС-(ОКСАЛАТО)БОРАТА ЛИТИЯ НА ЗАРЯДНО-РАЗРЯДНОЕ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОЕ ЦИКЛИРОВАНИЕ ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В СУЛЬФОЛАНОВЫХ РАСТВОРАХ ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ

© 2022 г. Л. В. Шеина^а, *, А. Л. Иванов^а, Е. В. Карасева^а, **, В. С. Колосницын^а

^аУфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

*e-mail: sheina.l.v@gmail.com

**e-mail: karaseva@anrb.ru

Поступила в редакцию 09.04.2021 г.

После доработки 08.07.2021 г.

Принята к публикации 15.07.2021 г.

Изучено влияние бис-(оксалато)бората лития (LiBOB) на физико-химические свойства растворов перхлората лития в сульфолане и длительность циклирования литиевого электрода. Установлено, что введение в сульфолановые растворы LiClO₄ небольшого количества LiBOB (0.24 М) незначительно увеличивает вязкость растворов, но не приводит к снижению удельной электропроводности. Увеличение содержания LiBOB приводит к снижению удельной электропроводности и увеличению вязкости, энергий активации электропроводности и вязкого течения электролитного раствора. Показано, что коррелированная электропроводность раствора, содержащего две соли с общей концентрацией 1.54 М, существенно выше коррелированной электропроводности 1.5 М раствора LiClO₄ в сульфолане, что может указывать на образование ионных ассоциатов высокого порядка в присутствии LiBOB. Введение бис-(оксалато)бората лития в сульфолановые растворы перхлората лития увеличивает сопротивление поверхностных пленок на металлическом литиевом электроде и длительность его циклирования. Основным фактором, определяющим длительность циклирования литиевого электрода, является не электропроводность поверхностных пленок, образующихся на литиевом электроде, а их защитные свойства.

Ключевые слова: литиевый электрод, циклирование, электролиты для литиевых аккумуляторов, сульфолан, лития бис-(оксалато)борат, перхлорат лития

DOI: 10.31857/S0424857022010133

ВВЕДЕНИЕ

Металлический литий является одним из наиболее перспективных активных материалов для отрицательных электродов аккумуляторов нового поколения, таких как Li–S и Li–O₂ [1]. Существует ряд нерешенных проблем, препятствующих коммерциализации аккумуляторов с отрицательным электродом на основе металлического лития: склонность к образованию при катодном осаждении электрохимически неактивных мелкодисперсных осадков дендритной или мшистой структуры; активное взаимодействие металлического лития, особенно свежесформованного при катодном осаждении, с компонентами электролитных систем (растворителями и анионами фоновых солей), приводящее к их деструкции [2, 3].

Одним из способов замедления или предотвращения негативных процессов, сопровождающих катодно-анодное циклирование литиевого

электрода, является формирование на поверхности литиевого электрода барьерных пленок, обладающих высокой литий-ионной проводимостью и хорошими защитными свойствами по отношению к компонентам электролитных систем.

Поверхностные барьерные пленки с необходимыми свойствами могут быть сформированы на литиевом электроде различными способами, например, введением в электролит специальных реагентов [4–6] или нанесением предварительно сформированных литий-ион проводящих пленок [7, 8]. Наиболее простым и удобным в исполнении способом является введение в электролит реагентов, способных при взаимодействии с металлическим литием образовывать поверхностные пленки с требуемыми свойствами. В качестве таких реагентов предложено использовать органические соединения – винилкарбонат, фторэтиленкарбонат [6, 9, 10] – или литиевые соли с реакционноспособными анионами, такие как LiNO₃

и LiBOB [6, 11, 12]. Большой интерес в качестве реагента, способного образовывать на поверхности металлического литиевого электрода барьерные пленки с высокой электропроводностью и хорошими защитными свойствами, вызывает *бис*-(оксалато)борат лития (LiBOB). Так, эффективность циклирования металлического лития в растворах LiBOB в карбонатных растворителях выше, чем в растворах других литиевых солей, и составляет 92.5%, в то время как в растворах LiClO₄ – 72.3% [13]. Однако использование LiBOB в качестве индивидуальной электролитной соли затруднено из-за его ограниченной растворимости в карбонатных растворителях, особенно линейного строения (~0.7–0.8 М), и невысокой электропроводности образующихся растворов [14–16]. Поэтому предложено использовать LiBOB в качестве добавки в электролитные растворы, содержащие литиевые соли, обладающие хорошей растворимостью и диссоциирующей способностью [17–19].

Большой интерес в качестве растворителей для электролитов энергоемких аккумуляторов представляют сульфоны [12, 20]. Интерес к сульфоновым электролитным системам обусловлен их высокой окислительной устойчивостью [20–22]. Однако сульфоны могут подвергаться восстановлению, особенно таким сильным восстановителем как металлический литий [12, 23]. Ранее нами было изучено поведение литиевого электрода в сульфолановых электролитных растворах и показано влияние природы аниона литиевой соли и полисульфидов лития на эффективность и длительность циклирования литиевого электрода [24–26].

Целью настоящей работы было изучение влияния *бис*-(оксалато)бората лития на циклирование металлического литиевого электрода в сульфолановых растворах перхлората лития. Поскольку длительность циклирования литиевого электрода увеличивается с ростом концентрации солей в электролитах [27, 28], суммарная концентрация LiClO₄ и LiBOB в изученных сульфолановых растворах была близкой к насыщению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфолан (тетраметилсульфон, 99%, Sigma-Aldrich) очищали и осушали двойной вакуумной перегонкой. *Бис*-(оксалато)борат лития (99.8%, Rockwood Lithium, Германия) использовали без дополнительной очистки. Перхлорат лития был перекристаллизован из водных растворов и осушен в вакууме при 100°C в присутствии молекулярных сит.

Растворимость LiBOB в сульфолане была определена следующим образом. В сульфолан, при температуре 30°C, последовательно вводили

навески соли до образования насыщенного раствора. Об образовании насыщенного раствора судили по прекращению растворения соли и образованию твердой донной фазы. Затем к насыщенному раствору LiBOB в сульфолане небольшими порциями (вес порции растворителя был не более 1% от веса раствора) добавляли чистый сульфолан до полного растворения донной фазы соли. Молярную концентрацию полученного раствора рассчитывали исходя из веса растворителя и соли, а молярную концентрацию – после определения относительной плотности раствора. Оценка показала, что растворимость LiBOB в сульфолане составляет 1.10 ± 0.02 М.

Электролитные растворы для исследований готовили растворением навесок LiBOB в растворах LiClO₄ в сульфолане. Приготовление растворов осуществляли в перчаточном боксе, заполненном сухим воздухом (точка росы –56°C).

Физико-химические свойства растворов солей исследовали в температурном диапазоне 25–60°C по общепринятым методикам. Удельную электропроводность измеряли в стеклянных двухэлектродных ячейках с черненными платиновыми электродами на частоте 1000 Гц с помощью измерителя иммитанса E7-21 (ОАО “МНИПИ”, Беларусь). Термостатирование ячеек осуществляли в термостате-криостате МК-70 (Германия) с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Кинематическую вязкость измеряли в стеклянных вискозиметрах Убеллоде, модернизированных для измерений безводных систем [29].

Относительную плотность растворов определяли пикнометрическим методом. Ошибка определения электропроводности и вязкости не превышала 1.0%, относительной плотности ~0.02%.

Изучение циклируемости литиевого электрода и определение эффективных чисел переноса иона лития (t_{Li^+}) проводили по методикам, изложенным в нашей предыдущей работе [30]. Использовали герметичные ячейки типа Swagelok® cell (материал – нержавеющая сталь) с плоскопараллельными дисковыми электродами. Рабочие ($S = 6.35$ см²) и вспомогательные ($S = 5$ см²) электроды были изготовлены из литиевой фольги толщиной 100 мкм (99.99%, China Energy Lithium Co., Китай). В качестве сепаратора использовали 2 слоя сепарационного материала Celgard®3501 ($S = 6.35$ см²). Объем электролита составлял 10 мкл/см².

Гальваностатическую поляризацию симметричных Li|Li ячеек осуществляли при 30°C с помощью батарейного тестера BT2-100PG [31], а спектры электрохимического импеданса регистрировали с помощью потенциостата/гальваностата SP-200 с функцией импедансного спектрометра (BioLogic, Франция) в частотном диапазоне 25 Гц–100 кГц. Диапазон потенциалов

Таблица 1. Физико-химические свойства (30°C) и энергии активации электропроводности и вязкого течения растворов LiClO₄ [36–38] и LiBOB [30] в сульфолане и трехкомпонентных растворов LiClO₄–LiBOB–сульфолан

Концентрация соли, М		$\chi \times 10^3$, Ом ⁻¹ см ⁻¹	$\eta \times 10^3$, Па с	ρ , г см ⁻³	$\chi \cdot \eta \times 10^6$, Ом ⁻¹ см ⁻¹ Па с	$t_{Li^+} \pm 0.03$	$E_{акт}, \pm 0.05$, кДж моль ⁻¹	
LiClO ₄	LiBOB						$E_{акт}(\chi)$	$E_{акт}(\eta)$
1.0	–	2.22	27.4	1.317	60.8	0.39	18.1	23.6
1.5	–	2.10	51.1	1.342	107.3	–	–	–
–	1.0	1.60	44.6	1.334	71.4	0.46	24.1	30.2
0.75	0.24	2.14	32.6	1.324	69.8	0.40	19.8	25.5
0.94	0.60	1.52	90.6	1.364	137.7	0.47	24.9	32.8

катодной и анодной поляризации литиевого электрода ограничивали ± 500 мВ, плотность тока составляла 0.2 мА см⁻². Количество электричества при катодном осаждении и анодном растворении лития составляло 1.0 мА ч см⁻². Разброс результатов не превышал $\pm 10\%$. Эффективное число переноса иона лития (t_{Li^+}) оценивали методом, описанном в работах [32, 33].

Токи обмена литиевого электрода (i_0 , мА см⁻²) рассчитывали из полученных значений сопротивлений переноса заряда через фазовую границу (R_2) по формуле:

$$i_0 = \frac{RT \times 10^3}{z \cdot F \cdot R_2 \cdot S \cdot 2}, \quad (1)$$

где i_0 – плотность тока обмена, мА см⁻²; R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж К⁻¹ моль⁻¹; T – температура, К; z – количество электронов, принимающих участие в элементарном акте реакции; F – постоянная Фарадея, 96 500 Кл моль⁻¹; R_2 – сопротивление переноса заряда, Ом; S – площадь электрода, см².

Средние значения напряжений при катодной и анодной поляризации рабочего электрода на каждом цикле (\bar{U} , В) рассчитывали по уравнению (2) [23, 34]:

$$\bar{U} = \frac{\sum_{i=0}^n U_i}{n}, \quad (2)$$

где $\sum_{i=0}^n U_i$ – сумма измеренных напряжений U (В) при катодной или анодной поляризации рабочего электрода на каждом цикле через опреде-

ленные промежутки времени; n – количество измеренных напряжений U (В) через определенные промежутки времени в катодном или анодном полцикле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства растворов LiClO₄–LiBOB–сульфолан

Введение в сульфолановые растворы перхлората лития LiBOB, при сохранении общей концентрации литиевых солей 1.0 и 1.5 М, приводит к снижению удельной электропроводности (χ) и увеличению вязкости (η), энергий активации электропроводности ($E_{акт}(\chi)$) и вязкого течения ($E_{акт}(\eta)$) (табл. 1). Наиболее сильно LiBOB оказывает влияние на физико-химические свойства концентрированного раствора. Так, скорректированная электропроводность ($\chi \cdot \eta$) сульфоланового раствора, содержащего две соли с общей концентрацией 1.54 М, существенно выше скорректированной электропроводности 1.5 М раствора LiClO₄ в сульфолане. Высокая вязкость и, как следствие, высокая скорректированная электропроводность концентрированного раствора, содержащего 0.94 М LiClO₄ и 0.6 М LiBOB, могут быть следствием образования ионных ассоциатов высокого порядка – ионных тройников и ионных квадрупольей [35].

Эффективные числа переноса катиона лития (t_{Li^+}) в растворах, содержащих LiBOB, выше, чем в растворе LiClO₄.

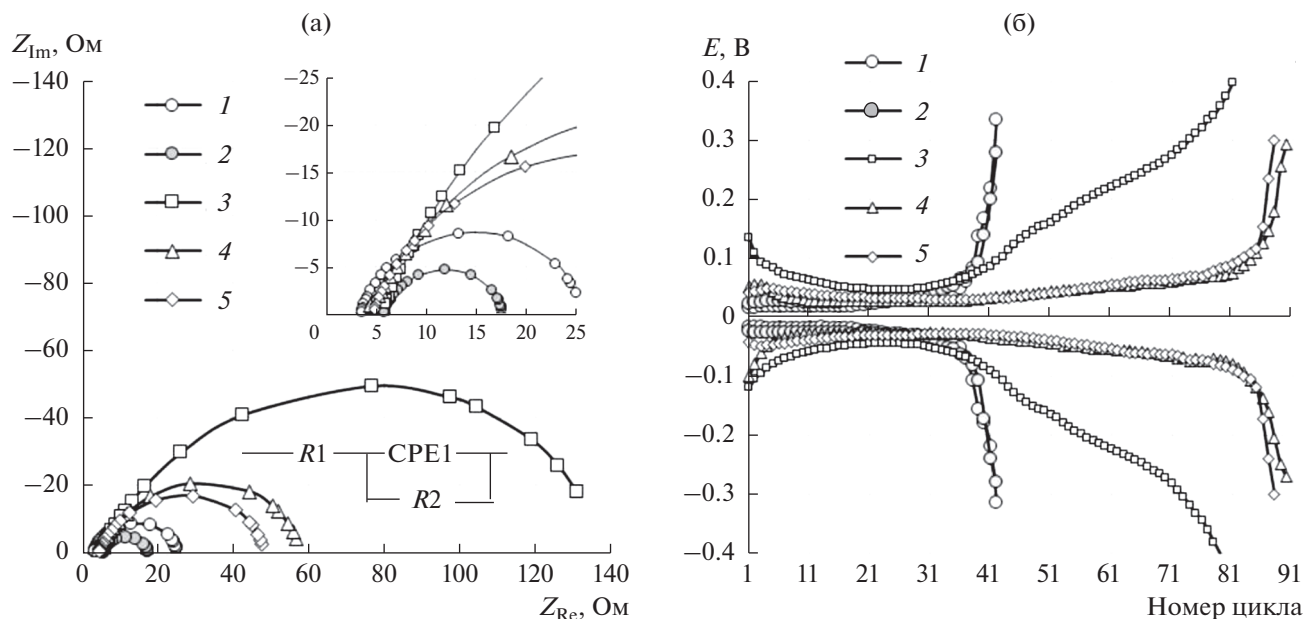


Рис. 1. Годографы импеданса симметричных ячеек Li|электролит|Li через 20 ч термостатирования при +30°C (а) и изменение средних значений напряжений на ячейках в процессе их циклической катодно-анодной поляризации (б): 1 – 1 М раствор LiClO₄ в сульфолане [30]; 2 – 1.5 М раствор LiClO₄ в сульфолане; 3 – 1 М раствор LiBOB в сульфолане [30]; 4 – раствор 0.24 М LiBOB + 0.75 М LiClO₄ в сульфолане; 5 – раствор 0.60 М LiBOB + 0.94 М LiClO₄ в сульфолане.

Циклирование литиевого электрода в системе LiClO₄–LiBOB–сульфолан

Годографы импеданса ячеек Li|электролит|Li с электролитами различного состава представляют собой дуги полуокружностей с центрами, расположенными ниже оси абсцисс (рис. 1а). Сопротивление пассивирующих пленок на поверхности литиевого электрода определяли по длине хорды окружности, отсекаемой на действительной оси.

Годографы импеданса литий-литиевых ячеек наилучшим образом описываются эквивалентной схемой, представленной на рис. 1а, где R1 – сопротивление электролита в межэлектродном зазоре; R2 – сопротивление переноса заряда через фазовую границу электрод/электролит; CPE1 = R1⁻¹(jω)⁻ⁿ¹ – элемент постоянной фазы, отражающий неоднородность границ электрод/электролит.

Из значений сопротивлений переноса заряда через фазовую границу (R2) были рассчитаны токи обмена литиевого электрода (*i*₀, mA см⁻²). Рассчитанные значения элементов эквивалентных схем литий-литиевых ячеек с различными электролитами и токи обмена суммированы в табл. 2.

Исследования свойств литиевого электрода методом электрохимического импеданса показали, что введение бис-(оксалато)бората лития в сульфолановые растворы перхлората лития при-

водит к увеличению сопротивления поверхностных пленок на литиевом электроде. Это было ожидаемо, исходя из значения сопротивления поверхностных пленок на литиевом электроде в 1 М растворе бис-(оксалато)бората лития в сульфолане.

Независимо от солевого состава, увеличение концентрации литиевых солей в растворах с 1 до 1.5 М приводит к небольшому уменьшению сопротивления поверхностных пленок, формирующихся на литиевом электроде: в 1.4 раза для системы LiClO₄–сульфолан и в 1.3 раза для системы LiClO₄–LiBOB–сульфолан (табл. 2).

Скорость электрохимических реакций на литиевом электроде в сульфолановых растворах перхлората лития примерно в 2–3 раза больше, чем в растворах перхлората лития, содержащих бис-(оксалато)борат лития, о чем свидетельствуют различия в рассчитанных значениях токов обмена, представленных в табл. 2.

При катодно-анодном циклировании симметричных литий-литиевых ячеек средние значения напряжений на ячейках коррелируют с сопротивлением поверхностных пленок, образующихся на литиевом электроде при длительном хранении в электролитах различного состава (рис. 1б). По мере циклирования средние значения величин напряжений на ячейках первоначально снижают-

Таблица 2. Элементы эквивалентных схем ячеек Li|электролит|Li с электролитами на основе сульфолановых растворов литиевых солей

Элементы эквивалентных схем	Литиевая соль				
	1 M LiClO ₄	1.5 M LiClO ₄	1 M LiBOB	0.24 M LiBOB 0.75 M LiClO ₄	0.60 M LiBOB 0.94 M LiClO ₄
R1, Ом	2.98	5.82	5.66	4.38	4.69
R2, Ом	17.0	12.1	137.6	56.6	44.6
P1	3.73×10^{-5}	5.43×10^{-5}	2.66×10^{-5}	4.31×10^{-5}	2.61×10^{-5}
n1	0.853	0.837	0.778	0.770	0.819
i ₀ , mA см ⁻²	1.5×10^{-1}	2.2×10^{-1}	1.9×10^{-2}	4.6×10^{-2}	5.9×10^{-2}

Примечание. P1 – фактор пропорциональности; n – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение, $-1 \leq |n| \leq 1$.

ся, затем стабилизируются, а через некоторое количество циклов начинают быстро возрастать. Более сложную форму имеет зависимость напряжения от количества циклов ячеек с электролитом на основе 1 M LiBOB. В процессе циклирования после некоторого снижения напряжение на ячейке начинает плавно увеличиваться. В целом напряжение на ячейках определяется солевым составом электролитов и коррелирует с сопротивлением пассивирующих пленок на литиевом электроде.

Длительность циклирования литиевого электрода также зависит от солевого состава электролитной системы и практически не зависит от концентрации электролитной соли. Так, в 1 и 1.5 M растворах LiClO₄ в сульфолане было получено по 42 цикла. Введение бис-(оксалато)бората лития привело к увеличению длительности циклирования металлического литиевого электрода в сульфолановых растворах перхлората лития примерно в 2 раза – с 42 до 89 циклов.

Следует отметить, что длительность циклирования литиевого электрода коррелирует с сопротивлением пассивирующей пленки, образующейся на поверхности литиевого электрода при длительном контакте с электролитным раствором и не коррелирует с электропроводностью изученных электролитных систем. С увеличением R2 длительность циклирования металлического литиевого электрода увеличивается. Исключение составляет 1 M раствор LiBOB в сульфолане, для

которого наблюдаются самые высокие значения R2 (137.6 Ом), а длительность циклирования металлического литиевого электрода больше (81 цикл), чем в растворах LiClO₄, но меньше, чем в растворах, содержащих смеси солей.

Исследования показали, что основным фактором, определяющим длительность циклирования литиевого электрода, является не электропроводность поверхностных пленок, образующихся на литиевом электроде, а их защитные свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что введение бис-(оксалато)бората лития в растворы перхлората лития в сульфолане незначительно уменьшает их электропроводность, но существенно увеличивает вязкость и скорректированную электропроводность. Корректированная электропроводность раствора, содержащего перхлорат и бис-(оксалато)борат лития с общей концентрацией 1.54 M, существенно выше скорректированной электропроводности 1.5 M раствора перхлората лития в сульфолане, что может указывать на образование ионных ассоциатов высокого порядка в присутствии LiBOB.

Сопротивление поверхностных пленок на металлическом литиевом электроде и длительность его циклирования в сульфолановых электролитных растворах определяется природой аниона литиевой соли. Введение бис-(оксалато)бората ли-

тия в сульфолановые растворы перхлората лития увеличивает сопротивление поверхностных пленок на металлическом литиевом электроде и длительность его циклирования. Корреляции между длительностью циклирования металлического литиевого электрода и удельной ионной электропроводностью изученных электролитных систем не наблюдается.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Химия”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № АААА-А20-120012090022-1 “Развитие методов повышения эффективности аккумулирования электрической энергии в электрохимических системах различного типа. Разработка новых электролитов и электродных материалов для суперконденсаторов, литиевых и литий-ионных аккумуляторов, повышающих их удельную энергию, мощность и длительность эксплуатации”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В разделе Supplementary Materials представлены температурные зависимости удельной электропроводности ($\chi \times 10^3$, Ом⁻¹ см⁻¹), динамической вязкости ($\eta \times 10^3$, Па с), скорректированной электропроводности ($\chi\eta \times 10^6$, Ом⁻¹ см⁻¹ Па с) и относительной плотности (ρ , г см⁻³) сульфолановых растворов LiClO₄, LiBOB и их смесей в табличном и графическом виде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Varzi, A., Thanner, K., Scipioni, R., Di Lecce, D., Hassoun, J., Dörfler, S., Altheus, H., Kaskel, S., Prehal, C., and Freunberger, S.A., Current status and future perspectives of lithium metal batteries, *J. Power Sources*, 2020, vol. 480, p. 228803. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228803>
2. Wu, X., Pan, K., Jia, M., Ren, Y., He, H., Zhang, L., and Zhang, S., Electrolyte for lithium protection: From liquid to solid, *Green Energy & Environment*, 2019, vol. 4, p. 360. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.05.003>
3. Wang, Q., Wang, H., Wu, J., Zhou, M., Liu, W., and Zhou, H., Advanced electrolyte design for stable lithium metal anode: From liquid to solid, *Nano Energy*, 2021, vol. 80, p. 105516. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105516>
4. Peled, E., The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, p. 2047.
5. Von Aspern, N., Ręschenthaler, G.-V., Winter, M., and Cekić-Lasković, I., Fluorine and Lithium: Ideal Partners for High-Performance Rechargeable Battery Electrolytes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, vol. 58, p. 15978. <https://doi.org/10.1002/ange.201901381>
6. Guo, J., Wen, Z., Wu, M., Jin, J., and Liu, Y., Vinylene carbonate—LiNO₃: A hybrid additive in carbonic ester electrolytes for SEI modification on Li metal anode, *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 51, p. 59. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.12.008>
7. Xu, R., Cheng, X.-B., Yan, C., Zhang, X.-Q., Xiao, Y., Zhao, C.Z., Huang, J.-Q., and Zhang, Q., Artificial Interphases for Highly Stable Lithium Metal Anode, *Matter*, 2019, vol. 1, p. 317. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.05.016>
8. Cheng, X.-B., Zhang, R., Zhao, C.-Z., and Zhang, Q., Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review, *Chem. Rev.* 2017, vol. 117, p. 10403. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00115>
9. Park, S.-J., Hwang, J.-Y., Yoon, C. S., Jung, H.G., and Sun, Y.-K., Stabilization of Lithium-Metal Batteries Based on In-Situ Formation of Stable Solid Electrolyte Interphase Layer, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, no. 21, p. 17985.
10. Zhang, X.-Q., Cheng, X.-B., Chen, X., Yan, C., and Zhang, Q., Fluoroethylene Carbonate Additives to Render Uniform Li Deposits in Lithium Metal Batteries, *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 1605989. <https://doi.org/10.1002/adfm.201605989>
11. Li, S., Yang, L., Wang, P., Li, Z., Li, W., Liu, H., and Cui, X., Targeted research on the single role of lithium Bis(oxalate)borate in the film-forming process through a novel lithium salt-free electrolyte system, *J. Power Sources*, 2020, vol. 471, p. 228426. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228426>
12. Li, C., Wang, P., Li, S., Zhao, D., Zhao, Q., Liu, H., and Cui, X., Active Mechanism of the Interphase Film-Forming Process for an Electrolyte Based on a Sulfolane Solvent and a Chelato-Borate Complex, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, no. 30, p. 25744.
13. Ding, F., Xu, W., Chen, X., Zhang, J., Engelhard, M.H., Zhang, Y., Johnson, B.R., Crum, J.V., Blake, T.A., Liu, X., and Zhang, J.-G., Effects of Carbonate Solvents and Lithium Salts on Morphology and Coulombic Efficiency of Lithium Electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, no. 10, p. A1894. <https://doi.org/10.1149/2.100310jes>
14. Ли, С.Я., Куи, С.Л., Су, С.Л., Ши, С.М., Ли, Г.С. Электрохимическое поведение двух типов тройных смесей электролитов с бис-(оксалат)боратом лития. *Электрохимия*. 2012. Т. 48. С. 569. [Li, S.Y., Cui, X.L., Xu, X.L., Shi, X.M., and Li, G.X., Electrochemical performances of two kinds of ternary electro-

- lyte mixtures with lithium bis (oxalate)borate, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 518.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193511090126>
15. Бушкова, О.В., Ярославцева, Т.В., Добровольский, Ю.А. Новые соли лития в электролитах для литий-ионных аккумуляторов (обзор). *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 763. [Bushkova, O.V., Yaroslavtseva, T.V., and Dobrovolsky, Y.A., New Lithium Salts in Electrolytes for Lithium-Ion Batteries (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 677.]
<https://doi.org/10.7868/S0424857017070015>
16. Fan, L.-Z., Xing, T., Awan, R., and Qiu, W., Studies on lithium bis(oxalato)-borate/propylene carbonate-based electrolytes for Li-ion batteries, *Ionics*, vol. 17, p. 491.
<https://doi.org/10.1007/s11581-011-0551-5>
17. Hofmann, A. and Hanemann, T., Novel electrolyte mixtures based on dimethyl sulfone, ethylene carbonate and LiPF₆ for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2015, vol. 298, p. 322.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.071>
18. Santee, S., Xiao, A., Yang, L., Gnanaraj, J., and Lucht, B.L., Effect of combinations of additives on the performance of lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2009, vol. 194, p. 1053.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.012>
19. Zhang, S.S., An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery, *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, p. 1423.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.06.016>
20. Flamme, B., Haddad, M., Phansavath, P., Ratovelomanana-Vidal, V., and Chagnes, A., Anodic Stability of New Sulfone-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *ChemElectroChem.*, 2018, vol. 5, p. 2279.
<https://doi.org/10.1002/celec.201701343>
21. Shao, N., Sun, X.-G., Dai, S., and Jiang, D., Electrochemical Windows of Sulfone-Based Electrolytes for High-Voltage Li-Ion Batteries, *Phys. Chem. B.*, 2011, vol. 115, p. 12120.
<https://doi.org/10.1021/jp204401t>
22. Wu, F., Zhou, H., Bai, Y., Wang, H., and Wu, C., Toward 5 V Li-Ion Batteries: Quantum Chemical Calculation and Electrochemical Characterization of Sulfone-Based High-Voltage Electrolytes, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2015, vol. 7, no. 27, p. 15098.
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b04477>
23. Иванов, А.Л. Электрохимия литиевого электрода в электролитных системах, содержащих полисульфиды лития: Автореф. дис. канд. хим. наук. Уфа, 2011. 22 с.
24. Колосницын, В.С., Иванов, А.Л., Карасева, Е.В. Катодное осаждение лития на нержавеющую сталь из сульфолановых электролитных систем. *Электрохим. энергетика*. 2009. Т. 9. № 1. С. 25.
25. Колосницын, В.С., Карасева, Е.В., Иванов, А.Л. Электрохимия литиевого электрода в растворах полисульфидов лития. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 609. [Kolosnitsyn, V.S., Karaseva, E.V., and Ivanov, A.L., Electrochemistry of a lithium electrode in lithium polysulfide solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 564.]
<https://doi.org/10.1134/S1023193508050091>
26. Колосницын, В.С., Иванов, А.А., Карасева, Е.В., Мочалов, С.Э., Кузьмина, Е.В. Влияние полисульфидов лития на циклирование литиевого электрода в 1 М LiClO₄ в сульфолане. *Электрохим. энергетика*. 2013. Т. 13. № 3. С. 144.
27. Liu, X., Shen, C., Gao, N., Hou, Q., Song, F., Tian, X., He, Y., Huang, J., Fang, Z., and Xie, K., Concentrated electrolytes based on dual salts of LiFSI and LiODFB for lithium-metal battery, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 289, p. 422.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.09.085>
28. Qian, J.F., Henderson, W.A., Xu, W., et al., High rate and stable cycling of lithium metal anode, *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, p. 6362.
<https://doi.org/10.1038/ncomms7362>
29. Шеина, Л.В. Физико-химические и электрохимические свойства электролитных систем на основе сульфонов: Дис. канд. хим. наук. Уфа, 2009. С. 60.
30. Шеина, Л.В., Иванов, А.Л., Карасева, Е.В., Колосницын, В.С. Физико-химические и электрохимические свойства растворов бис(оксалато)бората лития в сульфолане. *Электрохимия*. 2021. Т. 57. № 12.
31. Мочалов, С.Э., Антипин, А.В., Колосницын, В.С. Многоканальное устройство тестирования вторичных химических источников тока и электрохимических ячеек. *Научное приборостроение*. 2009. Т. 19. № 3. С. 88. [Mochalov, S.E., Antipin, A.V., and Kolosnitsyn, V.S., Multichannel test system for secondary chemical current sources and electrochemical cells, *Scientific instrumentation*, 2009, vol. 19, no. 3, p. 88.]
URL: <http://213.170.69.26/en/magazine.php>
32. Evans, J., Vincent, C.A., and Bruce, P.G., Electrochemical measurement of transference number in polymer electrolytes, *Polymer.*, 1987, vol. 28, p. 2324.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90394-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90394-6)
33. Bruce, P.G., Evans, J., and Vincent, C.A., Conductivity and Transference Number Measurements on Polymer Electrolytes, *Solid State Ionics*, 1988, vols. 28–30, p. 918.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90304-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90304-9)
34. Ishikawa, M., Machino, S., and Morita, M., Electrochemical control of a Li metal anode interface: improvement of Li cyclability by inorganic additives compatible with electrolytes, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 473, nos. 1–2, p. 279.
35. Эркабаев, А.М., Ярославцева, Т.В., Бушкова, О.В. Квантово-химическое и ИК-спектроскопическое исследование ионной ассоциации в растворах LiCF₃SO₃ в ацетонитриле. *Журн. физической химии*. 2020. Т. 94. С. 706. [Erkabaev, A.M., Yaroslavtseva, T.V., and Bushkova, O.V., Quantum-Chemical and IR Spectroscopic Study of Ionic Association in Solutions of LiCF₃SO₃ in Acetonitrile, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2020, vol. 94, p. 933.]
<https://doi.org/10.31857/S0044453720050064>

36. Колосницын, В.С., Шеина, Л.В., Мочалов, С.Э. Физико-химические и электрохимические свойства растворов литиевых солей в сульфолане. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 620. [Kolosnitsyn, V.S., Sheina, L.V., and Mochalov, S.E., Physicochemical and electrochemical properties of sulfolane solutions of lithium salts, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 575.]
<https://doi.org/10.1134/S102319350805011X>
37. Колосницын, В.С., Слободчикова, Н.В., Шеина, Л.В. Электропроводность растворов перхлората лития в сульфоланах различного строения. *Электрохимия*. 2001. Т. 37. С. 703. [Kolosnitsyn, V.S., Slobodchikova, N.V., and Sheina, L.V., Electroconduction of Lithium Perchlorate Solutions in Sulfolanes, *Russ. J. Electrochem.*, 2001, vol. 37, p. 599.]
<https://doi.org/10.1023/A:1016666517462>
38. Karaseva, E.V., Kuzmina, E.V., Kolosnitsyn, D.V., Shakirova, N.V., Sheina, L.V., and Kolosnitsyn, V.S., The mechanism of effect of support salt concentration in electrolyte on performance of lithium-sulfur cells, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 296, no. 10, p. 1102.]
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.019>