

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.27 + 541.136/.136.88 + 541.138/.138.3

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО  
ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЫ В ЛИТИЙ-СЕРНЫХ ЯЧЕЙКАХ:  
ОБРАЗОВАНИЕ ОКТАСУЛЬФИДА ЛИТИЯ

© 2019 г. Э. М. Хамитов<sup>a,\*</sup>, Е. В. Кузьмина<sup>a,\*\*</sup>, Д. В. Колосницын<sup>a</sup>, В. С. Колосницын<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук, Уфимский федеральный исследовательский центр,  
Уфимский институт химии, Уфа, 450054, Россия

\* e-mail: khamitovem@gmail.com

\*\* e-mail: kuzmina@anrb.ru

Поступила в редакцию 28.09.2018 г.

После доработки 15.11.2018 г.

Принята к публикации 15.11.2018 г.

Представлены результаты квантово-химического моделирования первой стадии электрохимического восстановления серы  $S_8$  до  $Li_2S_8$ . Оценены тепловые эффекты образования всех возможных интермедиатов электрохимического восстановления серы до октасульфида лития. Установлена последовательность этих элементарных реакций. Структура и свойства образующихся интермедиатов охарактеризованы методом AIM.

**Ключевые слова:** квантово-химическое исследование, DFT, CCSD, QTAIM, полисульфиды лития, литий-серный аккумулятор

**DOI:** 10.1134/S0044453719060141

Электрохимическая система Li–S — одна из наиболее перспективных систем для создания электрохимических аккумуляторов с рекордными энергетическими характеристиками. Теоретическая удельная энергия электрохимической системы Li–S по разным оценкам составляет 2300–2600 Вт ч/кг [1, 2], поэтому ожидается что литий-серные аккумуляторы могут обладать удельной энергией порядка 600–700 Вт ч/кг. К тому же сера доступна (16-й элемент по распространенности в земной коре), дешева и безопасна для человека и окружающей среды. Поэтому интерес к исследованиям процессов в системе литий–сера неуклонно возрастает.

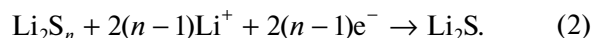
Механизм электрохимических превращений серы и ее соединений в литий-серных аккумуляторах исследуется как экспериментальными [3–9], так и теоретическими методами [10–13]. Несмотря на большое количество опубликованных работ, механизм электрохимического восстановления серы при разряде литий-серных ячеек детально не изучен: работы носят разрозненный и иногда противоречивый характер. Причина этого — многостадийность процесса электрохимического восстановления серы и многообразие промежуточных продуктов ее восстановления.

На первой стадии электрохимического восстановления октета серы происходит электрохими-

ческое восстановление серы до октасульфида лития:



На последующих стадиях образовавшийся октасульфид лития через ряд промежуточных соединений электрохимически восстанавливается до сульфида лития:



Цель данной работы — исследование механизма электрохимического восстановления серы. Подробно рассмотрена первая стадия электрохимического восстановления  $S_8$  до  $Li_2S_8$ . Для понимания механизма исследуемого процесса проанализированы все возможные промежуточные стадии, включающие в себя перенос электрона(ов) и взаимодействие промежуточных продуктов с катионами  $Li^+$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian 09 [14]. Поиск равновесных геометрических параметров и расчет энергетических характеристик серы  $S_8$  и возможных промежуточных продуктов ее восстановления выполняли без учета сольвата-

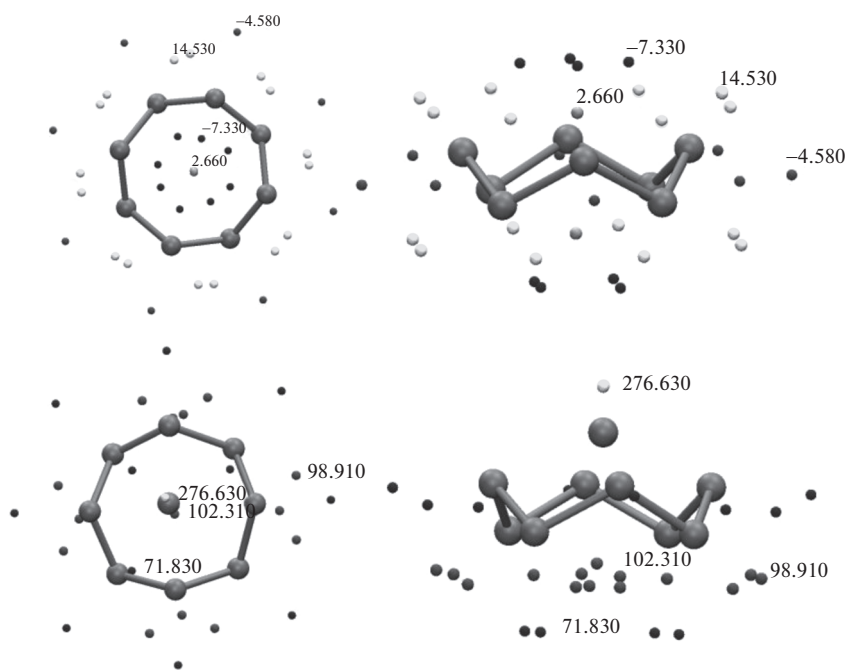


Рис. 1. Карта ESP (ккал/моль) молекулы  $S_8$  и катиона  $S_8Li^+$ . Черными и белыми точками отображены экстремумы на поверхности.

ции. Процедуру оптимизации и расчет колебательной задачи выполняли методом TPSS/aug-cc-pVTZ для корректного описания анионов, а электронную корреляцию учитывали единичным расчетом на уровне возмущения объединенных кластеров CCSD (CCSD/aug-cc-pVTZ//TPSS/aug-cc-pVTZ). Все структуры, рассчитанные в данной работе, являются стационарными точками на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), что доказано решением колебательной задачи. Частицы с неспаренным электроном рассчитывали, используя неограниченный метод Хартри–Фока/Кона–Шама. Для визуализации результатов моделирования использовали программу VMD [15].

Энтальпию реакции  $\Delta H$  и сродство к электрону EA определяли как разность абсолютных энтальпий конечных и исходных реагентов по закону Гесса. Абсолютную энтальпию рассчитывали при стандартных условиях ( $T = 298$  K). Величины изменения энтальпии реакций приведены с учетом термической поправки и энергии нулевых колебаний. Анализ волновой функции на уровне теории QTAIM Бейдера для стационарных точек проводили с помощью программы AIMAll [16]. Для построения исходных структур интермедиатов реакции восстановления серы до октасульфида лития, содержащих катионы лития, проведены количественные оценки электростатического потенциала реагентов по методике, описанной в работе [17].

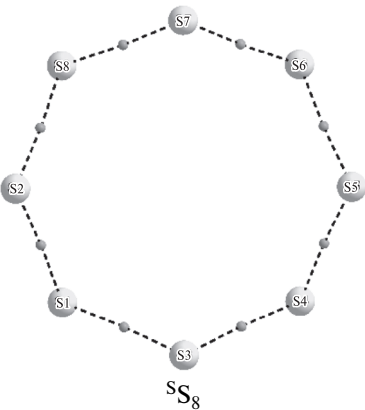
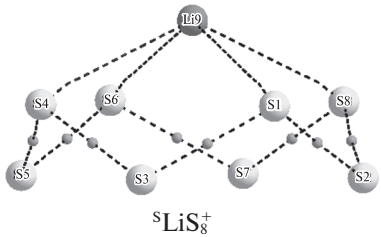
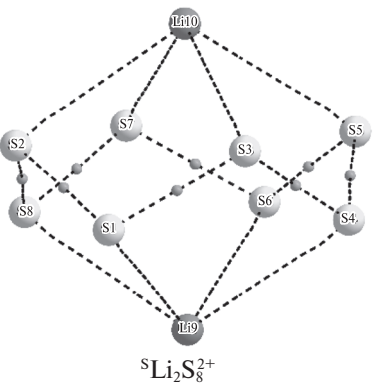
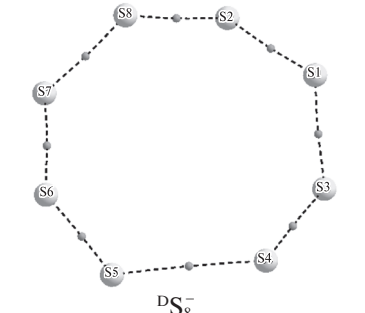
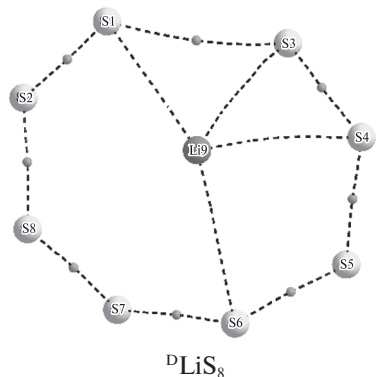
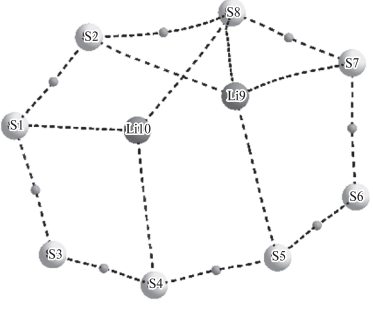
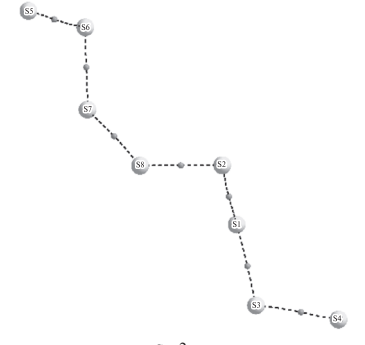
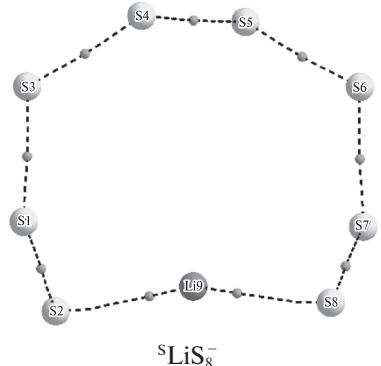
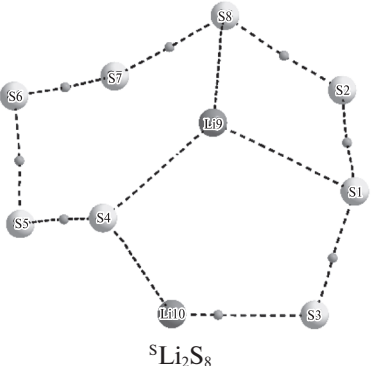
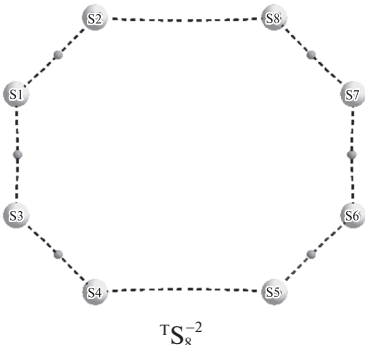
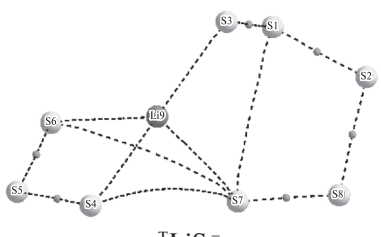
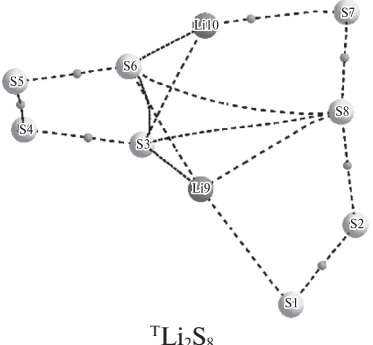
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве исходной структуры молекулы серы использовали циклическую молекулу  $S_8$  с группой симметрии  $D_{4d}$  по номенклатуре Шенфлиса. Для определения области пространства координации катиона лития на молекуле серы рассчитывали трехмерную карту электростатического потенциала (ESP) октета серы  $S_8$  (рис. 1).

Установлено, что наиболее вероятными областями пространства будут точки минимумов со значением  $ESP = -7.35$  ккал/моль. Ввиду симметрии молекулы серы таких экстремумов всего восемь, по четыре с каждой стороны кольца молекулы. При построении исходной структуры комплекса серы с катионом лития последний помещали в соответствующую область пространства – в центр пересечения четырех экстремумов. Аналогичным образом, для построения комплекса, содержащего второй катион лития, построили и проанализировали карту ESP для катиона  $S_8Li^+$  (рис. 1).

Из данных расчетов (табл. 1) следует деформация структуры  $S_8$  при добавлении электронов. Так, при добавлении одного электрона к  $S_8$  образуется анион  $S_8^-$ , в структуре которого связь S4–S5 удлиняется по сравнению с исходной молекулой на  $0.781$  Å; остальные длины связей S–S увеличиваются менее значительно – максимальное значение  $\geq 0.028$  Å. Наличие восьми критических

**Таблица 1.** Структура и положение критических точек связей и путей связи (пунктиром) всех исследуемых частиц (длины связей приведены в Å)

$S_8$	+0Li <sup>+</sup>	+1Li <sup>+</sup>	+2Li <sup>+</sup>
+0e <sup>-</sup>	 <p><math>S_8^0</math></p>	 <p><math>S_8Li_8^0</math></p>	 <p><math>S_8Li_2S_8^0</math></p>
+1e <sup>-</sup>	 <p><math>S_8^1</math></p>	 <p><math>S_8Li_8^1</math></p>	 <p><math>S_8Li_2S_8^1</math></p>
+2e <sup>-</sup>	 <p><math>S_8^2</math></p>	 <p><math>S_8Li_8^2</math></p>	 <p><math>S_8Li_2S_8^2</math></p>
+2e <sup>-</sup>	 <p><math>S_8^3</math></p>	 <p><math>S_8Li_8^3</math></p>	 <p><math>S_8Li_2S_8^3</math></p>

Примечание. Индексы S, D и T перед брутто-формулой обозначают электронное спиновое состояние системы.

**Таблица 2.** Тепловой эффект и сродство к электрону возможных элементарных стадий электрохимического восстановления серы до октасульфида лития (ккал/моль)

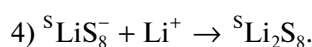
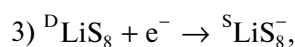
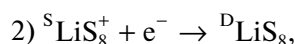
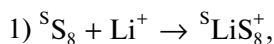
Процесс	EA	Процесс	$\Delta_r H$
${}^S\text{S}_8 + e^- \rightarrow {}^D\text{S}_8^-$	-135.07	${}^S\text{S}_8 + \text{Li}^+ \rightarrow {}^S\text{LiS}_8^+$	-148.91
${}^D\text{S}_8^- + e^- \rightarrow {}^S\text{S}_8^{-2}$	22.58	${}^S\text{LiS}_8^+ + \text{Li}^+ \rightarrow {}^S\text{Li}_2\text{S}_8^{2+}$	205.91
${}^D\text{S}_8^- + e^- \rightarrow {}^T\text{S}_8^{-2}$	202.82	${}^D\text{S}_8^- + \text{Li}^+ \rightarrow {}^D\text{LiS}_8$	-566.53
${}^S\text{LiS}_8^+ + e^- \rightarrow {}^D\text{LiS}_8$	-552.70	${}^D\text{LiS}_8 + \text{Li}^+ \rightarrow {}^D\text{Li}_2\text{S}_8^+$	-186.96
${}^D\text{LiS}_8 + e^- \rightarrow {}^S\text{LiS}_8^-$	-353.31	${}^S\text{S}_8^{-2} + \text{Li}^+ \rightarrow {}^S\text{LiS}_8^-$	-942.42
${}^D\text{LiS}_8^- + e^- \rightarrow {}^T\text{LiS}_8^{-2}$	-285.99	${}^S\text{LiS}_8^- + \text{Li}^+ \rightarrow {}^S\text{Li}_2\text{S}_8$	-557.74
${}^S\text{Li}_2\text{S}_8 + e^- \rightarrow {}^D\text{Li}_2\text{S}_8^-$	-945.57	${}^T\text{S}_8^{-2} + \text{Li}^+ \rightarrow {}^T\text{LiS}_8^-$	-1055.34
${}^D\text{Li}_2\text{S}_8^- + e^- \rightarrow {}^S\text{Li}_2\text{S}_8^{-2}$	-724.09	${}^T\text{LiS}_8^- + \text{Li}^+ \rightarrow {}^T\text{Li}_2\text{S}_8$	-540.59
${}^D\text{Li}_2\text{S}_8^- + e^- \rightarrow {}^T\text{Li}_2\text{S}_8^{-2}$	-639.62		

точек связей в структуре  ${}^D\text{S}_8^-$  свидетельствует о том, что на этом этапе не произошло ни одного разрыва связи S—S.

При добавлении второго электрона в дианионе  ${}^S\text{S}_8^-$  происходят разрыв одной связи S—S и трансформация кольца в спираль; в дианионе  ${}^T\text{S}_8^{-2}$  происходит синхронный разрыв двух связей S—S, конечный продукт — пара частиц  $\text{S}_4^{-1}$ .

Добавление катионов лития к четырем состояниям серы  ${}^S\text{S}_8$ ,  ${}^D\text{S}_8^-$ ,  ${}^S\text{S}_8^{-2}$  и  ${}^T\text{S}_8^{-2}$  приводит к следующим изменениям: при добавлении первого катиона  $\text{Li}^+$  к  ${}^S\text{S}_8^{-2}$  исходная симметрия кольца серы не изменяется, наблюдается увеличение всех длин связей S—S на 0.012 Å. Атом лития образует четыре эквивалентные связи с серой (Li—S) длиной 2.618 Å. Последующее присоединение второго катиона лития не приводит к деформации структуры и нарушению группы симметрии. Добавление катионов лития к анионам  ${}^D\text{S}_8^{-1}$  и  ${}^S\text{S}_8^{-2}$  приводит к разрыву одной из связей S—S и образованию связей Li—S, полисульфидная цепь при этом не разрывается. В отличие от анионов  ${}^D\text{S}_8^-$  и  ${}^S\text{S}_8^{-2}$  в анионе  ${}^T\text{S}_8^{-2}$  изменения исходного кольца серы более существенны — при добавлении первого катиона лития наблюдается разрыв двух связей S—S с образованием комплекса, состава  $(\text{S}_3 + \text{Li} + \text{S}_3)^{2-}$ , а при добавлении двух катионов образуется комплекс  $(\text{S}_4 + \text{Li}_2 + \text{S}_4)^{2-}$ .

На основе анализа тепловых эффектов (табл. 2) возможных элементарных стадий электрохимического восстановления серы до октасульфида лития можно предположить следующий наиболее вероятный механизм:



Таким образом, выполнены квантово-химические расчеты интермедиатов электрохимического восстановления серы до октасульфида лития. Идентифицированы топологические характеристики всех стационарных точек на поверхности потенциальной энергии моделируемых процессов. В рамках выбранной модели на основании термодинамических расчетов установлен наиболее вероятный реакционный путь восстановления октета серы: первым актом является взаимодействие серы  $\text{S}_8$  с катионом  $\text{Li}^+$ ; вторым — принятие электрона частицей  ${}^S\text{LiS}_8^+$ ; третьим — присоединение электрона частицей  ${}^D\text{LiS}_8$  и заключительная стадия — присоединение катиона лития к частице  ${}^S\text{LiS}_8^+$  с образованием молекулы  $\text{Li}_2\text{S}_8$ .

Работа выполнена по теме № АААА-А17-117011910031-7 государственного задания и РФФ (проект № 17-73-20115). Расчеты выполнены на кластерном суперкомпьютере ЦКП “Химия” УФИХ РАН. За счет средств гранта РФФ выполнены квантово-химические расчеты тепловых эффектов элементарных стадий электрохимического восстановления серы до октасульфида лития. В рамках выполнения государственного задания выполнен AIM анализ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manthiram A., Fu Y., Chung S.H., Zu Ch., Su Y.S. // Chem. Rev. 2014. V. 114. I. 23. P. 11751.
2. Шуннер Ф., Аурбах Д. // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 12. С. 1229.

3. *Li Z., Yuan L., Yi Z. et al.* // *Adv. Energy Materials*. 2014. V. 4. № 7. P. 1301473.
4. *Diao Y., Xie K., Xiong S. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2012. V. 159. № 4. P. A421
5. *Cuisinier M., Hart C., Balasubramanian M. et al.* // *Adv. Energy Materials*. 2015. V. 5. I. 16. P. 1401801.
6. *Hagena M., Schiffels P., Hammera M. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2013. V. 160. № 8. P. A1205.
7. *Bondarenko E.A., Mazanik A.V., Streltsov E.A. et al.* // *Materials Science and Engineering B*. 2015. V. 202. P. 61.
8. *Zhu W., Paoletta A., Kim C.-S. et al.* // *Sustainable Energy Fuels*. 2017. V. 1. № 4. P. 737.
9. *Walus S., Barchasz C., Bouchet R. et al.* // *Adv. Energy Materials*. 2015. V. 5. № 16. P. 1500165.
10. *Assary R.S., Curtiss L.A., Moore J.S.* // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. № 22. P. 11545.
11. *Park H., Kumar N., Melander M. et al.* // *Chemistry of Materials*. 2018. V. 30. P. 915.
12. *Wang L., Zhang T., Yang S. et al.* // *J. Energy Chem.* 2013. V. 22. № 1. P. 72
13. *Chen J.-J., Yuan R.-M., Feng J.-M. et al.* // *Chemistry of Materials*. 2015. V. 27. № 6. P. 2048.
14. Gaussian 09, Revision C, *M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, and D.J. Fox*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
15. *Humphrey W., Dalke A., Schulten K.* // *J. Mol. Graphics*. 1996. V. 14. № 1. P. 33.
16. AIMAll (Version 17.11.14), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2017 (aim.tk-gristmill.com)
17. *Lu T., Manzetti S.* // *Struct. Chem.* 2014. V. 25. № 5. P. 1521.