

МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЫ

© 2021 г. Т. Л. Кулова^{a,*}, С. А. Ли^{a,b}, Е. В. Рыжикова^{a,b}, А. М. Скундин^a

^a Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, 119071 Москва, Россия

^b Национальный исследовательский университет (МЭИ), 111250 Москва, Россия

*e-mail: tkulova.ru

Поступила в редакцию 23.03.2021 г.

После доработки 23.03.2021 г.

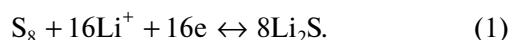
Принята к публикации 31.03.2021 г.

Методом циклической вольтамперометрии изучен механизм катодного восстановления серы. В результате анализа циклических вольтамперограмм с помощью метода нормализованных координат сделан вывод, что нерастворимые продукты (в частности, Li_2S_2) образуются не в результате электрохимического процесса, а за счет диспропорционирования Li_2S_4 . Деградация серного электрода при циклировании связана с неполным окислением продуктов катодной реакции до элементарной серы.

Ключевые слова: литий-серный аккумулятор, циклическая вольтамперограмма серного электрода, нормализованные координаты

DOI: 10.31857/S0044453721100149

Литий-серные аккумуляторы рассматриваются сейчас как перспективные “пост-литий-ионные” накопители энергии. Их исследования и разработки проводятся уже более 30 лет, и в основном, механизм протекающих в них реакций установлен (см. например, обзоры [1–5]). Общеизвестно, что токообразующие процессы на положительном электроде могут быть выражены суммарным уравнением:



Общепризнано также, что разряд (восстановление серы) протекает ступенчато: вначале в диапазоне потенциалов от 2.5 до 2.0 В сера восстанавливается до длинноцепных полисульфидов, в частности, Li_2S_8 и Li_2S_6 , а затем в области потенциалов 2.5 В происходит восстановление полисульфидов с образованием нерастворимого Li_2S_2 , а затем при более отрицательных потенциалах (до 1.7 В) – с образованием также нерастворимого Li_2S . Несмотря на то, что растворимость серы в электролитах очень мала, уже первая стадия процесса протекает через раствор, т.е. восстановлению подвергаются растворенные октаэдры S_8 . На гальваностатических разрядных кривых наблюдаются две площадки, соответствующие этим ступеням: наклонная площадка при потенциалах от 2.5 до 2.0 В и практически горизонтальная площадка при потенциале ~ 2.0 В. На циклических вольтамперограммах этим двум площадкам соответствуют экстремумы (пики). Следует подчерк-

нуть, что литературные данные по циклической вольтамперометрии серного электрода довольно скудны.

Хотя общая схема катодного процесса считается общепризнанной, в деталях все-таки существуют противоречия между разными авторами. Так, по данным [6–11] на катодной ветви циклических вольтамперограмм регистрируются два пика при потенциалах 2.3 и 2.0 В, первый из которых отнесен к процессу образования растворимых длинноцепных полисульфидов, а второй – к образованию нерастворимых Li_2S_2 и Li_2S . В работе [12] характерные потенциалы этих пиков составляют 2.4 и 1.9 В, а в [13] – 2.3 и 1.9 В. В [14] описаны три пика на катодной ветви при потенциалах 2.4, 2.1 и 1.8 В, два первых из которых отнесены к образованию растворимых полисульфидов, а третий – к образованию нерастворимого Li_2S .

Обычно при обсуждении результатов циклической вольтамперометрии молчаливо принимают, что пики на вольтамперограммах описываются уравнением Рэндлса–Шевчика [15, 16], а вольтамперограмма имеет характерную форму, обычно задаваемую графически. Это уравнение применимо к электродным процессам, скорость которых определяется транспортом растворенного вещества в условиях плоской полубесконечной диффузии, причем продуктом электродной реакции является также растворенное вещество. Полностью такие условия соблюдаются редко, осо-

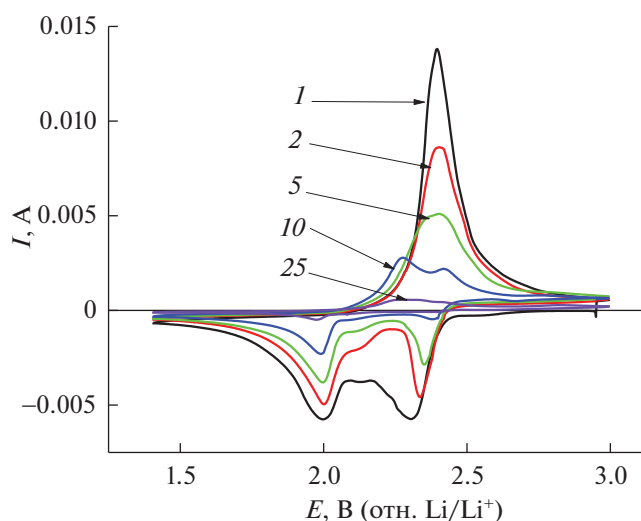


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы на серном электроде при скорости развертки потенциала 0.1 мВ/с. Номера циклов указаны около кривых.

бенно при использовании микропористых электродов. Кроме того, уравнение Рэндлса–Шевчика предусматривает, что соотношение между потенциалом и концентрацией диффундирующего вещества подчиняется уравнению Нернста, т. е. принимается, что коэффициент активности этого вещества равен единице.

Если в условиях линейной развертки потенциала в результате электродного процесса образуется нерастворимый продукт, активность которого по определению принимается за единицу, то зависимость тока от потенциала описывается уравнением, впервые предложенным в работе [17]. График этого уравнения также представляет собой кривую с максимумом, но более узким, чем в условиях Рэндлса–Шевчика. Таким образом, форма вольтамперограммы позволяет делать некоторые выводы о природе электродного процесса.

В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии исследован механизм катодного восстановления серы в апротонном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основного активного материала использовали коммерческий препарат серы (Sigma-Aldrich, reagent grade, powder). Исследуемые электроды готовили по традиционной намазной технологии, нанося на подложку из нержавеющей стали активную массу, состоящую из серы (70 мас. %), сажи Ketjen Black (20 мас. %) и связующего (Кунар, 10 мас. %), предварительно растворенного в N-метилпирролидоне (Sigma-Aldrich). После намазки электроды сушили при температуре 50°C для испарения N-метилпирролидона. Далее электроды прессовали давлением 1 т/см².

Окончательную сушку электродов проводили под вакуумом при температуре 50°C в течение 16 ч для удаления следов воды. Циклические вольтамперометрические измерения проводили с использованием трехэлектродной ячейки с описанным рабочим электродом, литиевым вспомогательным электродом и литиевым электродом сравнения. Электролитом служил 1 М раствор имида лития в смеси диоксолана с диметоксиэтаном (1 : 1). Содержание воды в электролите, измеренное титрованием по Фишеру (917 Coulometer, Metrohm), не превышало 30 ppm. Сборку электрохимических ячеек проводили в герметичном перчаточном боксе (ЗАО “Спектроскопические системы”), содержание воды и кислорода в котором не превышало 1 ppm. Для регистрации вольтамперограмм использовали потенциостат Р-20Х (Элинс, Россия). Скорость развертки потенциала составляла 0.1 мВ/с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены вольтамперограммы для первого, второго, пятого, 10-го и 25-го циклов в широкой области потенциалов. На вольтамперограммах можно выделить по два катодных и по одному или двум анодным максимумам, области потенциалов которых, в общем, согласуются с данными [6–10].

Видно, что по мере циклирования происходит изменение вольтамперограмм, прежде всего, уменьшение зарядной (анодной) и разрядной (катодной) емкости, т. е. происходит деградация. В то же время форма катодных кривых качественно не сильно изменяется от цикла к циклу, за исключением первого цикла, где проявляется определенная необратимая емкость. Для сравнения формы катодных пиков они были представлены в нормализованных координатах, где высота пика принята равной единице, а потенциал максимума принят за ноль потенциала. На рис. 2 приведены катодные пики для второго, третьего и 14-го циклов в области потенциалов ~2.0 В, соответствующие восстановлению длинноцепочечных сульфидов лития (Li₂S₈ и Li₂S₆). Здесь же для сравнения приведены теоретические вольтамперограммы для реакции с образованием растворимых продуктов [14, 15] и для реакции с образованием нерастворимых продуктов [16].

Видно, что форма вольтамперограмм для второго и третьего циклов очень мало отличается от формы теоретической кривой, соответствующей образованию растворимых продуктов электродной реакции. Впоследствии форма вольтамперограммы несколько изменяется (см. кривую для 14-го цикла), но все же остается далека от формы кривой для электродного процесса с образованием нерастворимых продуктов (кривая 5). Можно считать, таким образом, что собственно катодное

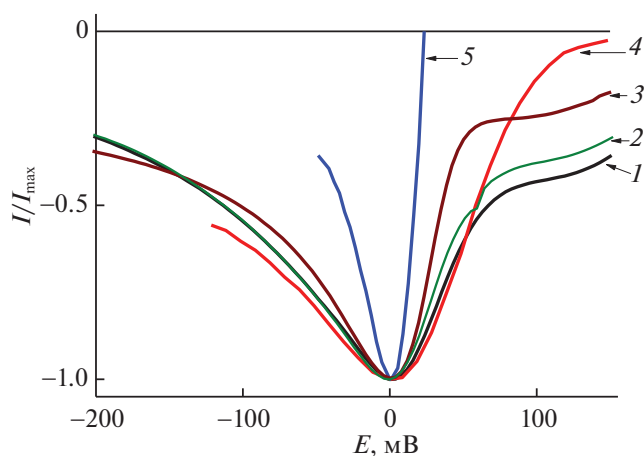


Рис. 2. Участки циклических вольтамперограмм, соответствующие второй стадии катодного процесса в нормализованных координатах для второго (1), третьего (2) и четырнадцатого (3) циклов; 4 и 5 – теоретические кривые по данным [14, 15] и [16] соответственно.

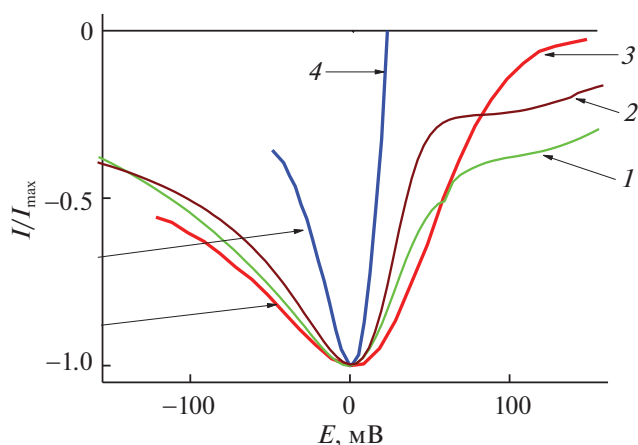
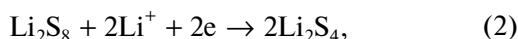


Рис. 3. Участки циклических вольтамперограмм, соответствующие первой стадии катодного процесса в нормализованных координатах для третьего (1) и четырнадцатого (2) циклов; 3 и 4 – теоретические кривые по данным [14, 15] и [16] соответственно.

восстановление на второй стадии процесса приводит к образованию растворимых короткоцепочечных полисульфидов, а нерастворимые продукты (в частности, Li_2S_2) образуются за счет диспропорционирования, возможность которого упоминается в [1]:



Более однозначные выводы можно сделать из анализа формы катодного пика при потенциалах ~ 2.4 В, соответствующего первой стадии восстановления серы с образованием длинноцепочечных полисульфидов. Соответствующие данные приведены на рис. 3. Здесь приведены участки вольтамперограмм третьего и четырнадцатого циклов. Видно, что эти кривые мало отличаются от теоретической кривой (кривой 3), что и следовало ожидать.

Таким образом, анализ циклических вольтамперограмм серного электрода в нормализованных координатах и сравнение этих ЦВА с теоретическими показали, что при катодной поляризации серного электрода в области потенциалов от 2.8 до 1.4 В происходит образование только растворимых продуктов. Нерастворимые продукты (в частности, Li_2S_2) образуются за счет диспропорционирования Li_2S_4 . Неизменность формы ЦВА для разных циклов, перестроенных в нормализованных координатах, свидетельствует о том, что деградация серного электрода при циклировании связана с неполным окислением продуктов катодной реакции до элементарной серы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колосницын В.С., Карасева Е.В. // *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 548.
2. Song M.K., Cairns E.J., and Zhang Y. // *Nanoscale*. 2013. V. 5. P. 2186.
3. Yang Y., Zheng G., and Cui Y. // *Chem. Soc. Rev.* 2013, V. 42. P. 3018.
4. Manthiram A., Fu Y., Chung S.-H. et al. // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 11751.
5. Kang W., Deng N., Ju J. et al. // *Nanoscale*. 2016. V. 8. P. 16541.
6. Cai D., Lu M., Li L. et al. // *Small*. 2019. V. 15, article #1902605.
7. Choi Y.-J., Chung Y.-D., Baek C.-Y. et al. // *J. Power Sources* 2008. V. 184. P. 548.
8. Cao J., Chen C., Zhao Q. et al. // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 9629.
9. Li N., Gan F.Y., P. Wang et al. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 754. P. 64.
10. Cao B., Huang J., Mo Y. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. P. 14035.
11. Deng Y., Xu H., Bai Z. et al. // *J. Power Sources*. 2015. V. 300. P. 386.
12. Peng H.-J., Hou T.-Z., Zhang Q. et al. // *Adv. Mater. Interfaces*. 2014. V. 1. Article #1400227.
13. Zhou G., Tian H., Jin Y. et al. // *PNAS*. 2017. V. 114. P. 840.
14. Ji L., Rao M., Zheng H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 18522.
15. Randles J.E.B. // *Trans. Faraday Soc.* 1948. V. 44. P. 327.
16. Ševčík A. // *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* 1948. V. 13. P. 349.
17. Berzins T. and Delahay P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. V. 75. P. 555.