

ISSN 1608-4039 (Print)
ISSN 1680-9505 (Online)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Electrochemical Energetics

$\text{Cd}|\text{KOH}|\text{NiOOH}$

$\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}|\text{MnO}_2$

$\text{Li}|\text{LiClO}_4|\text{MnO}_2$

$\text{Pb}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{PbO}_2$

$\text{H}_2|\text{KOH}|\text{O}_2$

ЭХЭ

2023

ТОМ 23 № 2

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 23 № 2 2023

Основан в 2001 г. Founded in 2001
Выходит 4 раза в год 4 issues per year

ISSN 1608-4039

**ELEKTROKHMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical Energetics
Volume 23 No. 2 2023

Главный редактор

д-р хим. наук, проф. *И. А. Казаринов* (Россия)

Заместитель главного редактора

д-р хим. наук, проф. *А. М. Скундин* (Россия)

Ответственный секретарь

д-р хим. наук, доц. *М. М. Бурашникова* (Россия)

Редакционная коллегия:

д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *Ю. М. Вольфович* (Россия)

д-р хим. наук *В. Е. Гутерман* (Россия)

проф. *Амбеш Дикси* (Индия)

д-р хим. наук, проф. *Ю. А. Добровольский* (Россия)

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. *В. В. Жданов* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Ю. П. Зайков* (Россия)

д-р хим. наук *А. В. Иванищев* (Россия)

д-р техн. наук, проф. *Ю. Б. Каменев* (Россия)

д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *С. А. Кириллов* (Украина)

д-р хим. наук, проф. *В. С. Колосницын* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *Н. Д. Кошель* (Украина)

д-р техн. наук, проф. *Н. В. Кулешов* (Россия)

д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)

д-р хим. наук, доц. *А. П. Курбатов* (Казахстан)

проф. *Весселин Найденов* (Болгария)

д-р хим. наук, проф. *С. С. Попова* (Россия)

д-р хим. наук, проф. *В. Н. Фатеев* (Россия)

д-р хим. наук, акад. РАН *А. Б. Ярославцев* (Россия)

Editor-in-Chief

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Ivan A. Kazarinov* (Russia)

Deputy Editors-in-Chief

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Alexander M. Skundin* (Russia)

Executive Secretary

Dr. Sci. (Chem.) *Marina M. Burashnikova* (Russia)

Editorial Board:

Dr. Sci. (Chem.) *Yury M. Volfkovich* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir E. Guterma* (Russia)

Dr., Associate Professor *Ambesh Dixit* (India)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yury A. Dobrovolskii* (Russia)

Cand. Sci. (Chem.) *Vasilii V. Zhdanov* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yurii P. Zajkov* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Aleksandr V. Ivanishchev* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Yury B. Kamenev* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Svyatoslav A. Kirillov* (Ukraine)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir S. Kolosnitsyn* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Nikolay D. Koshel* (Ukraine)

Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Nikolay V. Kuleshov* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Tatiana L. Kulova* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.) *Andrey P. Kurbatov* (Kazakhstan)

Professor *Vesselin Naydenov* (Bulgaria)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Svetlana S. Popova* (Russia)

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir N. Fateev* (Russia)

Dr. Sci. (Chem.), Academician of RAS

Andrey B. Yaroslavtsev (Russia)

**Адрес учредителя, издателя
и издательства (редакции):**

Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83

Саратовский университет, Институт химии

Редакция журнала «Электрохимическая энергетика»

Тел. +7-8452-516413

<http://energetica.sgu.ru>

E-mail: info@energetica.sgu.ru, burashnikova_mm@mail.ru

Address for Correspondence:

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Saratov State University,

Institute of Chemistry

Editorial Office «Electrochemical Energetics»

Tel. +7-8452-516413

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание учёной степени доктора и кандидата наук (специальности: 1.4.4 (хим. науки), 1.4.6 (хим. науки), 2.6.9 (хим. и техн. науки))

Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Кулова Т. Л., Скундин А. М.</i> Ренессанс литиевого электрода	57	<i>Ганиев И. Н., Алиев Ф. А., Сафаров А. М., Абулаков А. П.</i> Влияние добавок галлия на анодное поведение проводникового алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») в среде электролита NaCl	87
<i>Мишинкин В. Ю., Камалова Г. Б., Кузьмина Е. В., Колосницын В. С.</i> Модернизация анализатора температуры вспышки ПЭ-ТВЗ для определения пожаробезопасности электролитных систем энергоемких аккумуляторов	80	<i>Бурашникова М. М., Паньшин Е. В.</i> Влияние добавок углеродных нанотрубок и графена в активную массу отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора на его электрохимические характеристики	95

ISSN 1608-4039 (print)
ISSN 1680-9505 (online)

Электронная версия журнала представлена на сайте:
<https://energetica.sgu.ru/>

Она содержит общую информацию о журнале: правила приема и оформления рукописей статей, порядок рецензирования, условия подписки, а также полные версии номеров журнала с 2012 г., аннотации статей и ключевые слова на русском и английском языках

CONTENTS

<i>Kulova T. L., Skundin A. M.</i> Renaissance of lithium electrode	57	<i>Ganiev I. N., Aliev F. A., Safarov A. M., Abulakov A. P.</i> Influence of gallium additives on the anodic behavior of the conductive aluminum alloy E-AlMgSi (aldrey) in NaCl electrolyte medium	87
<i>Mishinkin V. Yu., Kamalova G. B., Kuzmina E. V., Kolosnitsyn V. S.</i> Modernization of the flash point tester PE-TVZ for determining fire safety of electrolyte systems of energy-intensive batteries	80	<i>Burashnikova M. M., Panshin E. V.</i> Influence of additives of carbon nanotubes and graphene to the active mass of the negative electrode of the lead-acid battery on its electrochemical characteristics	95

ISSN 1608-4039 (print)
ISSN 1680-9505 (online)

The electronic version of the journal is presented on the
website: <https://energetica.sgu.ru/>

It contains general information about the journal: the
rules for accepting and formatting manuscripts, the
procedure for reviewing, subscription terms, as well as
full versions of journal issues since 2012, abstracts of
articles and keywords in Russian and English

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 2. С. 57–79

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 2, pp. 57–79

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-57-79>, EDN: KNFQNY

Краткий обзор

УДК 544.6:621.355

РЕНЕССАНС ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

Т. Л. Кулова, А. М. Скундин✉

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Россия, 119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4

Кулова Татьяна Львовна, доктор химических наук, заведующий лабораторией, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>, tkulova@mail.ru

Скундин Александр Мордухаевич, доктор химических наук, главный научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, askundin@mail.ru

Аннотация. Рассмотрены работы последних 15 лет, посвящённые возможности использования металлического лития в аккумуляторах.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, металлический литий, защита поверхности

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Для цитирования: Кулова Т. Л., Скундин А. М. Ренессанс литиевого электрода // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 2. С. 57–79. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-57-79>, EDN: KNFQNY

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Mini-review

Renaissance of lithium electrode

T. L. Kulova, A. M. Skundin✉

A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

31 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia

Tatiana L. Kulova, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>, tkulova@mail.ru

Alexander M. Skundin, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, askundin@mail.ru

Abstract. The publications of the recent 15 years devoted to using lithium metal in rechargeable batteries are analyzed and their short overview is presented.

Keywords: lithium-ion battery, lithium metal, surface protection

Acknowledgments. The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation: Kulova T. L., Skundin A. M. Renaissance of lithium electrode. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 2, pp. 57–79 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-57-79>, EDN: KNFQNY

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Успех литий-ионных аккумуляторов был обеспечен отказом от использования металлического лития в качестве активного материала отрицательного электрода в пользу интеркаляционных материалов, в частности графита. Таким образом, стабильное циклирование было достигнуто за счёт заметного снижения возможных удельных характеристик. Действительно, удельная ёмкость графита при обратимом внедрении лития составляет около 370 мА·ч/г против 3860 мА·ч/г для металлического лития. Несмотря на большие успехи, достигнутые в развитии литий-ионных аккумуляторов, в последнее время проявляется большой интерес к возврату к металлическому литию, так что мы наблюдаем определённый ренессанс. На рис. 1 показан рост числа публикаций по механизму осаждения металлического лития и по практическому созданию литиевых обратимых электродов. Можно назвать многочисленные обзорные работы, посвящённые этой проблеме [1–20].

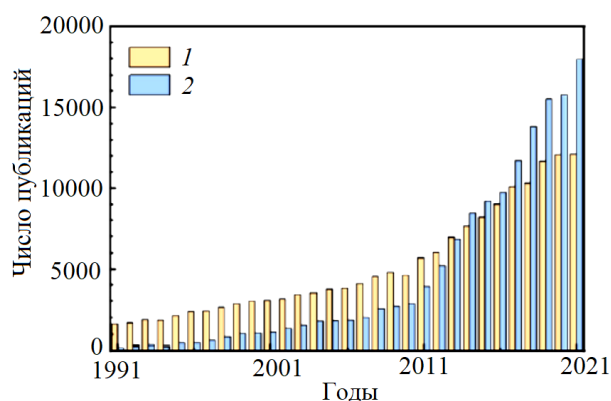


Рис. 1. Динамика публикаций по механизму осаждения металлического лития (1) и по практическому созданию обратимых литиевых электродов (2)

Fig. 1. Growth of the number of publications devoted to fundamentals of lithium deposition (1), and to applied works on lithium electrodes (2)

Основные проблемы, связанные с использованием металлического лития в качестве перезаряжаемого отрицательного электрода, сводятся, как известно, к неконтролируемому дендритообразованию, неста-

бильной пассивной плёнке (SEI), большим объёмным изменениям при циклировании. Несомненно, дендритообразование представляет наиболее фатальную проблему потому, что оно приводит к инкапсулированию и потере активного лития.

В последние десятилетия проводились как детальные исследования механизма образования и роста дендритов, так и работы по поиску возможностей избежать дендритообразования и связанных с этим проблем аккумуляторов с металлическим литиевым электродом.

МЕХАНИЗМ ДЕНДРИТООБРАЗОВАНИЯ

Исследованиям механизма образования и роста литиевых дендритов посвящено несколько обзорных публикаций [21–26]. Многочисленными исследованиями было установлено, что окончательная морфология осаждённой фазы сильно зависит от нуклеации и ранних стадий роста дендритов. Процесс нуклеации лития подчиняется общим закономерностям электрокристаллизации металлов. Для появления зародыша новой фазы необходимы энергетические затраты, связанные с образованием первичного критического кластера из индивидуальных атомов. Для электрокристаллизации эти энергетические затраты выражаются перенапряжением. Морфология и распределение зародышей зависят от многих факторов [24, 27–31], включая плотность тока [22, 32], состав электролита, включая добавки [21, 33, 34], температуру [35, 36], характер подложки [37–40], механические напряжения [41–44].

С ростом перенапряжения в общем размер первичных зародышей уменьшается, а их плотность увеличивается. При осаждении лития в гальваностатических условиях тот же вывод можно сделать для увеличения плотности тока. В работе [21] показано, что с ростом перенапряжения увеличивается кажущийся (измеряемый) коэффициент диффузии лития. Этот факт объяснён тем обстоятельством, что с ростом перенапряже-

ния увеличивается степень растрескивания SEI. В [45] утверждается, что переход от монолитного литиевого электрода к электроду, изготовленному из литиевого порошка (т. е., по сути, резкое снижение истинной плотности тока), практически подавляет дендритообразование. Характер и скорость нуклеации сильно зависят от сродства лития к материалу подложки [13]. В последнее время получила распространение концепция «литиефильности» [46].

ЛИТИЕФИЛЬНОСТЬ. ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ

Количественно степень литиефильности можно оценивать по некоторым косвенным признакам, в частности по энергии связи с атомами лития [47, 48], перенапряжению нуклеации [8, 37, 49, 50], смачиваемости расплавленным литием [51, 52].

Многие металлы сами по себе характеризуются недостаточной литиефильностью. Например, перенапряжение нуклеации лития на меди превышает 40 мВ [37]. Для повышения литиефильности были предложены разные подходы, в том числе обработка поверхности, придание этой поверхности шероховатости и даже организация различных трёхмерных структур, нанесение различных покрытий.

Например, в работе [53] обрабатывали медную фольгу аммиачной водой, при этом на её поверхности нарастали волокна $\text{Cu}(\text{OH})_2$, которые после дегидратации и восстановления превращались в массивы медных волокон субмикронных диаметров, образующих пористый «джунгли-подобный» слой (jungle-like layer). На таких подложках литий обратимо осаждался/растворялся без появления дендритов на протяжении 600 часов (120 циклов), тогда как при использовании в тех же условиях необработанной фольги литиевые дендриты привели к короткому замыканию после 90 циклов. Близкие результаты доложены в [54], где поверхностный 3D-слой получали вытравливанием цинка из латунной пластины при обработке смесью HCl и NH_4Cl . (В опреде-

лённом смысле это аналогия с получением поверхностных скелетных металлов.) В работе [55] предлагается наносить на подобные 3D медные подложки тонкий слой алюминия (имеющего очень большое сродство к литию). В [56] описаны трёхмерные тоководы на основе пеномеди, а в [57] – на основе сетки из медной нанопроволоки.

Оригинальный метод создания 3D структур на поверхности медной подложки описан в [58]. На поверхность медной фольги наносится монослой полистирольных микрошариков с углеродным покрытием. После термообработки в инертной атмосфере на поверхности остаётся гексагонально расположенный слой углеродных полусфер, придающий поверхности высокую степень литиефильности.

Поверхностные трёхмерные структуры могут быть изготовлены из разнообразных материалов, в том числе на основе углерода (см., например, обстоятельные обзоры [38, 59, 60]). В работах [51, 61–63] предлагаются покрытия со структурой «строительных лесов» (scaffold) из графена. Аналогичные покрытия из чешуек графена на «строительных лесах» из углеродных нановолокон описаны в [64], а на структурах из графитовых нанотрубок – в [65, 66]. 3D структуры из сферических углеродных гранул в качестве литиефильного покрытия описаны в [67]. Авторы работы [68] предлагают использовать пеноникель с покрытием из графена, авторы [69] – пеноникель с нанесёнными на него наночешуйками ZnO , а авторы [70] – пеноникель с покрытием из SnO_2 . В работе [71] предлагается на пеноникель наносить композит из восстановленного оксида графена и наночастиц золота. Покрытие из такого материала обеспечило более 250 циклов (более 1000 часов) для симметричной Li/Li ячейки без появления дендритов. В [72] предлагается наносить защитное покрытие непосредственно на поверхность лития, обрабатывая его тетраэтоксисиланом.

Литиефильные электроды из пенографита, допированного азотом, описаны в [73].

Литиефильное трёхмерное покрытие по данным [74] состоит из каркаса из углеродного нановолокна, допированного азотом, и наночастиц сплава железа с никелем. В работе [75] такое покрытие состоит из каркаса из трёхмерного графена, покрытого нановолокнами серебра, а в [76] – из углеродной ткани, содержащей нанолиты графена с затравочными частицами золота. Аналогичное покрытие с наночастицами VO_2 описано в [77]. Литиефильное покрытие из наночастиц Al_2O_3 наносится атомно-слоевым осаждением [78].

В работе [79] предлагается эффективное сочетание материалов с разной степенью литиефильности. Сродство лития к CuO на порядок больше, чем к металлической меди (если судить по перенапряжению нуклеации). В данном случае на подложку из пеникеля магнетронным напылением наносился слой меди, который затем окислялся с образованием массива нановолокон CuO . Затем такой электрод частично восстанавливали в атмосфере водорода с образованием нановолокон из композита CuO-Cu . На эти нановолокна литий осаждается в виде плотного равномерного тонкого покрытия.

Комбинация материалов с разной степенью литиефильности описана также в [80], где на литиефобный электропроводный графеновый каркас наносилось островковое покрытие из литиефильного порфирина [81]. В работе [82] электропроводный 3D каркас изготовлен из углеродных нановолокон, а литиефильные затравки – из Mo_2N .

Литиефильность поверхности подложки придают также разнообразные полимерные покрытия, в том числе покрытия из армированных полимерных плёнок [83–88]. В [89] в полимерные покрытия предлагается добавлять диэлектрические нанопорошки (например, Al_2O_3 или ZrO_2) и пропитывать их электролитом. В [90] использована комбинация свойств собственно полимерного покрытия и его трёхмер-

ной структуры. Здесь покрытие из поли(*N*-изопропилакриламида) наносилось в виде густой щётки на медную подложку, что позволило проводить 500 циклов в симметричной Li/Li ячейке без признаков дендритообразования. Покрытие аналогичного типа из полиимида с вертикальными каналами диаметром 350 нм описано в [91].

В работе [92] роль литиефильной 3D структуры на поверхности лития играют массивы из чешуек силоксена ($\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$), получаемого при взаимодействии CaSi_2 с соляной кислотой. Слой наночешуек CuO непосредственно на поверхности медной подложки также обладает хорошей литиефильностью [93].

Хорошими литиефильными свойствами обладает тонкое покрытие из сплава лития с индием [94]. Такое покрытие образуется *in situ*, если в обычный карбонатный электролит добавляется небольшое количество галогенида индия, в частности InF_3 . Аналогичное нанесение других поверхностных сплавов лития – LiZn , Li_3Bi и Li_3As – при добавлении в электролит хлоридов соответствующих металлов описано в [95]. Сходные результаты доложены в [96].

Известно, что замечательными литиефильными свойствами обладает покрытие из нитрида лития Li_3N [97, 98], которое наносится просто обработкой лития в токе азота. Иногда такое покрытие, обладающее высокой проводимостью по ионам Li^+ , рассматривают как искусственный SEI. Близкими свойствами обладает и покрытие из нитрида бора BN [99]. В [100] было показано, что такие покрытия могут быть заменены на покрытия из наночастиц Al_2O_3 .

В работе [101] литиефильное покрытие состоит из слоя полых графеновых «сморщенных» сфер (wrinkled graphene cages), внутри которых расположены наночастицы из золота. При небольших катодных токах литий восстанавливается на этих золотых ядрах с образованием сплавов Li-Au . При дальнейшем катодном процессе этот сплав заполняет все внутреннее пространство графеновых сфер и далее литий осаждается

на их внешней поверхности без дендритообразования. В [37] описаны аналогичные покрытия, состоящие из гладких (обычных) углеродных сфер, внутри которых находятся затравочные наночастицы разных литиефильных металлов – золото, серебро, цинк, магний, олово, а в [102] – из восстановленного оксида графена.

Сами по себе литиефильные материалы (металлы) могут использоваться как «затравки» (центры кристаллизации) для осаждения бездендритных литиевых покрытий. Таким металлом является, например, серебро [103], которое может применяться в разных формах. В частности, это могут быть наночастицы собственно серебра на поверхности подложки [104, 105], нанокристаллы серебра на поверхности графенового аэрогеля [106], нановолокна серебра на поверхности лития [107]. В [108] описано аналогичное «затравочное» покрытие из олова.

Интересный принцип придания литиефильности подложкам, в частности, медным, предложен в [109]. Здесь предлагается наносить на поверхность подложки трёхмерную сетку из стекловолокна. За счёт присутствия на поверхности стекловолокна большого количества функциональных групп Si-O, O-H, O-B поверхность подложки приобретает большее сродство к литию. Тот же эффект достигается при замене сетки из стекловолокна на сетку из полиакрилонитрильных нановолокон [110]. Матрицы из полиимидных волокон с покрытием из ZnO описаны в работе [111].

Авторы [112] рекомендуют наносить литиефильное покрытие не на электрод, а на сепаратор со стороны, прилегающей к электроду. Оказалось, что покрытие из частиц оксида магния, покрытых тонким слоем MgO, надёжно защищает от дендритообразования, в особенности в электролитах с добавками фторэтиленкарбоната. Наночешуйки MgO на углеродной ткани как хорошие литиефильные затравки, гарантирующие защиту от дендритов, описаны в [113].

До некоторой степени экзотичным литиефильным покрытием медных подложек

являются мембраны яичной скорлупы, обработанные трифторэтанолом [114]. Структура таких мембран, состоящих из белковых волокон, направляет поток ионов лития с образованием множества затравочных центров.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

Природа и концентрация электролита оказывают решающее влияние на процесс дендритообразования. В общем электролиты на основе эфиров (в частности, 1,2-диметоксиэтан) [115] обеспечивают более высокую эффективность циклирования, меньшую поляризацию и подавление дендритообразования, чем карбонатные. Например, в [116] показано, что в 4 М растворе бис-трифторметансульфонимида лития (LiTFSI) в 1,2-диметоксиэтано симметричная Li/Li ячейка выдержала более 6000 циклов без дендритообразования с кулоновской эффективностью более 99%. Однако эфирные электролиты легче окисляются на положительном электроде.

Зачастую влияние электролита на дендритообразование проявляется сложным и непредсказуемым образом. Например, в работе [117] показано, что при циклировании двухэлектродной ячейки с электродами из меди и лития и раствором LiTFSI с добавкой нитрата лития в смеси 1,3-диоксолана с 1,2-диметоксиэтаном при температуре -20°C происходил интенсивный рост дендритов на медном электроде, а кулоновская эффективность циклирования составляла 65% на первом и 27% на втором циклах. При температуре $+60^{\circ}\text{C}$ кулоновская эффективность циклирования превышала 99% на протяжении 50 циклов. В какой-то мере этот эффект связывается с тем, что рост температуры приводит к заметному снижению перенапряжения нуклеации, т. е. к повышенной литиефильности.

В [118] было обнаружено, что электролит, состоящий из раствора двух солей – (LiTFSI) и бисфторсульфонимида лития (LiFSI) – в диоксолане обеспечивает бо-

лее 120 циклов с кулоновской эффективностью циклирования более 99% и без признаков дендритообразования при использовании электрода из нержавеющей стали. В [119] предлагается другой двухсолевой электролит – раствор дифтороксалатобората и тетрафторбората лития в смеси фторэтиленкарбоната с диэтилкарбонатом.

Оригинальное решение предложено в работе [120]. Здесь в качестве растворителя использован жидкий N,N-диметилтрифторметансульфонамид (DMTMSA). Электролит представляет из себя раствор LiFSI в DMTMSA. Такой электролит обеспечил циклирование литиевого электрода с кулоновской эффективностью более 99.65% в течение 100 циклов. Достоинством этого электролита является также его совместимость с высоковольтными положительными электродами.

Неожиданные результаты доложены в [121]. Здесь в качестве электролита использован раствор LiPF_6 в смеси 1,2-диметоксиэтана с этиленкарбонатом и диметилкарбонатом. Из такого электролита литий осаждается в виде столчатого покрытия, которое само по себе препятствует образованию дендритов. Нечто похожее описано в [122]. В этой работе показано, что при использовании электролита, состоящего из раствора LiPF_6 в пропиленкарбонате с добавками винилкарбоната или фторэтиленкарбоната и с небольшой добавкой LiAsF_6 , на поверхности электрода в самом начале катодного процесса образуются заправки сплава Li_xAs , на которых вырастают столчатые осадки лития без дендритов.

В работе [123] установлено, что добавление LiBr к стандартному раствору LiTFSI в пропиленкарбонате эффективно подавляет дендритообразование, что объяснено внедрением бромидов в SEI.

Общепринято, что непременным условием работы любого источника тока с литиевым электродом и апротонным электролитом является тщательное обезвоживание электролита. В этой связи интерес представляют результаты, описанные в [124,

125]. Здесь показано, что небольшие добавки воды в электролит, в частности, в раствор LiPF_6 в пропиленкарбонате, способствуют подавлению дендритообразования при осаждении лития. Этот эффект связывают с тем, что при гидролизе LiPF_6 образуются следовые количества HF, что способствует обогащению SEI фторидом лития.

Несколько неожиданным является предложение использовать электролиты на основе сжиженных газов. В [126] описан электролит, состоящий из раствора LiTFSI в смеси сжиженного фторметана и тетрагидрофурана. Такой электролит обеспечивает прекрасное циклирование лития с кулоновской эффективностью около 99% в диапазоне температур от -60 до $+20^\circ\text{C}$. В [127] описаны аналогичные электролиты на основе сжиженных дифторметана, фторэтана, дифторэтана, тетрафторэтана и фторпропана.

Оригинальный метод подавления дендритообразования при осаждении лития основан на электростатических эффектах двойного электрического слоя. В обычных условиях около выступающих участков поверхности (дендритов) создаётся локальное повышение напряжённости поля (концентрация силовых линий), что приводит к преимущественному направлению туда разряжающихся ионов (Li^+) и дальнейшему росту дендрита. Если в электролите присутствуют посторонние, не разряжающиеся катионы, в частности, катионы Cs^+ , то они преимущественно сорбируются на поверхности выступающего участка, и этим подавляют рост дендрита [128–131].

Литиевые аккумуляторы используют не только жидкие, но и твёрдые электролиты [132], причём бытует убеждение, что именно контакт металлического лития с твёрдым полимерным или кристаллическим электролитом гарантирует защиту от дендритообразования при циклировании. Обычно говорят о твёрдых керамических (истинно твёрдых) и полимерных (т. е. перохлаждённых жидкостях) электролитах.

Твёрдые полимерные электролиты обычно разделяют на две категории: истинно твёрдые электролиты, в которых собственно полимерная матрица служит сольватирующей средой для литиевой соли; гель-полимерные электролиты, в которых полимерная матрица пропитана апротонным растворителем (пластификатором). Основным недостатком истинно твёрдых электролитов состоит в их недостаточно высокой проводимости (не более 10^{-5} См/см). Кроме того, для всех электролитов число переноса иона лития заметно меньше единицы, что приводит к возникновению концентрационных градиентов по толщине электролита и к повышению концентрационной поляризации. Одна из попыток создания твёрдого полимерного электролита с числом переноса иона лития, близким к единице, описана в [133]. Полимерная матрица такого электролита представляет собой макромолекулу, собранную из чередующихся блоков «поли(стиролтрифторметансульфонилимид лития) – полиэтиленоксид – поли(стиролтрифторметансульфонилимид лития)». К сожалению, удельная электропроводность такого твёрдого электролита явно недостаточна и составляет всего 1.3×10^{-5} См/см при температуре 60°C .

Предпринимались многочисленные попытки повысить удельную электропроводность полимерных электролитов с проводимостью по ионам Li^+ [134] за счёт подбора полимерной матрицы, введения нанонаполнителей [135], повышения степени диссоциации литиевых солей, перехода к гель-полимерным электролитам и др. Так, в [136] описан электролит на основе полиэтиленоксида и LiTFSI с небольшим количеством наночастиц $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, имеющий проводимость по ионам лития $1.2 \cdot 10^{-5}$ См/см при комнатной температуре и $1.2 \cdot 10^{-3}$ См/см при температуре 80°C . В [137] докладывалось о гель-полимерном электролите, в котором матрица из сополимера поливинилиденфторида и гексафторпропилена (P(VDF-HFP)) с нанонаполнителем из композита полиметилметакрилата с ZrO_2 пропитыва-

лась пластификатором – раствором 1.0 M LiPF_6 в смеси этиленкарбонат-диметилкарбонат-этилметилкарбонат. Удельная проводимость такого электролита при комнатной температуре составляла $3.6 \cdot 10^{-3}$ См/см. Твёрдый полимерный электролит, описанный в [138] и основанный на сополимере полиэтиленоксида и этоксилированного триметилпропантриакрилата с использованием LiPF_6 в качестве соли лития характеризовался ионной проводимостью 0.2×10^{-3} См/см при комнатной температуре. В [139] описан полимерный электролит на основе поперечно-сшитого полиэтиленоксида с LiTFSI, имеющий проводимость более $0.1 \cdot 10^{-3}$ См/см при комнатной температуре

Особого внимания заслуживают твёрдые полимерные электролиты с литиевой проводимостью на основе нафiona. Такие полимеры содержат в боковой цепи функциональные группы $-\text{SO}_3\text{Li}$ вместо групп $-\text{SO}_3\text{H}$. Впервые такие литий-проводящие электролиты были описаны в работах [140–142]. Нафшон переводят в литиевую форму методом ионного обмена. Исходный протонированный иономер растворяют в N,N-диметилформамиде, отливают на стекло и получившуюся мембрану обрабатывают водным раствором LiOH. В отличие от обычных протонированных мембран нафшон, мембраны в литиевой форме чувствительны к следам воды. Мембраны в литиевой форме используют как гель-полимерные электролиты, причём в качестве пластификатора часто применяют обычные жидкие электролиты или просто растворители (например, смесь этиленкарбоната с пропиленкарбонатом). Такие твёрдые полимерные электролиты имеют ионную проводимость при комнатной температуре около 10^{-3} См/см и число переноса иона Li^+ , близкое к 1. В последнее время подобные твёрдые полимерные электролиты получили довольно широкое развитие [143–153].

Твёрдые неорганические электролиты оказались гораздо более востребованными в аккумуляторах с металлическим литием,

чем в классических литий-ионных аккумуляторах. Конечно, принципиальной проблемой твёрдых неорганических электролитов остаётся их недостаточная ионная проводимость при комнатной температуре, что, однако, до некоторой степени окупается возможностью использования очень тонких электролитов (толщиной порядка 1 мкм) в полностью твердотельных аккумуляторах [154]. (Толщина сепаратора в литий-ионных аккумуляторах имеет порядок 20 мкм). Успешное применение твёрдого неорганического электролита в тонкоплёночных полностью твердотельных аккумуляторах с металлическим литием было продемонстрировано в начале 90-х годов прошлого века [155–157], когда был предложен стекловидный (аморфный) фосфор-оксинитрид лития LiPON. LiPON получают обычно радиочастотным магнетронным распылением мишени из фосфата лития в среде азота. Его средний состав может быть выражен приближительной формулой $\text{Li}_{3,3}\text{PO}_{3,8}\text{N}_{0,22}$, с некоторой неопределённостью в содержании азота. Предполагается, что введение азота в структуру стекла способствует повышению химической и термической стабильности. LiPON имеет проводимость по ионам лития около $2,3 \cdot 10^{-6}$ См/см при комнатной температуре и число переноса иона лития, равное 1. Напряжение разложения LiPON превышает 5,5 В.

В последние десятилетия масштаб работ по твёрдым неорганическим электролитам всё время расширяется. Можно указать на несколько обстоятельных обзоров [158–167].

В качестве твёрдых электролитов применяются как кристаллические, так и аморфные [168] материалы. Из аморфных (стекловидных) материалов кроме описанного выше LiPON следует упомянуть оксидные [169] и сульфидные [170, 171] стёкла. Кристаллические твёрдые электролиты представлены перовскитными твёрдыми растворами, материалами типа NASICON и LISICON, а также материалами со структурой граната [172–176].

Сульфидные стекла, как правило, обладают большей проводимостью, чем LiPON. Например, электролит состава 76% Li_2S – 19% P_2S_5 – 5% LiI имеет при комнатной температуре проводимость около $3 \cdot 10^{-3}$ См/см [177, 178].

Из кристаллических твёрдых электролитов в последнее время основное внимание приковано к материалам со структурой граната, имеющих общую формулу $\text{A}_3\text{B}_2(\text{XO}_4)_3$, где A = Ca, Mg, Y, La или лантаниды; B = Al, Fe, Ga, Ge, Mn, Ni или V; X = Si, Ge или Al. Важная особенность материалов со структурой граната состоит в их способности внедрять ионы лития, что способствует повышению ионной проводимости. Но даже с учётом этого обстоятельства проводимость гранатовых материалов не превышает проводимость аморфных сульфидных электролитов.

В обзоре [179] отмечается благотворное влияние допирования разнообразных неорганических электролитов разными галогенидами, которое приводит как к повышению удельной проводимости, так и созданию более качественных SEI. Аналогичные данные приведены в [180].

В обзоре [181] рассматриваются различные «гибридные» (многослойные) электролиты, состоящие из разных комбинаций обычных жидких, полимерных и твёрдых неорганических электролитов. Сделан вывод, что в некоторых случаях использование таких гибридных электролитов может привести к некоторому улучшению характеристик аккумуляторов с металлическим литиевым анодом. Частный случай гибридного электролита, так называемый сэндвичевый электролит, состоящий из внутреннего керамического и двух наружных полимерных слоёв, описан в [182].

Интересный вариант гибридного электролита предложен в [183, 184]. Здесь электролитом является плотный слой полых сфер из SiO_2 , заполненных жидким электролитом. Такой вариант имеет суммарную проводимость, близкую к проводимости жидко-

го электролита, а для прорастания дендритов – это твёрдый электролит.

РОЛЬ SEI

В многочисленных работах показано, что характер дендритообразования существенным образом зависит от свойств SEI (см., например, [185–192]). Более того, часто влияние природы электролита на характер дендритообразования связывают с её влиянием на структуру и свойства образующихся SEI. Идеальные SEI должны иметь высокую проводимость по ионам Li^+ , быть тонкими и компактными, обладать механической прочностью. Механизм образования SEI до сих пор является предметом обсуждения и многочисленных исследований.

В [185] отмечается, что фторсодержащие SEI в общем имеют преимущества перед другими. В таких SEI повышено содержание LiF , а границы раздела между кристаллитами LiF благоприятствуют диффузии ионов Li^+ [193, 194]. (В [195] сам по себе LiF предлагался как литиефильное покрытие, причём для его нанесения достаточно кратковременно контактирует литиевый электрод с раствором поливинилиденфторида в диметилформамиде). В [196] предлагается использовать электролиты на основе фторсодержащих растворителей (фтораллилэтиленкарбонат, трифторметилэтиленкарбонат, октафторэтилпропиловый эфир). В [197] предлагаются электролиты, где в качестве растворителей использованы смеси фторкарбонатов (фторэтиленкарбонат, метил(2,2,2-трифторэтил)карбонат) с такими неполярными растворителями как тетрафтор-1-(2,2,2-трифторэтокси)этан или метоксиперфторбутан. В качестве солей для таких электролитов рекомендуются бисфторсульфонимид лития (LiFSI) или биспентафторэтансульфонимид лития (LiBETI). Описанные электролиты не только обеспечивают создание высококачественных SEI, гарантирующих защиту от дендритообразования, но и позволяют эксплуатировать аккумуляторы с сильными окислителями на положительном электроде

(например, LiCoMnO_4) в широком температурном диапазоне (от -95 до $+70^\circ\text{C}$).

В образовании фторсодержащих SEI большую роль играют различные добавки в электролит, важнейшей из которых является фторэтиленкарбонат [198–203]. В работах [201, 202], в частности, показано, что в присутствии фторэтиленкарбоната образуются многослойные SEI вместо обычных мозаичных. Ещё лучшей, чем фторэтиленкарбонат, добавкой оказался транс-дифторэтиленкарбонат [204].

Фторсодержащие SEI образуются, в частности, при восстановлении фторсодержащих компонентов электролита, например, анионов бисфторсульфонимид (FSI^-). В [205–207] было показано, что процесс восстановления FSI^- можно регулировать, изменяя его сольватную оболочку за счёт введения в электролит других ионов, в том числе иона нитрата, благотворное действие которого на снижение дендритообразования на литии хорошо известно из опыта разработки литий-серных аккумуляторов (см. напр., [208–210]). Сольватная оболочка ионов регулируется также при переходе к высококонцентрированным электролитам [211, 212]. Вообще высококонцентрированные электролиты способствуют осаждению бездендритных осадков [213–216], что также связано с изменениями в структуре SEI.

В работе [217] отмечаются положительные свойства SEI, содержащих любой галоген. В этой работе рекомендуется использовать электролиты состава $1\text{M} ((1 - y)\text{LiTFSI} + y\text{LiX})$ в пропиленкарбонате, где y – мольная доля LiX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Указывается на малую растворимость галогенидов лития в пропиленкарбонате, что обеспечивает создание прочных галогенсодержащих SEI.

Учитывая важную роль SEI в определении характера дендритообразования, во многих работах предлагалось наносить «искусственные» SEI с заранее заданными свойствами [218–227]. Искусственные SEI могут иметь очень простую или довольно сложную структуру. В соответствии

с [218] подложка отрицательного электрода изготавливается из сажи Super P, обработанной фторэтиленкарбонатом. Предполагается, что фторэтилпенкарбонат разлагается с образованием карбоната и фторида лития и некоторых полимерных компонентов, причём эффект от такого искусственного SEI намного больше, чем от простой добавки фторэтиленкарбоната в электролит. По предложению авторов [221], искусственные SEI состоят просто из тонкого слоя фосфата лития Li_3PO_4 , который получается обработкой поверхности лития фосфорной кислотой. По данным работы [219], простая обработка поверхности лития фторэтиленкарбонатом приводит к созданию двухслойной защитной плёнки, с внутренним неорганическим слоем (карбонат и фторид лития) и наружным слоем, содержащим органические компоненты (ROCO_2Li и ROLi). Таким образом, результаты [219] частично согласуются с результатами [221]. В [220] описаны Лэнгмюр–Блоджетт искусственные SEI, состоящие из восстановленного оксида графена, функционализированного фосфорной кислотой, которые наносятся на поверхность литированной медной фольги. По предложению авторов [222], искусственные SEI представляют собой силановое покрытие на литии, которое наносится погружением лития в триметилсилилхлорид или триизопропилсилилхлорид или выдержкой в их парах.

Авторы [223], ориентируясь на опыт разработки литий-серных аккумуляторов, предлагают наносить искусственные SEI предварительным циклированием литиевого электрода в растворе смеси бис(трифторметансульфонил) имида, нитрата и сульфида лития в смеси 1,3-диоксолана и 1,2-диметоксиэтана. В работе [224] SEI представляет собой покрытие из продукта взаимодействия 1,3,5-трис(4-аминофенил)бензола и терефталальдегида, имеющего регулярную нанопористость. В [225] SEI состоит из полимерного покрытия из $[\text{LiNBH}]_n$, которое образуется непосредственно на поверхности лития за счёт

самополимеризации амидоборана лития, который, в свою очередь получается при взаимодействии поверхности лития с бораном аммония (NH_3BH_3).

Надёжные SEI, предотвращающие дендритообразование, можно получить простой предварительной обработкой поверхности лития электролитами на основе ионных жидкостей, например раствором LiFSI в бисфторсульфонилимиде N-пропил-N-метилпирролидиния [228, 229]

Многофункциональные SEI образуются на поверхности лития при его контакте с раствором AlI_3 в диоксолане [227]. Ионы Γ^- инициируют полимеризацию диоксолана, в результате SEI содержат олигомерную составляющую и LiI , а на поверхности лития образуется слой литиефильного сплава Li_xAl .

К категории «искусственных SEI» можно отнести и монослойные покрытия из 1,3-бензолдисульфонилфторида на медных подложках [230]. При осаждении лития в этих монослоях образуются кристаллы LiF , что гарантирует высокое качество SEI.

«БЕЗАНОДНЫЕ» (ANODE-FREE) АККУМУЛЯТОРЫ

В последнее время приобрели популярность так называемые «безанодные» (anode-free или lithium-free) аккумуляторы, впервые предложенные в 2000 году [231]. Конечно, такие аккумуляторы содержат два электрода. Они собираются в полностью разряженном состоянии, и отрицательный электрод в свежесобранном аккумуляторе состоит только из токоотвода (обычно, медного) и не содержит активного вещества. Литий осаждается на этом токоотводе при первом заряде. Ясно, что полностью разряженный положительный электрод находится при сборке в полностью литированном состоянии. Безанодным аккумуляторам посвящено довольно много обзорных работ [232–239]. Предполагается, что такие аккумуляторы будут характеризоваться повышенными значениями удельной энергии

и удельной мощности, а также упрощением и некоторым удешевлением производства.

Предпринимались различные попытки улучшить характеристики безанодных аккумуляторов, в том числе за счёт оптимизации электролита, введения трёхмерных токоотводов, использования специальных покрытий и т. п. В безанодных аккумуляторах применяются как жидкие, так и твёрдые электролиты, причём последним отдаётся предпочтение. Используются разные положительные электроды, в том числе на основе слоистых многокомпонентных оксидов $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) [119, 240–243] или $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) [244], LiFePO_4 [215, 245]. В качестве электролитов используются растворы LiFSI в диметоксиэтаноле [240, 241] или LiTFSI в смеси диоксолана с диметоксиэтаном [245], причём часто используются различные добавки в электролит, например дифтороксалатоборат лития (LiDFOB) [241] или LiNO_3 [245]. Пользуются успехом так называемые двухсолевые электролиты, например LiFSI+LiTFSI [246], LiDFOB+LiBF₄ [119]. В то же время описаны безанодные аккумуляторы со стандартными карбонатными электролитами [242].

Примером трёхмерных токоотводов могут служить дендритные осадки меди, образующие пористую структуру, в которую литий осаждается без дендритов [247] (аналогично структурам, описанным выше [53, 54]).

Для придания литиефильности токоотводам отрицательных электродов безанодных аккумуляторов предлагалось наносить

различные покрытия, например из наночастиц золота [248], оксидов кремния [249] или оксидов меди [241].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последнее десятилетие наблюдается определённый всплеск исследований и технологических разработок, направленных на воссоздание аккумуляторов с металлическим литиевым электродом (lithium-metal batteries). Все эти работы преследуют цель избежать или резко снизить дендритобразование при катодном осаждении лития из апротонных электролитов. В основном такие работы связаны с созданием литиефильных поверхностей, на которые осаждается литий, и во многих случаях это определяется свойствами SEI. Предлагались разные подходы к повышению литиефильности отрицательных электродов, и в некоторых случаях доложено о длительном циклировании чисто литиевых электродов.

На фоне огромного количества публикаций, посвящённых электрохимическому поведению отдельных электродов, опубликовано не так уж много работ, описывающих полные аккумуляторы с литиевым анодом. В [250] приводится пример прототипа аккумулятора номинальной ёмкостью 1 Ач в мягком корпусе (pouch cell). Положительный электрод в аккумуляторе был изготовлен из $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, и аккумулятор имел удельную энергию 300 Вт·ч/кг на протяжении 200 циклов. Прототипы аккумуляторов в мягком корпусе описаны также в [19, 107, 119, 120, 203, 206, 250, 251].

REFERENCES

1. Xu W., Wang J., Ding F., Chen X., Nasybulin E., Zhang Y., and Zhang J.-G. Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, pp. 513–537. <https://doi.org/10.1039/C3EE40795K>
2. Liu J., Bao Z., Cui Y., Dufek E. J., Goode-nough J. B., Khalifah P., Li Q., Liaw B. Y., Liu P., Manthiram A., Meng Y. S., Subramanian V. R., Toney M. F., Viswanathan V. V., Whittingham M. S., Xiao J., Xu W., Yang J., Yang X.-Q., and Zhang J.-G. Pathways for practical high-energy long-cycling lithium metal batteries. *Nat. Energy*, 2019, vol. 4, pp. 180–186. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0338-x>
3. Lin D., Liu Y., and Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nature Nanotech.*, 2017, vol. 12, pp. 194–206. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.16>
4. Li Y., Li Y., Zhang L., Tao H., Li Q., Zhang J., and Yang X. Lithiophilicity: The key to efficient lithium metal anodes for lithium batteries. *J. Energy Chem.*,

- 2023, vol. 77, pp. 123–136. <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2022.10.026>
5. Ghazi Z. A., Sun Z., Sun C., Qi F., An B., Li F., and Cheng H.-M. Key Aspects of Lithium Metal Anodes for Lithium Metal Batteries. *Small*, 2019, vol. 15, article no. 1900687. <https://doi.org/10.1002/sml.201900687>
6. Wang H., Yu Z., Kong X., Kim S. C., Boyle D. T., Qin J., Bao Z., and Cui Y. Liquid electrolyte: The nexus of practical lithium metal batteries. *Joule*, 2022, vol. 6, pp. 588–616. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.12.018>
7. Wei C., Zhang Y., Tian Y., Tan L., An Y., Qian Y., Xi B., Xiong S., Feng J., Qian Y. Design of safe, long-cycling and high-energy lithium metal anodes in all working conditions: Progress, challenges and perspectives. *Energy Storage Mater.*, 2021, vol. 38, pp. 157–189. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.03.006>
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, pp. 10403–10473. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00115>
9. Guo Y., Li H., and Zhai T. Reviving Lithium-Metal Anodes for Next-Generation High-Energy Batteries. *Adv. Mater.*, 2017, vol. 29, article no. 1700007. <https://doi.org/10.1002/adma.201700007>
10. Sun Y., Liu N., and Cui Y. Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries. *Nat. Energy*, 2016, vol. 1, article no. 16071. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.71>
11. Albertus P., Babinec S., Litzelman S., and Newman A. Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable batteries. *Nat. Energy*, 2018, vol. 3, pp. 16–21. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0047-2>
12. Varzi A., Thanner K., Scipioni R., Lecce D. 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, article no. 228803. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228803>
13. Lin D., Liu Y., Pei A., and Cui Y. Nanoscale perspective: Materials designs and understandings in lithium metal anodes. *Nano Res.*, 2017, vol. 10, pp. 4003–4026. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1596-1>
14. Xu X., Wang S., Hao Wang H., Hu C., Jin Y., Liu J., and Yan H. Recent progresses in the suppression method based on the growth mechanism of lithium dendrite. *J. Energy Chem.*, 2018, vol. 27, pp. 513–527. <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2017.11.010>
15. Zhang X.-Q., Cheng X.-B., and Zhang Q. Advances in Interfaces between Li Metal Anode and Electrolyte. *Adv. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 5, article no. 1701097. <https://doi.org/10.1002/admi.201701097>
16. Mauger A., Armand M., Julien C. M., Zaghib K. Challenges and issues facing lithium metal for solid-state rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 2017, vol. 353, pp. 333–342. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.018>
17. Li S., Jiang M., Xie Y., Xu H., Jia J., and Li J. Developing High-Performance Lithium Metal Anode in Liquid Electrolytes: Challenges and Progress. *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30, article no. 1706375. <https://doi.org/10.1002/adma.201706375>
18. Li B., Wang Y., and Yang S. A Material Perspective of Rechargeable Metallic Lithium Anodes. *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, article no. 1702296. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702296>
19. Chen S., Niu C., Lee H., Li Q., Yu L., Xu W., Zhang J., Dufek E. J., Whittingham M. S., Meng S., Xiao J., and Liu J. Critical Parameters for Evaluating Coin Cells and Pouch Cells of Rechargeable Li-Metal Batteries. *Joule*, 2019, vol. 3, pp. 1094–1105. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.02.004>
20. Rao X., Lou Y., Zhong S., Wang L., Li B., Xiao Y., Peng W., Zhong X., and Huang J. Strategies for Dendrite-Free lithium metal Anodes: A Mini-review. *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 897, article no. 115499. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115499>
21. Thirumalraj B., Hagos T. T., Huang C.-J., Teshager M. A., Cheng J.-H., Su W.-N., and Hwang B.-J. Nucleation and Growth Mechanism of Lithium Metal Electroplating. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, vol. 141, pp. 18612–18623. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b10195>
22. Pei A., Zheng G., Shi F., Li Y., and Cui Y. Nanoscale Nucleation and Growth of Electrodeposited Lithium Metal. *Nano Lett.*, 2017, vol. 17, pp. 1132–1139. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04755>
23. Gireaud L., Grugeon S., Laruelle S., Yrieix B., and Tarascon J.-M. Lithium metal stripping/plating mechanisms studies: A metallurgical approach. *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, pp. 1639–1649. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.07.037>
24. Cao W., Li Q., Yu X., and Li H. Controlling Li deposition below the interface. *eScience*, 2022, vol. 2, pp. 47–78. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2022.02.002>
25. Chen X.-R., Zhao B.-C., Yan C., and Zhang Q. Review on Li Deposition in Working Batteries: From Nucleation to Early Growth. *Adv. Mater.*, 2021, vol. 33, article no. 2004128. <https://doi.org/10.1002/adma.202004128>
26. Wang D., Zhang W., Zheng W., Cui X., Rojo T., and Zhang Q. Towards High-Safe Lithium Metal Anodes: Suppressing Lithium Dendrites via Tuning Surface Energy. *Adv. Sci.*, 2017, vol. 4, article no. 1600168. <https://doi.org/10.1002/advs.201600168>
27. Aurbach D., and Cohen Y. The Application of Atomic Force Microscopy for the Study of Li Deposition Processes. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, pp. 3525–3532. <https://doi.org/10.1149/1.1837248>
28. Aurbach D., Zinigrad E., Cohen Y., and Teller H. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid

- electrolyte solutions. *Solid State Ionics*, 2002, vol. 148, pp. 405–416. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00080-2)
29. Jana A., and García R. E. Lithium dendrite growth mechanisms in liquid electrolytes. *Nano Energy*, 2017, vol. 41, pp. 552–565. <https://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.056>
30. Barai P., Higa K., and Srinivasan V. Lithium dendrite growth mechanisms in polymer electrolytes and prevention strategies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, vol. 19, pp. 20493–20505. <https://doi.org/10.1039/c7cp03304d>
31. Ely D. R., and R. Edwin García R. E. Heterogeneous Nucleation and Growth of Lithium Electrodeposits on Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, pp. A662–A668. <https://doi.org/10.1149/1.057304jes>
32. Hao F., Verma A., Mukherjee P. P. Electrodeposition stability of metal electrodes. *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 20, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.004>
33. Nishikawa K., Mori T., Nishida T., Fukunaka Y., Rosso M., and Hommae T. *In Situ* Observation of Dendrite Growth of Electrodeposited Li Metal. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, pp. A1212–A1217. <https://doi.org/10.1149/1.3486468>
34. Zheng J., Engelhard M. H., Mei D., Jiao S., Polzin B. J., Zhang J.-G., and Xu W. Electrolyte additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries. *Nat. Energy*, 2017, vol. 2, article no. 17012. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.1>
35. Yan K., Wang J., Zhao S., Zhou D., Sun B., Cui Y., and Wang G. Temperature-dependent Nucleation and Growth of Dendrite-Free Lithium Metal Anodes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, vol. 58, pp. 11364–11368. <https://doi.org/10.1002/anie.201905251>
36. Akolkar R. Modeling dendrite growth during lithium electrodeposition at sub-ambient temperature. *J. Power Sources*, 2014, vol. 246, pp. 84–89. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.056>
37. Yan K., Lu Z., Lee H.-W., Xiong F., Hsu P.-C., Li Y., Zhao J., Chu S., and Cui Y. Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth. *Nat. Energy*, 2016, vol. 1, article no. 16010. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.1>
38. Pathak R., Chen K., Wu F., Mane A. U., Bugga R. V., Elam J. W., Qiao Q., and Zhou Y. Advanced strategies for the development of porous carbon as a Li host/current collector for lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, 2021, vol. 41, pp. 448–465. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.06.015>
39. Su X., Dogan F., Ilavsky J., Maroni V. A., Gosztola D. J., and Lu W. Mechanisms for Lithium Nucleation and Dendrite Growth in Selected Carbon Allotropes. *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, pp. 6205–6213. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00072>
40. Meyerson M. L., Sheavly J. K., Dolocan A., Griffin M. P., Pandit A. H., Rodriguez R., Stephens R. M., Bout D. A. V., Heller A., and Mullins C. B. The effect of local lithium surface chemistry and topography on solid electrolyte interphase composition and dendrite nucleation. *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, pp. 14882–14894. <https://doi.org/10.1039/c9ta03371h>
41. Chandrashekar S., Trease N. M., Chang H. J., Du L.-S., Grey C. P., and Jerschow. A ⁷Li MRI of Li batteries reveals location of microstructural lithium. *Nat. Mater.*, 2012, vol. 11, pp. 311–315. <https://doi.org/10.1038/nmat3246>
42. Wang X., Zeng W., Hong L., Xu W., Yang H., Wang F., Duan H., Tang M., and Jiang H. Stress-driven lithium dendrite growth mechanism and dendrite mitigation by electroplating on soft substrates. *Nat. Energy*, 2018, vol. 3, pp. 227–235. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0104-5>
43. Steiger J., Kramer D., and Mönig R. Mechanisms of dendritic growth investigated by *in situ* light microscopy during electrodeposition and dissolution of lithium. *J. Power Sources*, 2014, vol. 261, pp. 112–119. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.029>
44. Bai P., Li J., Brushetta F. R., and Bazant M. Z. Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes. *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, pp. 3221–3229. <https://doi.org/10.1039/C6EE01674J>
45. Kim W.-S., and Yoon W.-Y. Observation of dendritic growth on Li powder anode using optical cell. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 50, pp. 541–545. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.03.066>
46. Wang Y., Tan J., Li Z., Ma L., Liu Z., Ye M., and Shen J. Recent progress on enhancing the Lithiophilicity of hosts for dendrite-free lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, 2022, vol. 53, pp. 156–182. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.09.006>
47. Hu Z., Li Z., Xia Z., Jiang T., Wang G., Sun J., Sun P., Yan C., and Zhang L. PECVD-Derived Graphene Nanowall/Lithium Composite Anodes towards Highly Stable Lithium Metal Batteries. *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 22, pp. 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.12.020>
48. Chen X., Chen X.-R., Hou T.-Z., Li B.-Q., Cheng X.-B., Zhang R., and Zhang Q. Lithiophilicity chemistry of heteroatom-doped carbon to guide uniform lithium nucleation in lithium metal anodes. *Sci. Adv.*, 2019, vol. 5, article no. eaau7728. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau7728>
49. Hou Z., Zhang J., Wang W., Chen Q., Li B., and Li C. Towards high-performance lithium metal anodes via the modification of solid electrolyte interphases. *J. Energy Chem.*, 2020, vol. 45, pp. 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.09.028>
50. Liu S., Xia X., Zhong Y., Deng S., Yao Z., Zhang L., Cheng X.-B., Wang X., Zhang Q., and Tu J. 3D TiC/C Core/Shell Nanowire Skeleton for Dendrite-Free and Long-Life Lithium Metal Anode. *Adv. Energy Mater.*, 2017, vol. 8, article no. 1702322. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702322>
51. Zhang R., Chen X.-R., Chen X., Cheng X.-B., Zhang X.-Q., Yan C., and Zhang Q. Lithiophilic Sites

- in Doped Graphene Guide Uniform Lithium Nucleation for Dendrite-Free Lithium Metal Anodes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, vol. 56, pp. 7764–7768. <https://doi.org/10.1002/anie.201702099>
52. Yue X.-Y., Wang W.-W., Wang Q.-C., Meng J.-K., Zhang Z.-Q., Wu X.-J., Yang X.-Q., and Zhou Y.-N. CoO nanofiber decorated nickel foams as lithium dendrite suppressing host skeletons for high energy lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, 2018, vol. 14, pp. 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.05.017>
53. Yang C.-P., Yin Y.-X., Zhang S.-F., Li N.-W., and Guo Y.-G. Accommodating lithium into 3D current collectors with a submicron skeleton towards long-life lithium metal anodes. *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, article no. 8058. <https://doi.org/10.1038/ncomms9058>
54. Yun Q., He Y.-B., Lv W., Zhao Y., Li B., Kang F., and Yang Q.-H. Chemical Dealloying Derived 3D Porous Current Collector for Li Metal Anodes. *Adv. Mater.*, 2016, vol. 28, pp. 6932–6939. <https://doi.org/10.1002/adma.201601409>
55. Ye H., Zheng Z.-J., Yao H.-R., Liu S.-C., Zuo T.-T., Wu X.-W., Yin Y.-X., Li N.-W., Gu J.-J., Cao F.-F., and Guo Y.-G. Guiding Uniform Li Plating/Stripping through Lithium–Aluminum Alloying Medium for Long-Life Li Metal Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, vol. 58, pp. 1094–1099. <https://doi.org/10.1002/anie.201811955>
56. Ke X., Cheng Y., Liu J., Liu L., Wang N., Liu J., Zhi C., Shi Z., and Guo Z. Hierarchically Bicontinuous Porous Copper as Advanced 3D Skeleton for Stable Lithium Storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, pp. 13552–13561. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01978>
57. Lu L.-L., Ge J., Yang J.-N., Chen S.-M., Yao H., Zhou F., and Yu S.-H. Free-Standing Copper Nanowire Network Current Collector for Improving Lithium Anode Performance. *Nano Lett.*, 2016, vol. 16, pp. 4431–4437. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01581>
58. Zheng G., Lee S. W., Liang Z., Lee H.-W., Yan K., Yao H., Wang H., Li W., Chu S., and Cui Y. Interconnected hollow carbon nanospheres for stable lithium metal anodes. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, vol. 9, pp. 618–623. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.152>
59. Pathak R., Zhou Y., and Qiao Q. Recent Advances in Lithiophilic Porous Framework toward Dendrite-Free Lithium Metal Anode. *Appl. Sci.*, 2020, vol. 10, article no. 4185. <https://doi.org/10.3390/app10124185>
60. Zhou L., Zhang K., Hu Z., Tao Z., Mai L., Kang Y.-M., Chou S.-L., and Chen J. Recent Developments on and Prospects for Electrode Materials with Hierarchical Structures for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, article no. 1701415. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701415>
61. Deng W., Zhou X., Fang Q., and Liu Z. Microscale Lithium Metal Stored inside Cellular Graphene Scaffold toward Advanced Metallic Lithium Anodes. *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, article no. 1703152.
62. Zhang R., Cheng X.-B., Zhao C.-Z., Peng H.-J., Shi J.-L., Huang J.-Q., Wang J., Wei F., and Zhang Q. Conductive Nanostructured Scaffolds Render Low Local Current Density to Inhibit Lithium Dendrite Growth. *Adv. Mater.*, 2016, vol. 28, pp. 2155–2162. <https://doi.org/10.1002/adma.201504117>
63. Lin K., Xu X., Qin X., Wang S., Han C., Geng H., Li X., Kang F., Chen G., and Li B. Dendrite-free lithium deposition enabled by a vertically aligned graphene pillar architecture. *Carbon*, 2021, vol. 185, pp. 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.09.001>
64. Song Q., Yan H., Liu K., Xie K., Li W., Gai W., Chen G., Li H., Shen C., Fu Q., Zhang S., Zhang L., and Wei B. Vertically Grown Edge-Rich Graphene Nanosheets for Spatial Control of Li Nucleation. *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, article no. 1800564. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800564>
65. Jin S., Sun Z., Guo Y., Qi Z., Guo C., Kong X., Zhu Y., and Ji H. High Areal Capacity and Lithium Utilization in Anodes Made of Covalently Connected Graphite Microtubes. *Adv. Mater.*, 2017, vol. 29, article no. 1700783. <https://doi.org/10.1002/adma.201700783>
66. Zhang Y., Liu B., Hitz E., Luo W., Yao Y., Li Y., Dai J., Chen C., Wang Y., Yang C., Li H., and Hu L. A carbon-based 3D current collector with surface protection for Li metal anode. *Nano Res.*, 2017, vol. 10, pp. 1356–1365. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1461-2>
67. Ye H., Xin S., Yin Y.-X., Li J.-Y., Guo Y.-G., and Wan L.-J. Stable Li Plating/Stripping Electrochemistry Realized by a Hybrid Li Reservoir in Spherical Carbon Granules with 3D Conducting Skeletons. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, pp. 5916–5922. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01763>
68. Xie K., Wei W., Yuan K., Lu W., Guo M., Li Z., Song Q., Liu X., Wang J.-G., and Shen C. Toward Dendrite-Free Lithium Deposition via Structural and Interfacial Synergistic Effects of 3D Graphene@Ni Scaffold. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, pp. 26091–26097. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09031>
69. Zhao F., Zhou X., Deng W., and Liu Z. Entrapping lithium deposition in lithiophilic reservoir constructed by vertically aligned ZnO nanosheets for dendrite-free Li metal anodes. *Nano Energy*, 2019, vol. 62, pp. 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.087>
70. Xia Y., Jiang Y., Qi Y., Zhang W., Wang Y., Wang S., Liu Y., Sun W., and Zhao X.-Z. 3D stable hosts with controllable lithiophilic architectures for high-rate and high-capacity lithium metal anodes. *J. Power Sources*, 2019, vol. 442, article no. 227214. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227214>
71. Zhang Y., Wei C., Sun J., Jian J., Jin C., Lu C., Peng L., Li S., Rummeli M. H., and Yang R.

- Au@rGO modified Ni foam as a stable host for lithium metal anode. *Solid State Ionics*, 2021, vol. 364, article no. 115636. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115636>
72. Umeda G. A., Menke E., Richard M., Stamm K. L., Wudl F., and Dunn B. Protection of lithium metal surfaces using tetraethoxysilane. *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, pp. 1593–1599. <https://doi.org/10.1039/c0jm02305a>
73. Liu L., Yin Y.-X., Li J.-Y., Wang S.-H., Guo Y.-G., and Wan L.-J. Uniform Lithium Nucleation/Growth Induced by Lightweight Nitrogen-Doped Graphitic Carbon Foams for High-Performance Lithium Metal Anodes. *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30, article no. 1706216. <https://doi.org/10.1002/adma.201706216>
74. Yu Z., Zhou J., Lv X., Li C., Liu X., Yang S., and Liu Y. Nitrogen-doped porous carbon nanofiber decorated with FeNi alloy for dendrite-free high-performance lithium metal anode. *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 925, article no. 166691. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166691>
75. Xue P., Liu S., Shi X., Sun C., Lai C., Zhou Y., Sui D., Chen Y., and Liang J. A Hierarchical Silver-Nanowire–Graphene Host Enabling Ultrahigh Rates and Superior Long-Term Cycling of Lithium-Metal Composite Anodes. *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30, article no. 1804165. <https://doi.org/10.1002/adma.201804165>
76. Xu T., Hou L., Yan C., Hou J., Tian B., Yuan H., Kong D., Wang H., Li X., Wang Y., and Zhang G. Uniform lithium deposition guided by Au nanoparticles in vertical-graphene/carbon-cloth skeleton for dendrite-free and stable lithium metal anode. *Scr. Mater.*, 2023, vol. 229, article no. 115352. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2023.115352>
77. Xu C., Wang H., Liu X., Liu G., Zhang Z., Wu C., and Li J. Lithiophilic vanadium oxide coated three-dimensional carbon network design towards stable lithium metal anode. *J. Power Sources*, 2023, vol. 562, article no. 232778. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232778>
78. Kozen A. C., Lin C.-F., Pearse A. J., Schroeder M. A., Han X., Hu L., Lee S.-B., Rubloff G. W., and Noked M. Next-Generation Lithium Metal Anode Engineering via Atomic Layer Deposition. *ACS Nano*, 2015, vol. 9, pp. 5884–5892. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b02166>
79. Wu S., Zhang Z., Lan M., Yang S., Cheng J., Cai J., Shen J., Zhu Y., Zhang K., and Zhang W. Lithiophilic Cu-CuO-Ni Hybrid Structure: Advanced Current Collectors Toward Stable Lithium Metal Anodes. *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30, article no. 1705830. <https://doi.org/10.1002/adma.201705830>
80. Chen X.-R., Li B.-Q., Zhao C.-X., Zhang R., and Zhang Q. Synergetic Coupling of Lithiophilic Sites and Conductive Scaffolds for Dendrite-Free Lithium Metal Anodes. *Small Methods*, 2019, vol. 4, article no. 1900177. <https://doi.org/10.1002/smt.201900177>
81. Li B.-Q., Zhang S.-Y., Wang B., Xia Z.-J., Tang C., and Zhang Q. A Porphyrin Covalent Organic Framework Cathode for Flexible Zn-Air Batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2018, vol. 11, pp. 1723–1729. <https://doi.org/10.1039/C8EE00977E>
82. Luo L., Li J., Asl H. Y., and Manthiram A. A 3D Lithiophilic Mo₂N-Modified Carbon Nanofiber Architecture for Dendrite-Free Lithium-Metal Anodes in a Full Cell. *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, article no. 1904537. <https://doi.org/10.1002/adma.201904537>
83. Gao Y., Zhao Y., Li Y. C., Huang Q., Malouk T. E., and Wang D. Interfacial Chemistry Regulation via a Skin-Grafting Strategy Enables High-Performance Lithium-Metal Batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, pp. 15288–15291. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06437>
84. Tung S.-O., Ho S., Yang M., Zhang R., and A. Kotov N. A. A dendrite-suppressing composite ion conductor from aramid nanofibers. *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, article no. 6152. <https://doi.org/10.1038/ncomms7152>
85. Liu K., Pei A., Lee H. R., Kong B., Liu N., Lin D., Liu Y., Liu C., Hsu P., Bao Z., and Cui Y. Lithium Metal Anodes with an Adaptive “Solid-Liquid” Interfacial Protective Layer. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, pp. 4815–4820. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b13314>
86. Choudhury S., Mangal R., Agrawal A., and Archer L. A. A highly reversible room-temperature lithium metal battery based on crosslinked hairy nanoparticles. *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, article no. 10101. <https://doi.org/10.1038/ncomms10101>
87. Kong X., Rudnicki P. E., Choudhury S., Bao Z., and Qin J. Dendrite Suppression by a Polymer Coating: A Coarse-Grained Molecular Study. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, vol. 30, article no. 1910138. <https://doi.org/10.1002/adfm.201910138>
88. Wang D., Liu H., Liu F., Ma G., Yang J., Gu X., Zhou M., and Chen Z. Phase-Separation-Induced Porous Lithiophilic Polymer Coating for High-Efficiency Lithium Metal Batteries. *Nano Lett.*, 2021, vol. 21, pp. 4757–4764. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c01241>
89. Jang E. K., Ahn J., Yoon S., and Cho K. Y. High Dielectric, Robust Composite Protective Layer for Dendrite-Free and LiPF₆ Degradation-Free Lithium Metal Anode. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, vol. 29, article no. 1905078. <https://doi.org/10.1002/adfm.201905078>
90. Li N., Ye Q., Zhang K., Yan H., Shen C., Wei B., and Xie K. Normalized Lithium Growth from the Nucleation Stage for Dendrite-Free Lithium Metal Anodes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, vol. 58, pp. 18246–18251. <https://doi.org/10.1002/anie.201911267>
91. Liu W., Lin D., Pei A., and Cui Y. Stabilizing Lithium Metal Anodes by Uniform Li-Ion Flux Distribution in Nanochannel Confinement. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, vol. 138, pp. 15443–15450. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08730>

92. Long K., Huang S., Wang H., Jin Z., Wang A., Wang Z., Qing P., Liu Z., Chen L., Mei L., and Wang W. High interfacial capacitance enabled stable lithium metal anode for practical lithium metal pouch cells. *Energy Storage Mater.*, 2023, vol. 58, pp. 142–154. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.02.039>
93. Zhang C., Lv W., Zhou G., Huang Z., Zhang Y., Lyu R., Wu H., Yun Q., Kang F., and Yang Q.-H. Vertically Aligned Lithiophilic CuO Nanosheets on a Cu Collector to Stabilize Lithium Deposition for Lithium Metal Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2018, vol. 8, article no. 1703404. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703404>
94. Pang Q., Liang X., Kochetkov I. R., Hartmann P., and Nazar L. F. Stabilizing Lithium Plating by a Biphasic Surface Layer Formed *In Situ*. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, vol. 130, pp. 9943–9946. <https://doi.org/10.1002/anie.201805456>
95. Liang X., Pang Q., Kochetkov I. R., Semper M. S., Huang H., Sun X., and Nazar L. F. A facile surface chemistry route to a stabilized lithium metal anode. *Nat. Energy*, 2017, vol. 2, pp. 17119–17124. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.119>
96. Tu Z., Choudhury S., Zachman M. J., Wei S., Zhang K., Kourkoutis L. F., and Archer L. A. Fast ion transport at solid–solid interfaces in hybrid battery anodes. *Nat. Energy*, 2018, vol. 3, pp. 310–316. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0096-1>
97. Wu M., Wen Z., Liu Y., Wang X., and Huang L. Electrochemical behaviors of a Li₃N modified Li metal electrode in secondary lithium batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 8091–8097. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.05.035>
98. Zhang Y. J., Wang W., Tang H., Bai W. Q., Ge X., Wang X. L., Gu C. D., Tu J. P. An *ex-situ* nitridation route to synthesize Li₃N-modified Li anodes for lithium secondary batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 277, pp. 304–311. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.023>
99. Luo W., Zhou L., Fu K., Yang Z., Wan J., Manno M., Yao Y., Zhu H., Yang B., and Hu L. A Thermally Conductive Separator for Stable Li Metal Anodes. *Nano Lett.*, 2015, vol. 15, pp. 6149–6154. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02432>
100. Kazyak E., Wood K. N., and Dasgupta N. P. Improved Cycle Life and Stability of Lithium Metal Anodes through Ultrathin Atomic Layer Deposition Surface Treatments. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 6457–6462. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02789>
101. Wang H., Li Y., Li Y., Liu Y., Lin D., Zhu C., Chen G., Yang A., Yan K., Chen H., Zhu Y., Li J., Xie J., Xu J., Zhang Z., Vilá R., Pei A., Wang K., and Cui Y. Wrinkled Graphene Cages as Hosts for High-Capacity Li Metal Anodes Shown by Cryogenic Electron Microscopy. *Nano Lett.*, 2019, vol. 19, pp. 1326–1335. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b04906>
102. Lin D., Liu Y., Liang Z., Lee H.-W., Sun J., Wang H., Yan K., Xie J., and Cui Y. Layered reduced graphene oxide with nanoscale interlayer gaps as a stable host for lithium metal anodes. *Nat. Nanotech.*, 2016, vol. 11, pp. 626–632. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.32>
103. Liu Z., Ha S., Liu Y., Wang F., Tao F., Xu B., Yu R., Wang G., Ren F., and Li H. Application of Ag-based materials in high-performance lithium metal anode: A review. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2023, vol. 133, pp. 165–182. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.06.015>
104. Yang C., Yao Y., He S., Xie H., Hitz E., and Hu L. Ultrafine Silver Nanoparticles for Seeded Lithium Deposition toward Stable Lithium Metal Anode. *Adv. Mater.*, 2017, vol. 29, article no. 1702714. <https://doi.org/10.1002/adma.201702714>
105. Hou Z., Yu Y., Wang W., Zhao X., Di Q., Chen Q., Chen W., Liu Y., and Quan Z. Lithiophilic Ag Nanoparticle Layer on Cu Current Collector toward Stable Li Metal Anode. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, vol. 11, pp. 8148–8154. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b01521>
106. Wang X., Pan Z., Wu Y., Xu G., Zheng X., Qiu Y., Liu M., Zhang Y., Li W. Reducing Lithium Deposition Overpotential with Silver Nanocrystals Anchored on Graphene Aerogel. *Nanoscale*, 2018, vol. 10, pp. 16562–16567. <https://doi.org/10.1039/C8NR04655G>
107. Wang H., Hu P., Liu X., Shen Y., Yuan L., Li Z., and Huang Y. Sowing Silver Seeds within Patterned Ditches for Dendrite-Free Lithium Metal Batteries. *Adv. Sci.*, 2021, vol. 8, article no. 2100684. <https://doi.org/10.1002/adv.202100684>
108. Zhang S. S., Fan X., and Wang C. A tin-plated copper substrate for efficient cycling of lithium metal in an anode-free rechargeable battery. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 258, pp. 1201–1207. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.175>
109. Cheng X.-B., Hou T.-Z., Zhang R., Peng H.-J., Zhao C.-Z., Huang J.-Q., and Zhang Q. Dendrite-Free Lithium Deposition Induced by Uniformly Distributed Lithium Ions for Efficient Lithium Metal Batteries. *Adv. Mater.*, 2016, vol. 28, pp. 2888–2895. <https://doi.org/10.1002/adma.201506124>
110. Liang Z., Zheng G., Liu C., Liu N., Li W., Yan K., Yao H., Hsu P., Chu S., and Cui Y. Polymer Nanofiber-Guided Uniform Lithium Deposition for Battery Electrodes. *Nano Lett.*, 2015, vol. 15, pp. 2910–2916. <https://doi.org/10.1021/nl5046318>
111. Liu Y., Lin D., Liang Z., Zhao J., Yan K., and Cui Y. Lithium-coated polymeric matrix as a minimum volume-change and dendrite-free lithium metal anode. *Nat. Commun.*, 2016, vol. 7, article no. 10992. <https://doi.org/10.1038/ncomms10992>
112. Zu C., Li J., Cai B., Qiu J., Zhao Y., Yang Q., Li H., and Yu H. Separators with reactive metal oxide coatings for dendrite-free lithium metal anodes. *J. Power Sources*, 2023, vol. 555, article no. 232336. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232336>
113. Liu B., Zhang Y., Pan G., Ai C., Deng S., Liu S., Liu Q., Wang X., Xia X., and Tu J. Ordered lithiophilic sites to regulate Li plating/stripping behavior

- for superior lithium metal anodes. *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, pp. 21794–21801. <https://doi.org/10.1039/C9TA09502K>
114. Ju Z., Nai J., Wang Y., Liu T., Zheng J., Yuan H., Sheng O., Jin C., Zhang W., Jin Z., Tian H., Liu Y., and Tao X. Biomacromolecules enabled dendrite-free lithium metal battery and its origin revealed by cryoelectron microscopy. *Nat. Commun.*, 2020, vol. 11, pp. 488–496. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14358-1>
115. Ren X., Zou L., Cao X., Engelhard M. H., Liu W., Burton S. D., Lee H., Niu C., Matthews B. E., Zhu Z., Wang C., Arey B. W., Xiao J., Liu J., Zhang J.-G., and Xu W. Enabling High-Voltage Lithium-Metal Batteries under Practical Conditions. *Joule*, 2019, vol. 3, pp. 1662–1676. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.05.006>
116. Qian J., Henderson W. A., Xu W., Bhattacharya P., Engelhard M., Borodin O., and Zhang J.-G. High rate and stable cycling of lithium metal anode. *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, article no. 6362. <https://doi.org/10.1038/ncomms7362>
117. Wang J., Huang W., Pei A., Li Y., Shi F., Yu X., and Cui Y. Improving cyclability of Li metal batteries at elevated temperatures and its origin revealed by cryo-electron microscopy. *Nat. Energy*, 2019, vol. 4, pp. 664–670. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0413-3>
118. Miao R., Yang J., Feng X., Jia H., Wang J., and Nuli Y. Novel dual-salts electrolyte solution for dendrite-free lithium-metal based rechargeable batteries with high cycle reversibility. *J. Power Sources*, 2014, vol. 271, pp. 291–297. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.011>
119. Weber R., Genovese M., Louli A. J., Hames S., Martin C., Hill I. G., and Dahn J. R. Long cycle life and dendrite-free lithium morphology in anode-free lithium pouch cells enabled by a dual-salt liquid electrolyte. *Nat. Energy*, 2019, vol. 4, pp. 683–689. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0428-9>
120. Xue W., Huang M., Li Y., Zhu Y. G., Gao R., Xiao X., Zhang W., Li S., Xu G., Yu Y., Li P., Lopez J., Yu D., Dong Y., Fan W., Shi Z., Xiong R., Sun C.-J., and Hwa I. Ultra-high-voltage Ni-rich layered cathodes in practical Li metal batteries enabled by a sulfonamide-based electrolyte. *Nat. Energy*, 2021, vol. 6, pp. 495–505. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00792-y>
121. Yu H., Zhao J., Ben L., Zhan Y., Wu Y., and Huang X. Dendrite-Free Lithium Deposition with Self-Aligned Columnar Structure in a Carbonate-Ether Mixed Electrolyte. *ACS Energy Lett.*, 2017, vol. 2, pp. 1296–1302. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b00273>
122. Ren X., Zhang Y., Engelhard M. H., Li Q., Zhang J., and Xu W. Guided Lithium Metal Deposition and Improved Lithium Coulombic Efficiency through Synergistic Effects of LiAsF₆ and Cyclic Carbonate Additives. *ACS Energy Lett.*, 2018, vol. 3, pp. 14–19. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.7b00982>
123. Lu Y., Tu Z., Shu J., and Archer L. A. Stable lithium electrodeposition in salt-reinforced electrolytes. *J. Power Sources*, 2015, vol. 279, pp. 413–418. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.030>
124. Qian J., Xu W., Bhattacharya P., Engelhard M., Henderson W. A., Zhang Y., and Zhang J.-G. Dendrite-free Li deposition using trace-amounts of water as an electrolyte additive. *Nano Energy*, 2015, vol. 15, pp. 135–144. <https://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.04.009>
125. Togasaki N., Momma T., and Osaka T. Enhancement effect of trace H₂O on the charge-discharge cycling performance of a Li metal anode. *J. Power Sources*, 2014, vol. 261, pp. 23–27. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.040>
126. Yang Y., Davies D. M., Yin Y., Borodin O., Lee J. Z., Fang C., Olguin M., Zhang Y., Sablina E. S., Wang X., Rustomji C. S., and Meng Y. S. High-Efficiency Lithium-Metal Anode Enabled by Liquefied Gas Electrolytes. *Joule*, 2019, vol. 3, pp. 1986–2000. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.06.008>
127. Rustomji C. S., Yang Y., Kim T. K., Mac J., Kim Y. J., Caldwell E., Chung H., and Meng Y. S. Liquefied gas electrolytes for electrochemical energy storage devices. *Science*, 2017, vol. 356, iss. 6345, article no. eaal4263. <https://doi.org/10.1126/science.aal4263>
128. Kim J.-S., Kim D. W., Jung H. T., and Choi J. W. Controlled Lithium Dendrite Growth by a Synergistic Effect of Multilayered Graphene Coating and an Electrolyte Additive. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 2780–2787. <https://doi.org/10.1021/cm503447u>
129. Ding F., Xu W., Graff G. L., Zhang J., Sushko M. L., Chen X., Shao Y., Engelhard M. H., Nie Z., Xiao J., Liu X., Sushko P. V., Liu J., and Zhang J.-G. Dendrite-Free Lithium Deposition via Self-Healing Electrostatic Shield Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, pp. 4450–4456. <https://doi.org/10.1021/ja312241y>
130. Zhang Y., Qian J., Xu W., Russell S. M., Chen X., Nasybulin E., Bhattacharya P., Engelhard M. H., Mei D., Cao R., Ding F., Cresce A. V., Xu K., and Zhang J.-G. Dendrite-Free Lithium Deposition with Self-Aligned Nanorod Structure. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, pp. 6889–6896. <https://doi.org/10.1021/nl5039117>
131. Stark J. K., Ding Y., and Kohl P. A. Nucleation of Electrodeposited Lithium Metal: Dendritic Growth and the Effect of Co-Deposited Sodium. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, pp. D337–D342. <https://doi.org/10.1149/2.028309jes>
132. Shen Y., Zhang Y., Han S., Wang J., Peng Z., and Chen L. Unlocking the Energy Capabilities of Lithium Metal Electrode with Solid-State Electrolytes. *Joule*, 2018, vol. 2, pp. 1674–1689. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.021>
133. Bouchet R. Maria S., Meziante R., Aboulaich A., Lienafa L., Bonnet J.-P., Phan T. N. T., Bertin D., Gignes D., Devaux D., Denoyel R., and

- Armand M. Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries. *Nat. Mater.*, 2013, vol. 12, pp. 452–457. <https://doi.org/10.1038/nmat3602>
134. Yang Q., Wang A., Luo J., and Tang W. Improving ionic conductivity of polymer-based solid electrolytes for lithium metal batteries. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2022, vol. 43, pp. 202–215. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.07.008>
135. Meng N., Zhu X., and Lian F. Particles in composite polymer electrolyte for solid-state lithium batteries: A review. *Particuology*, 2022, vol. 60, pp. 14–36. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2021.04.002>
136. Zhao Y., Wu C., Peng G., Chen X., Yao X., Bai Y., Wu F., Chen S., and Xu X. A new solid polymer electrolyte incorporating $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ into a polyethylene oxide matrix for all-solid-state lithium batteries. *J. Power Sources*, 2016, vol. 301, pp. 47–53. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.111>
137. Wang Z., Miao C., Xiao W., Zhang Y., Mei P., Yan X., Jiang Y., and Tian M. Effect of different contents of organic-inorganic hybrid particles poly(methyl methacrylate) – ZrO_2 on the properties of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-based composite gel polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 272, pp. 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.040>
138. Zeng X.-X., Yin Y.-X., Li N.-W., Du W.-C., Guo Y.-G., and Wan L.-J. Reshaping Lithium Plating/Stripping Behavior via Bifunctional Polymer Electrolyte for Room-Temperature Solid Li Metal Batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, vol. 138, pp. 15825–15828. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10088>
139. Khurana R., Schaefer J. L., Archer L. A., and Coates G. W. Suppression of Lithium Dendrite Growth Using Cross-Linked Polyethylene/Poly(ethylene oxide) Electrolytes: A New Approach for Practical Lithium-Metal Polymer Batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, pp. 7395–7402. <https://doi.org/10.1021/ja502133j>
140. Liu Y., Cai Z., Tan L., and Li L. Ion exchange membranes as electrolyte for high performance Li-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, pp. 9007–9013. <https://doi.org/10.1039/C2EE22753C>
141. Liu Y., Tan L., and Li L. Ion exchange membranes as electrolyte to improve high temperature capacity retention of LiMn_2O_4 cathode lithium-ion batteries. *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, pp. 9858–9860. <https://doi.org/10.1039/C2CC34529C>
142. Cai Z., Liu Y., Liu S., Li L., and Zhang Y. High performance of lithium-ion polymer battery based on non-aqueous lithiated perfluorinated sulfonic ion-exchange membranes. *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, pp. 5690–5693. <https://doi.org/10.1039/c1ee02708e>
143. Lu Y., Tikekar M., Mohanty R., Hendrickson K., Ma L., and Archer L. A. Stable Cycling of Lithium Metal Batteries Using High Transference Number Electrolytes. *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, article no. 1402073. <https://doi.org/10.1002/aenm.201402073>
144. Pan Q., Smith D. M., Qi H., Wang S., and Li C. Y. Hybrid Electrolytes with Controlled Network Structures for Lithium Metal Batteries. *Adv. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 5995–6001. <https://doi.org/10.1002/adma.201502059>
145. Su L., Darling R. M., Gallagher K. G., Xie W., Thelen J. L., Badel A. F., Barton J. L., Cheng K. J., Balsara N. P., Moore J. S., and Brushett F. R. An Investigation of the Ionic Conductivity and Species Crossover of Lithiated Nafion 117 in Nonaqueous Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, pp. A5253–A5262. <https://doi.org/10.1149/2.03211601jes>
146. Sanginov E. A., Evshchik E. Yu., Kayumov R. R., and Dobrovolskii Yu. A. Lithium-Ion Conductivity of the Nafion Membrane Swollen in Organic Solvents. *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, pp. 986–990. <https://doi.org/10.1134/s1023193515100122>
147. Sanginov E. A., Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Lesnichaya V. A., Karelin A. I., and Dobrovolsky Y. A. Study of the transport of alkali metal ions in a nonaqueous polymer electrolyte based on Nafion. *Solid State Ionics*, 2017, vol. 300, pp. 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.017>
148. Voropaeva D. Yu., Novikova S. A., Kulova T. L., and Yaroslavtsev A. B. Conductivity of Nafion-117 membranes intercalated by polar aprotic solvents. *Ionics*, 2018, vol. 24, pp. 1685–1692. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2333-1>
149. Voropaeva D. Yu., and Yaroslavtsev A. B. Polymer Electrolyte for Lithium Metal Batteries Based on Nafion and N,N-Dimethylacetamide. *Membr. Membr. Technol.*, 2022, vol. 4, pp. 276–279. <https://doi.org/10.1134/S2517751622040102>
150. Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Evshchik E. Yu., Sanginov E. A., Popov N. A., Bushkova O. V., and Dobrovolsky Yu. A. Conductivity of Lithium-Conducting Nafion Membranes Plasticized by Binary and Ternary Mixtures in the Sulfonate-Ethylene Carbonate-Diglyme System. *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, pp. 911–920. <https://doi.org/10.1134/S1023193521060045>
151. Istomina A. S., Yaroslavtseva T. V., Reznitskikh O. G., Kayumov R. R., Shmygleva L. V., Sanginov E. A., Dobrovolsky Y. A., and Bushkova O. V. Li-Nafion Membrane Plasticised with Ethylene Carbonate/Sulfolane: Influence of Mixing Temperature on the Physicochemical Properties. *Polymers*, 2021, vol. 13, article no. 1150. <https://doi.org/10.3390/polym13071150>
152. Sanginov E. A., Borisevich S. S., Kayumov R. R., Istomina A. S., Evshchik E. Yu., Reznitskikh O. G., Yaroslavtseva T. V., Melnikova T. I., Dobrovolsky Yu. A., and Bushkova O. V. Lithiated Nafion plasticised by a mixture of ethylene carbonate

- and sulfolane. *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 373, article no. 137914. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137914>
153. Karelin A. I., Kayumov R. R., Sanginov E. A., and Dobrovolsky Yu. A. Structure of Lithium Ion-Conducting Polymer Membranes Based on Nafion Plasticized with Dimethylsulfoxide. *Pet. Chem.*, 2016, vol. 56, pp. 1020–1026. <https://doi.org/10.1134/S0965544116110074>
154. Alexander Skundin, Tatiana Kulova, Alexander Rudy, and Alexander Mironenko. *All Solid State Thin-Film Lithium-Ion Batteries: Materials, Technology, and Diagnostics*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2021. 214 p. ISBN: 9780367086824
155. Bates J. B., Dudney N. J., Gruzalski G. R., Zuhr R. A., Choudhury A., Luck C. F., and Robertson J. D. Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films. *Solid State Ionics*, 1992, vol. 53–56, pp. 647–654. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90442-R](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90442-R)
156. Bates J. B., Dudney N. J., Gruzalski G. R., Zuhr R. A., Choudhury A., Luck C. F., and Robertson J. D. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries. *J. Power Sources*, 1993, vol. 43–44, pp. 103–110. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80106-Y](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80106-Y)
157. Bates J. B., Dudney N. J., Lubben D. C., Gruzalski G. R., Kwak B. S., Yu X., and Zuhr R. A. Thin-film rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources*, 1995, vol. 54, pp. 58–62. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02040-A](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02040-A)
158. Lv Q., Jiang Y., Wang B., Chen Y., Jin F., Wu B., Ren H., Zhang N., Xu R., Li Y., Zhang T., Zhou Y., Wang D., Liu H., and Dou S. Suppressing lithium dendrites within inorganic solid-state electrolytes. *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2022, vol. 3, article no. 100706. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100706>
159. Chen L., Ding K., Li K., Li Z., Zhang X., Zheng Q., Cai Y.-P., and Lan Y.-Q. Crystalline Porous Materials-based Solid-State Electrolytes for Lithium Metal Batteries. *EnergyChem.*, 2022, vol. 4, article no. 100073. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2022.100073>
160. Paul P. P., Chen B.-R., Langevin S. A., Dufek E. J., Weker J. N., and Ko J. S. Interfaces in all solid state Li-metal batteries: A review on instabilities, stabilization strategies, and scalability. *Energy Storage Mater.*, 2022, vol. 45, pp. 969–1001. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.12.021>
161. Das A., Sahu S., Mohapatra M., Verma S., Bhattacharyya A. J., and Basu S. Lithium-ion conductive glass-ceramic electrolytes enable safe and practical Li batteries. *Mater. Today Energy*, 2022, vol. 29, article no. 101118. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101118>
162. Krauskopf T., Richter F. H., Zeier W. G., and Janek J. Physicochemical Concepts of the Lithium Metal Anode in Solid-State Batteries. *Chem. Rev.*, 2020, vol. 120, pp. 7745–7794. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00431>
163. Hatzell K. B., Chen X. C., Cobb C. L., Dasgupta N. P., Dixit M. B., Marbella L. E., McDowell M. T., Mukherjee P. P., Verma A., Viswanathan V., Westover A. S., and Zeier W. G. Challenges in Lithium Metal Anodes for Solid-State Batteries. *ACS Energy Lett.*, 2020, vol. 5, pp. 922–934. <https://dx.doi.org/10.1021/acseenergylett.9b02668>
164. Knauth P. Inorganic solid Li ion conductors: An overview. *Solid State Ionics.*, 2009, vol. 180, pp. 911–916. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.03.022>
165. Quartarone E., and Mustarelli P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: Recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, vol. 40, pp. 2525–2540. <https://doi.org/10.1039/C0CS00081G>
166. Bachman J. C., Muy S., Grimaud A., Chang H.-H., Pour N., Lux S. F., Paschos O., Maglia F., Lupart S., Lamp P., Giordano L., and Shao-Horn Y. Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction. *Chem. Rev.*, 2016, vol. 116, pp. 140–162. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00563>
167. Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Hama S., and Kawamoto K. A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.*, 2011, vol. 10, pp. 682–686. <https://doi.org/10.1038/nmat3066>
168. Minami T., Hayashi A., and Tatsumisago M. Recent progress of glass and glass-ceramics as solid electrolytes for lithium secondary batteries. *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, pp. 2715–2720. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.07.017>
169. Thangadurai V., and Weppner W. Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research. *Ionics*, 2006, vol. 12, pp. 81–92. <https://doi.org/10.1007/s11581-006-0013-7>
170. Tatsumisago M., Nagao M., and Hayashi A. Recent development of sulfide solid electrolytes and interfacial modification for all-solid-state rechargeable lithium batteries. *J. Asian Ceram. Soc.*, 2013, vol. 1, pp. 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.jascr.2013.03.005>
171. Liu D., Zhu W., Feng Z., Guerfi A., Vjih A., and Zaghbi K. Recent progress in sulfide-based solid electrolytes for Li-ion batteries. *Mat. Sci. Eng. B*, 2016, vol. 213, pp. 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.03.005>
172. Wei J., Yang Z., Lu G., Hu X., Li Z., Wang R., and Xu C. Enabling an electron/ion conductive composite lithium anode for solid-state lithium-metal batteries with garnet electrolyte. *Energy Storage Mater.*, 2022, vol. 53, pp. 204–211. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.08.041>
173. Han X., Gong Y., Fu K., He X., Hitz G. T., Dai J., Pearse A., Liu B., Wang H., Rubloff G., Mo Y., Thangadurai V., Wachsman E. D., and Hu L. Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries. *Nat. Mater.*, 2017, vol. 16, pp. 572–579. <https://doi.org/10.1038/nmat4821>

174. Zeier W. G. Structural limitations for optimizing garnet-type solid electrolytes: A perspective. *Dalton Trans.*, 2014, vol. 43, pp. 16133–16138. <https://doi.org/10.1039/C4DT02162B>
175. Thangadurai V., Narayanan S., and Pinzaru D. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: Critical review. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, pp. 4714–4727. <https://doi.org/10.1039/C4CS00020J>
176. Teng S., Tan J., and Tiwari A. Recent developments in garnet based solid state electrolytes for thin film batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2014, vol. 18, pp. 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2013.10.002>
177. Ujiie S., Hayashi A., and Tatsumisago M. Preparation and ionic conductivity of $(100-x)(0.8\text{Li}_2\text{S}_x \times 0.2\text{P}_2\text{S}_5)\text{-xLiI}$ glass–ceramic electrolytes. *J. Solid State Electrochem.*, 2013, vol. 17, pp. 675–680. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1900-7>
178. Rangasamy E., Liu Z., Gobet M., Pilar K., Sahu G., Zhou W., Wu H., Greenbaum S., and Liang C. An Iodide-Based $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ Superionic Conductor. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, pp. 1384–1387. <https://doi.org/10.1021/ja508723m>
179. He Y., Chen W., Zhao Y., Li Y., Lv C., Li H., Yang J., Gao Z., and Luo J. Recent developments and progress of halogen elements in enhancing the performance of all-solid-state lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, 2022, vol. 49, pp. 19–57. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.03.043>
180. Lu Y., Tu Z., and Archer L. A. Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes. *Nat. Mater.*, 2014, vol. 13, pp. 961–969. <https://doi.org/10.1038/nmat4041>
181. Keller M., Varzi A., and Passerini S. Hybrid electrolytes for lithium metal batteries. *J. Power Sources*, 2018, vol. 392, pp. 206–225. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.099>
182. Zhou W., Wang S., Li Y., Xin S., Manthiram A., and Goodenough J. B. Plating a Dendrite-Free Lithium Anode with a Polymer/Ceramic/Polymer Sandwich Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, vol. 138, pp. 9385–9388. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05341>
183. Zhang J., Bai Y., Sun X.-G., Li Y., Guo B., Chen J., Veith G. M., Hensley D. K., Paranthaman M. P., Goodenough J. B., and Dai S. Superior Conductive Solid-like Electrolytes: Nanoconfining Liquids within the Hollow Structures. *Nano Lett.*, 2015, vol. 15, pp. 3398–3402. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00739>
184. Zhou D., Liu R., He Y.-B., Li F., Liu M., Li B., Yang Q.-H., Cai Q., and Kang F. SiO_2 Hollow Nanosphere-Based Composite Solid Electrolyte for Lithium Metal Batteries to Suppress Lithium Dendrite Growth and Enhance Cycle Life. *Adv. Energy Mater.*, 2016, vol. 6, article no. 1502214. <https://doi.org/10.1002/aenm.201502214>
185. Li T., Zhang X.-Q., Shi P., and Zhang Q. Fluorinated Solid-Electrolyte Interphase in High-Voltage Lithium Metal Batteries. *Joule*, 2019, vol. 3, pp. 2647–2661. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.09.022>
186. Yan C., Li H.-R., Chen X., Zhang X.-Q., Cheng X.-B., Xu R., Huang J.-Q., and Zhang Q. Regulating the Inner Helmholtz Plane for Stable Solid Electrolyte Interphase on Lithium Metal Anodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, vol. 141, pp. 9422–9429. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05029>
187. Wu B., Lochala J., Taverne T., and Xiao J. The Interplay between Solid Electrolyte Interface (SEI) and Dendritic Lithium Growth. *Nano Energy*, 2017, vol. 40, pp. 34–41. <https://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.005>
188. Cao X., Ren X., Zou L., Engelhard M. H., Huang W., Wang H., Matthews B. E., Lee H., Niu C., Arey B. W., Cui Y., Wang C., Xiao J., Liu J., Xu W., and Zhang J. G. Monolithic solid–electrolyte interphases formed in fluorinated orthoformate-based electrolytes minimize Li depletion and pulverization. *Nat. Energy*, 2019, vol. 4, pp. 796–805. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0464-5>
189. Cheng X.-B., and Zhang Q. Dendrite-free lithium metal anodes: Stable solid electrolyte interphases for high-efficiency batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 7207–7209. <https://doi.org/10.1039/C5TA00689A>
190. Bieker G., Winter M., and Bieker P. Electrochemical *in situ* investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, pp. 8670–8679. <https://doi.org/10.1039/c4cp05865h>
191. Cheng X.-B., Zhang R., Zhao C.-Z., Wei F., Zhang J.-G., and Zhang Q. A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode. *Adv. Sci.*, 2016, vol. 3, article no. 1500213. <https://doi.org/10.1002/advs.201500213>
192. Cheng X.-B., Zhao C.-Z., Yao Y.-X., Liu H., and Zhang Q. Recent Advances in Energy Chemistry between Solid-State Electrolyte and Safe Lithium-Metal Anodes. *Chem.*, 2019, vol. 5, pp. 74–96. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.12.002>
193. Fan X., Chen L., Borodin O., Ji X., Chen J., Hou S., Deng T., Zheng J., Yang C., Liou S., Amine K., Xu K., and Wang C. Non-flammable electrolyte enables Li-metal batteries with aggressive cathode chemistries. *Nat. Nanotechnol.*, 2018, vol. 13, pp. 715–722. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0183-2>
194. Suo L., Xue W., Gobet M., Greenbaum S. G., Wang C., Chen Y., Yang W., Lie Y., and Li J. Fluorine-donating electrolytes enable highly reversible 5-V-class Li metal batteries. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2018, vol. 115, pp. 1156–1161. <https://doi.org/10.1073/pnas.1712895115>
195. Lang J., Long Y., Qu J., Luo X., Wei H., Huang K., Zhang H., Qi L., Zhang Q., Li Z., and Wu H. One-pot Solution Coating of High Quality LiF Layer to Stabilize Li Metal Anode. *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 16, pp. 85–90. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.04.024>

196. Zhang Z., Hu L., Wu H., Weng W., Koh M., Redfern P. C., Curtiss L. A., and Amine K. Fluorinated electrolytes for 5 V lithium-ion battery chemistry. *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, pp. 1806–1810. <https://doi.org/10.1039/c3ee24414h>
197. Fan X., Ji X., Chen L., Chen J., Deng T., Han F., Yue J., Piao N., Wang R., Zhou X., Xiao X., Chen L., and Wang C. All-temperature batteries enabled by fluorinated electrolytes with non-polar solvents. *Nat. Energy*, 2019, vol. 4, pp. 882–890. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0474-3>
198. Markevich E., Salitra G., Chesneau F., Schmidt M., and Aurbach D. Very Stable Lithium Metal Stripping-Plating at a High Rate and High Areal Capacity in Fluoroethylene Carbonate-Based Organic Electrolyte Solution. *ACS Energy Lett.*, 2017, vol. 2, pp. 1321–1326. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00300>
199. Markevich E., Salitra G., and Aurbach D. Fluoroethylene Carbonate as an Important Component for the Formation of an Effective Solid Electrolyte Interphase on Anodes and Cathodes for Advanced Li-Ion Batteries. *ACS Energy Lett.*, 2017, vol. 2, pp. 1337–1345. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00163>
200. 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, vol. 27, article no. 1605989. <https://doi.org/10.1002/adfm.201605989>
201. Li Y., Huang W., Li Y., Pei A., Boyle D. T., and Cui Y. Correlating Structure and Function of Battery Interphases at Atomic Resolution Using Cryoelectron Microscopy. *Joule*, 2018, vol. 2, pp. 2167–2177. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.08.004>
202. Li Y., Li Y., Pei A., Yan K., Sun Y., Wu C.-L., Joubert L.-M., Chin R., Koh A. L., Yu Y., Perrino J., Butz B., Chu S., and Cui Y. Atomic structure of sensitive battery materials and interfaces revealed by cryoelectron microscopy. *Science*, 2017, vol. 358, pp. 506–510. <https://doi.org/10.1126/science.aam6014>
203. Park S.-J., Hwang J.-Y., Yoon C. S., Jung H.-G., and Sun Y.-K. Stabilization of Lithium-Metal Batteries Based on the *in Situ* Formation of a Stable Solid Electrolyte Interphase Layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, pp. 17985–17993. <https://doi.org/10.1021/acscami.8b04592>
204. Su C.-C., He M., Amine R., Chen Z., Sakhore R., Rago N. D., and Amine K. Cyclic Carbonate for Highly Stable Cycling of High Voltage Lithium Metal Batteries. *Energy Storage Mater.*, 2019, vol. 17, pp. 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.003>
205. Zhang X.-Q., Chen X., Hou L.-P., Li B.-Q., Cheng X.-B., Huang J.-Q., and Zhang Q. Regulating Anions in the Solvation Sheath of Lithium Ions for Stable Lithium Metal Batteries. *ACS Energy Lett.*, 2019, vol. 4, pp. 411–416. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b02376>
206. Zhang X.-Q., Chen X., Cheng X.-B., Li B.-Q., Shen X., Yan C., Huang J.-Q., and Zhang Q. Highly Stable Lithium Metal Batteries Enabled by Regulating the Li⁺ Solvation in Nonaqueous Electrolyte. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, vol. 57, pp. 5301–5305. <https://doi.org/10.1002/anie.201801513>
207. Xiao L., Zeng Z., Liu X., Fang Y., Jiang X., Shao Y., Zhuang L., Ai X., Yang H., Cao Y., and Liu J. Stable Li Metal Anode with “Ion-Solvent-Coordinated” Nonflammable Electrolyte for Safe Li Metal Batteries. *ACS Energy Lett.*, 2019, vol. 4, pp. 483–488. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b02527>
208. Li W., Yao H., Kai Yan, Zheng G., Liang Z., Chiang Y.-M., and Cui Y. The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth. *Nat. Commun.*, 2015, vol. 6, article no. 7436. <https://doi.org/10.1038/ncomms8436>
209. Aurbach D., Pollak E., Elazari R., Salitra G., Kelley C. S., and Affinito J. On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li–Sulfur Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, pp. A69–A702. <https://doi.org/10.1149/1.3148721>
210. Xiong S., Xie K., Diao Y., and Hong X. Properties of surface film on lithium anode with LiNO₃ as lithium salt in electrolyte solution for lithium–sulfur batteries. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 83, pp. 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.118>
211. Fan X., Chen L., Ji X., Deng T., Hou S., Chen J., Zheng J., Wang F., Jiang J., Xu K., and Wang C. Highly Fluorinated Interphases Enable High-Voltage Li-Metal Batteries. *Chem.*, 2018, vol. 4, pp. 174–185. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.10.017>
212. Shi P., Zhang L., Xiang H., Liang X., Sun Y., and Xu W. Lithium Difluorophosphate as a Dendrite-Suppressing Additive for Lithium Metal Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, vol. 10, pp. 22201–22209. <https://doi.org/10.1021/acscami.8b05185>
213. Jeong S.-K., Seo H.-Y., Kim D.-H., Han H.-K., Kim J.-G., Lee Y. B., Iriyama Y., Abe T., and Ogumi Z. Suppression of dendritic lithium formation by using concentrated electrolyte solutions. *Electrochem. Commun.*, 2008, vol. 10, pp. 635–638. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.02.006>
214. Yu L., Chen S., Lee H., Zhang L., Engelhard M. H., Li Q., Jiao S., Liu J., Xu W., and Zhang J.-G. A Localized High Concentration Electrolyte with Optimized Solvents and LiDFOB Additive for Stable Lithium Metal Batteries. *ACS Energy Lett.*, 2018, vol. 3, pp. 2059–2067. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00935>
215. Qian J., Adams B. D., Zheng J., Xu W., Henderson W. A., Wang J., Bowden M. E., Xu S., Hu J., and Zhang J.-G. Anode-Free Rechargeable Lithium Metal Batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, vol. 26, pp. 7094–7102. <https://doi.org/10.1002/adfm.201602353>
216. Ma Q., Fang Z., Liu P., Ma J., Qi X., Feng W., Nie J., Hu Y.-S., Li H., Huang X., Chen L., and Zhou Z. Improved Cycling Stability of

- Lithium-Metal Anode with Concentrated Electrolytes Based on Lithium (Fluorosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide. *ChemElectroChem*, 2016, vol. 3, pp. 531–536. <https://dx.doi.org/10.1002/celc.201500520>
217. Lu Y., Tu Z., and Archer L. A. Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes. *Nat. Mater.*, 2014, vol. 13, pp. 961–969. <https://doi.org/10.1038/NMAT4041>
218. Liu Q.-C., Xu J.-J., Yuan S., Chang Z.-W., Xu D., Yin Y.-B., Li L., Zhong H.-X., Jiang Y.-S., Yan J.-M., and Zhang X.-B. Artificial Protection Film on Lithium Metal Anode toward Long-Cycle-Life Lithium–Oxygen Batteries. *Adv. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 5241–5247. <https://doi.org/10.1002/adma.201501490>
219. Yan C., Cheng X.-B., Tian Y., Chen X., Zhang X.-Q., Li W.-J., Huang J.-Q., and Zhang Q. Dual-Layered Film Protected Lithium Metal Anode to Enable Dendrite-Free Lithium Deposition. *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30, article no. 1707629. <https://doi.org/10.1002/adma.201707629>
220. Kim M. S., Ryu J.-H., Deepika, Lim Y. R., Nah I. W., Lee K.-R., Archer L. A., and Cho W. I. Langmuir–Blodgett artificial solid-electrolyte interphases for practical lithium metal batteries. *Nat. Energy*, 2018, vol. 3, pp. 889–898. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0237-6>
221. Li N.-W., Yin Y.-X., Yang C.-P., and Guo Y.-G. An Artificial Solid Electrolyte Interphase Layer for Stable Lithium Metal Anodes. *Adv. Mater.*, 2016, vol. 28, pp. 1853–1858. <https://doi.org/10.1002/adma.201504526>
222. Thompson R. S., Schroeder D. J., López C. M., Neuhold S., and Vaughey J. T. Stabilization of lithium metal anodes using silane-based coatings. *Electrochem. Commun.*, 2011, vol. 13, pp. 1369–1372. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.012>
223. Cheng X.-B., Yan C., Chen X., Guan C., Huang J.-Q., Peng H.-J., Zhang R., Yang S.-T., and Zhang Q. Implantable Solid Electrolyte Interphase in Lithium-Metal Batteries. *Chem.*, 2017, vol. 2, pp. 258–270. <https://dx.doi.org/10.1016/j.chempr.2017.01.003>
224. Chen D., Huang S., Zhong L., Wang S., Xiao M., Han D., and Meng Y. *In Situ* Preparation of Thin and Rigid COF Film on Li Anode as Artificial Solid Electrolyte Interphase Layer Resisting Li Dendrite Puncture. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, vol. 30, article no. 1907717. <https://doi.org/10.1002/adfm.201907717>
225. Wang Z., Wang Y., Zhang Z., Chen X., Lie W., He Y.-B., Zhou Z., Xia G., and Guo Z. Building Artificial Solid-Electrolyte Interphase with Uniform Intermolecular Ionic Bonds toward Dendrite-Free Lithium Metal Anodes. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, vol. 30, article no. 2002414. <https://doi.org/10.1002/adfm.202002414>
226. Zhai P., Wei Y., Xiao J., Liu W., Zuo J., Gu X., Yang W., Cui S., Li B., Yang S., and Gong Y. *In Situ* Generation of Artificial Solid-Electrolyte Interphases on 3D Conducting Scaffolds for High-Performance Lithium-Metal Anodes. *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, article no. 1903339. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903339>
227. Ma L., Kim M. S., and Archer L. A. Stable Artificial Solid Electrolyte Interphases for Lithium Batteries. *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, pp. 4181–4189. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03687>
228. Budi A., Basile A., Opletal G., Hollenkamp A. F., Best A. S., Rees R. J., Bhatt A. I., O’Mullane A. P., and Russo S. P. Study of the Initial Stage of Solid Electrolyte Interphase Formation upon Chemical Reaction of Lithium Metal and N-Methyl-N-Propyl-Pyrrolidinium-Bis(Fluorosulfonyl)Imide. *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, pp. 19789–19797. <https://doi.org/10.1021/jp304581g>
229. Basile A., Bhatt A. I., and O’Mullane A. P. Stabilizing lithium metal using ionic liquids for long-lived batteries. *Nat. Commun.*, 2016, vol. 7, article no. 11794. <https://doi.org/10.1038/ncomms11794>
230. Gao Y., Rojas T., Wang K., Liu S., Wang D., Chen T., Wang H., Ngo A. T., and Wang D. Low-temperature and high-rate-charging lithium metal batteries enabled by an electrochemically active monolayer-regulated interface. *Nat. Energy*, 2020, vol. 5, pp. 534–542. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0640-7>
231. Neudecker B. J., Dudney N. J., and Bates J. B. “Lithium-Free” Thin-Film Battery with *In Situ* Plated Li Anode. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, pp. 517–523. <https://doi.org/10.1149/1.1393226>
232. Nanda S., Gupta A., and Manthiram A. Anode-Free Full Cells: A Pathway to High-Energy Density Lithium-Metal Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2021, vol. 11, article no. 2000804. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000804>
233. Xie Z., Wu Z., An X., Yue X., Wang J., Abudula A., and Guan G. Anode-free rechargeable lithium metal batteries: Progress and prospects. *Energy Storage Mater.*, 2020, vol. 32, pp. 386–401. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.07.004>
234. Tian Y., An Y., Wei C., Jiang H., Xiong S., Feng J., and Qian Y. Recently advances and perspectives of anode-free rechargeable batteries. *Nano Energy*, 2020, vol. 78, article no. 105344. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105344>
235. Liu S., Jiao K., and Yan J. Prospective strategies for extending long-term cycling performance of anode-free lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, 2023, vol. 54, pp. 689–712. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.11.021>
236. Wu B., Chen C., Rajmakers L. H. J., Liu J., Danilov D. L., Eichel R.-A., and Notten P. H. L. Li-growth and SEI engineering for anode-free Li-metal rechargeable batteries: A review of current advances. *Energy Storage Mater.*, 2023, vol. 57, pp. 508–539. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.02.036>
237. Jo C.-H., Sohn K.-S., and Myung S.-T. Feasible approaches for anode-free lithium-metal batteries as next generation energy storage systems. *Energy Storage Mater.*, 2023, vol. 57, pp. 471–496. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.02.040>

238. Heubner C., Maletti S., Auer H., Hüttl J., Voigt K., Lohrberg O., Nikolowski K., Partsch M., and Michaelis A. From Lithium-Metal toward Anode-Free Solid-State Batteries: Current Developments, Issues, and Challenges. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, vol. 31, article no. 2106608. <https://doi.org/10.1002/adfm.202106608>
239. Tong Z., Bazri B., Hu S.-F., and Liu R. S. Interfacial chemistry in anode-free batteries: Challenges and strategies. *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, pp. 7396–7406. <https://doi.org/10.1039/d1ta00419k>
240. Xia H., Wang Y., and Fu Z. Growing cuprite nanoparticles on copper current collector toward uniform Li deposition for anode-free lithium batteries. *Appl. Surf. Sci.*, 2023, vol. 617, article no. 156529. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156529>
241. Zhang J., Zhang H., Deng L., Yang Y., Tan L., Niu X., Chen Y., Zeng L., Fan X., and Zhu Y. An additive-enabled ether-based electrolyte to realize stable cycling of high-voltage anode-free lithium metal batteries. *Energy Storage Mater.*, 2023, vol. 54, pp. 450–460. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.10.052>
242. Hagos T. M., Berhe G. B., Hagos T. T., Bezabh H. K., Abrha L. H., Beyene T. T., Huang C.-J., Yang Y.-W., Su W.-N., Dai H., and Hwang B.-J. Dual electrolyte additives of potassium hexafluorophosphate and tris(trimethylsilyl) phosphite for anode-free lithium metal batteries. *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 316, pp. 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.061>
243. Hagos T. T., Su W.-N., Huang C.-J., Thirumalraj B., Chiu S.-F., Abrha L. H., Hagos T. M., Bezabh H. K., Berhe G. B., Tegegne W. A., Cherg J.-Y., Yang Y.-W., and Hwang B.-J. Developing high-voltage carbonate-ether mixed electrolyte via anode-free cell configuration. *J. Power Sources*, 2020, vol. 461, article no. 228053. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228053>
244. Wang M. J., Carmona E., Gupta A., Albertus P., and Sakamoto J. Enabling “lithium-free” manufacturing of pure lithium metal solid-state batteries through *in situ* plating. *Nat. Commun.*, 2020, vol. 11, pp. 5201–5209. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19004-4>
245. Assegie A. A., Cheng J.-H., Kuo L.-M., Su W.-N., and Hwang B.-J. Polyethylene oxide film coating enhances lithium cycling efficiency of an anode-free lithium-metal battery. *Nanoscale*, 2018, vol. 10, pp. 6125–6138. <https://doi.org/10.1039/C7NR09058G>
246. Alvarado J., Schroeder M. A., Pollard T. P., Wang X., Lee J. Z., Zhang M., Wynn T., Ding M., Borodin O., Ying Shirley Meng Y. S., and Xu K. Bisalt Ether Electrolytes: A Pathway Towards Lithium Metal Batteries with Ni-rich Cathodes. *Energy Environ. Sci.*, 2019, vol. 12, pp. 780–794. <https://doi.org/10.1039/C8EE02601G>
247. Umh H. N., Park J., Yeo J., Jung S., Nam I., and Yi J. Lithium metal anode on a copper dendritic superstructure. *Electrochem. Commun.*, 2019, vol. 99, pp. 27–31. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.12.015>
248. Chen J., Xiang J., Chen X., Yuan L., Li Z., and Huang Y. Li₂S-Based Anode-Free Full Batteries with Modified Cu Current Collector. *Energy Storage Mater.*, 2020, vol. 30, pp. 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.05.009>
249. Chen W., Salvatierra R. V., Ren M., Chen J., Stanford M. G., and Tour J. M. Laser-Induced Silicon Oxide for Anode-Free Lithium Metal Batteries. *Adv. Mater.*, 2020, vol. 32, article no. 2002850. <https://doi.org/10.1002/adma.202002850>
250. Niu C., Lee H., Chen S., Li Q., Du J., Xu W., Zhang J.-G., Whittingham M. S., Xiao J., and Liu J. High-energy lithium metal pouch cells with limited anode swelling and long stable cycles. *Nat. Energy*, 2019, vol. 4, pp. 551–559. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0390-6>
251. Chang Z., Yang H., Zhu X., He P., and Zhou H. A stable quasi-solid electrolyte improves the safe operation of highly efficient lithium-metal pouch cells in harsh environments. *Nat. Commun.*, 2022, vol. 13, pp. 1510–1521. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29118-6>

Поступила в редакцию 22.05.2023; одобрена после рецензирования 09.06.2023; принята к публикации 20.06.2023
The article was submitted 22.05.2023; approved after reviewing 09.06.2023; accepted for publication 20.06.2023

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 2. С. 80–86

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 2, pp. 80–86

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-80-86>, EDN: IFWANH

Научная статья

УДК 543.637.5

МОДЕРНИЗАЦИЯ АНАЛИЗАТОРА ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ ПЭ-ТВЗ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЖАРОБЕЗОПАСНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ ЭНЕРГОЕМКИХ АККУМУЛЯТОРОВ

В. Ю. Мишинкин[✉], Г. Б. Камалова, Е. В. Кузьмина, В. С. Колосницын

*Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение
Уфимского федерального исследовательского центра РАН
Россия, 450054, г. Уфа, проспект Октября, д. 71*

Мишинкин Вадим Юрьевич, кандидат химических наук, младший научный сотрудник, mishinkin-vadim@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0661-0400>

Камалова Гузель Басировна, младший научный сотрудник, bonk7@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8441-474X>

Кузьмина Елена Владимировна, кандидат химических наук, заведующий лабораторией, kuzmina@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

Колосницын Владимир Сергеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

Аннотация. Выполнена модернизация анализатора температуры вспышки ПЭ-ТВЗ. Объем пробы уменьшен с 70 до 5 мл. Перемешивание конденсированной и газовой-паровой фазы осуществляется одновременно. Измерительный ртутный термометр заменен на электронный. Корректность измерения температуры вспышки модернизированным прибором проверена на образцах, обладающих температурой вспышки в диапазоне 25–170°C. Коэффициент корреляции между измеренными температурами вспышки образцов анализатором температуры вспышки ПЭ-ТВЗ и модернизированным составил 99.9%, расхождение измеренных величин не превышает 1°C. Модернизация прибора позволила в 14 раз снизить расход образцов с сохранением точности измерения температуры вспышки.

Ключевые слова: температура вспышки, электролиты, литий-ионный аккумулятор

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания: тема № 121111900148-3.

Для цитирования: Мишинкин В. Ю., Камалова Г. Б., Кузьмина Е. В., Колосницын В. С. Модернизация анализатора температуры вспышки ПЭ-ТВЗ для определения пожаробезопасности электролитных систем энергоёмких аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 2. С. 80–86. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-80-86>, EDN: IFWANH

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Modernization of the flash point tester PE-TVZ for determining fire safety of electrolyte systems of energy-intensive batteries

V. Yu. Mishinkin[✉], G. B. Kamalova, E. V. Kuzmina, V. S. Kolosnitsyn

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences
71 Oktyabrya Avenue, Ufa 450054, Russia*

Vadim Yu. Mishinkin, mishinkin-vadim@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0661-0400>

Guzel B. Kamalova, bonk7@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8441-474X>

Elena V. Kuzmina, kuzmina@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3758-4762>

Vladimir S. Kolosnitsyn, kolos@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1318-6943>

Abstract. The flash point tester PE-TVZ was modernized. The sample volume was reduced from 70 to 5 ml. Mixing of the condensed and gas-vapor phases was done simultaneously. The mercury thermometer was replaced by an electronic one. The correctness of the flash point measurement by the modernized device was tested on the samples with the flash point in the range of 25–170°C. The correlation coefficient between the measured flash points of the samples using the flash point tester PE-TVZ and the modernized one was 99.6%, the discrepancy between the measured values not exceeding 1°C. Modernization of the tester made it possible to reduce the amount of samples used by a factor of 14 while maintaining the accuracy of measuring the flash point.

Keywords: flash point, electrolytes, lithium-ion batteries

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the state assignment: task No. 121111900148-3.

For citation: Mishinkin V. Yu., Kamalova G. B., Kuzmina E. V., Kolosnitsyn V. S. Modernization of the flash point tester PE-TVZ for determining fire safety of electrolyte systems of energy-intensive batteries. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 2, pp. 80–86 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-80-86>, EDN: IFWANH

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

При разработке новых жидкофазных материалов для различных применений на основе органических соединений большое внимание уделяется их безопасности [1]. Одним из критериев, характеризующих опасность веществ, является температура вспышки. Температура вспышки – это наименьшая температура горючего вещества, при которой в условиях испытания над его поверхностью образуется смесь паров и газов с воздухом, способная воспламениться от источника пламени, но скорость их образования еще недостаточно высока для последующего горения. Существуют два метода определения температуры вспышки – в закрытом [2] и открытом [3] тиглях.

Следует отметить, что методы определения температуры вспышки в закрытом тигле обычно дают более надежные результаты, поскольку воспроизводимые условия эксперимента технически проще реализовать. Методы определения температуры вспышки в открытом тигле более чувствительны к условиям определения и особенно чувствительны к сквознякам. Тем не менее, температуры вспышки также определяют и в открытых тиглях, поскольку они имитируют воспламеняемость в открытых средах.

При определении температуры вспышки используют несколько способов поджига смеси паров исследуемых веществ с воздухом: зажигание газовым пламенем (описывается в ГОСТах), нитью накала или с помощью электрических искр. Обычно электрическое зажигание дает более высокие температуры вспышки, чем зажигание газовым пламенем.

Примером метода определения температуры вспышки в открытом тигле является метод Кливленда [3]. Он предназначен для веществ с температурой вспышки выше 70°C. Объем исследуемого образца составляет 70–80 мл, образец во время измерения не перемешивается, источником воспламенения служит газовое пламя.

Определение температуры вспышки в закрытом тигле можно проводить по ГОСТу Р ИСО 13736-2010 (метод Абея) [4] и по ГОСТу Р 54279-2010 (метод Пенски – Мартенса) [5]. Метод Абея предназначен для определения температуры вспышки в диапазоне от –30 до 70°C, а метод Пенски – Мартенса – для температур выше 20°C. Стандартные объемы образцов составляют 71–84 мл и 68–70 мл соответственно. Для обоих методов образец и его пары перемешивают во время нагревания, а при поднесении источника огня перемешивание останавливают, чтобы избежать колебаний температуры внутри образца.

Таким образом, при определении температуры вспышки как в открытом, так и закрытом тиглях объем одной пробы составляет 70–80 мл. Однако при выполнении поисковых исследований, направленных на разработку новых материалов, таких объемов реактивов может не быть в силу их высокой стоимости или ограниченной доступности. Так, например, при разработке электролитов для литий-ионных аккумуляторов нового поколения проблемы безопасности имеют критическое значение, так как литий-ионные аккумуляторы получили широкое применение в самых разнообразных областях современной техники – от детских игрушек до электротранспорта, станций резервного хранения и накопления электроэнергии. При этом используемые компоненты электролитных растворов весьма дорогостоящи и зачастую труднодоступны. Поэтому необходимо наличие приборов для корректного определения температуры вспышки небольших объемов жидкости.

Температура вспышки не является абсолютным физико-химическим свойством вещества, поскольку зависит от условий определения (геометрии и типа тигля, скорости перемешивания, скорости нагревания, метода воспламенения, системы фиксации вспышки и т. д.). Поэтому для корректного сравнения температуры вспышки разных объектов должны быть определены только в стандартизованных условиях. В работе [6] отмечено, что при уменьшении объема образца с 65–70 мл до 12 мл определенная температура вспышки снижается на несколько градусов (до 50°C) в зависимости от образца. В работе [7] также отмечается важность определения температур вспышки в стандартизованных условиях.

Цель работы – модернизация анализатора температуры вспышки ПЭ-ТВЗ, предназначенного для определения температуры вспышки по ГОСТ Р 54279-2010 (по методу Пенски – Мартенса) для минимизации объема исследуемых образцов с сохранени-

ем условий измерений и получения воспроизводимых величин температуры вспышки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали следующие реактивы: октан (х.ч.), нонан (х.ч.), декан (х.ч.), ундекан (х.ч.), тридекан (х.ч.), гексадекан (х.ч.), тетраметилсульфон (сульфолан) (Sigma-Aldrich, США, 99.9%), пропиленкарбонат (Merck, Германия, 99%) и коммерческий электролит для литий-ионного аккумулятора (1М раствор LiPF_6 в смеси диметилкарбоната (DMC), этилметилкарбоната (EMC) и этиленкарбоната (EC) (20:45:20 % масс.) с добавкой винилкарбоната (VC, 1%), содержание воды и кислоты ниже 20 ppm).

Измерение температур вспышки в закрытом тигле различных веществ проводили с помощью стандартного (рис. 1, а) и модернизированного (рис. 1, б) анализатора ПЭ-ТВЗ (ООО «НПП «Экрос-Юг», Россия).

Температуры вспышки образцов корректировали с учетом фактического атмосферного давления во время измерения до стандартного атмосферного давления в соответствии с формулой:

$$t_c = t_0 + 0.25(101.3 - p),$$

где t_c – температура вспышки при стандартном атмосферном давлении, °С; t_0 – наблюдаемая температура вспышки, °С; p – фактическое атмосферное давление, кПа; 0.25 – постоянный коэффициент, °С/кПа; 101.3 – стандартное атмосферное давление, кПа.

При ожидаемой температуре вспышки ниже 50°C испытательный тигель и образец охлаждали на 20°C ниже ожидаемой температуры вспышки. Если температура вспышки была выше 50°C, образец в тигель загружали при комнатной температуре. Загрузку исследуемого образца в испытательный тигель осуществляли с помощью мерного цилиндра. После загрузки исследуемого образца тигель закрывали крышкой с установленными запальником и перемешивающим устройством.

Собранный измерительный тигель опускали в цилиндрическую печь прибора. Включали перемешивание и нагрев. Скорость нагрева регулировали мощностью нагрева. До достижения температуры ниже ожидаемой температуры вспышки на 15°C скорость нагрева составляла 5-6°C/мин, затем скорость нагрева уменьшали до 1-2°C/мин.

За температуру вспышки каждого определения принимали показания термометра в момент четкого появления первого (синего) пламени над поверхностью вещества внутри прибора. После окончания измерения температуры вспышки отключали нагрев и дожидались полного охлаждения испытательного тигля и печи до комнатной температуры. Все измерения проводили трижды, за температуру вспышки прини-

мали среднее значение [8]. Ошибка в параллельных измерениях не превышала 0.8%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Принципиальное устройство анализатора температуры вспышки ПЭ-ТВЗ

Анализатор ПЭ-ТВЗ предназначен для определения температуры вспышки в широком диапазоне температур (25–370°C). Метод предполагает одновременное перемешивание жидкого образца и парогазовой фазы во время нагревания. Воспламенение проверяется посредством подвода пламени горелки при остановленном перемешивании.

Эскиз измерительной системы, включающей испытательный тигель с ручкой, крышку, перемешивающее устройство,

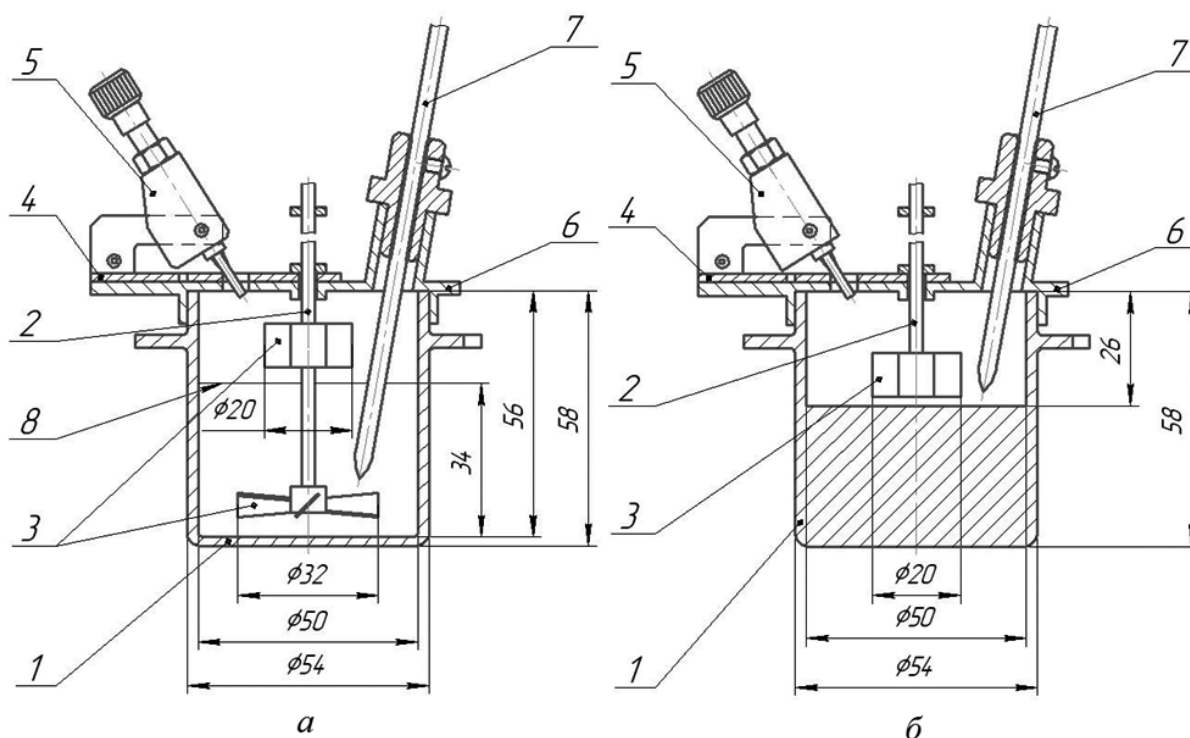


Рис. 1. Измерительная часть аппарата определения температуры вспышки, стандартизованная по ГОСТ Р 54279-2010 (а) и модифицированная (б): 1 – испытательный тигель, 2 – ось мешалки, 3 – пропеллер, 4 – заслонка в крышке тигля для подведения пламени горелки, 5 – поджигающее устройство, 6 – крышка, 7 – термометр, 8 – метка уровня жидкости

Fig. 1. Fig. 1. Measuring part of the tester for determining the flash point standardized according to GOST R 54279-2010 (a) and modified (b). Symbols in the Figs.: 1 – test crucible, 2 – stirrer shaft, 3 – propeller, 4 – damper in the crucible lid for bringing the burner flame, 5 – igniter, 6 – lid, 7 – thermometer, 8 – liquid level mark

измерительный термометр, представлен на рис. 1, а. Объем образца в испытательном тигле составляет 70 мл. Глубина тигля 58 мм, уровень заполнения тигля находится на высоте 34 мм, свободное пространство для формирования парогазовой смеси 24 мм.

На перемешивающем устройстве размещены две мешалки 3: одна находится на дне испытательного тигля и полностью погружена в образец, вторая расположена под крышкой. Первая мешалка перемешивает жидкую фазу, вторая – парогазовую.

Через специальное отверстие помещен измерительный термометр 7, так чтобы его измерительная часть (колба с ртутью) была опущена в середину объема образца.

Уменьшение рабочего объема испытательного тигля

Поскольку при одинаковой температуре скорость испарения образца определяется площадью его поверхности и скоростью перемешивания, для обеспечения идентичного состава парогазовой фазы над исследуемым образцом в испытательном тигле было принято решение сохранить диаметр испытательного тигля и перемешивание. Для уменьшения объема образца уменьшили глубину испытательного тигля (см. рис. 1, б) с сохранением его внешних габаритных размеров. Объем тигля, предназначенный для формирования парогазовой смеси, сохранили, как в стандартном тигле (см. рис. 1, а). Глубина тигля составила 26 мм, высота слоя конденсированной фазы – 2.5 мм.

Для обеспечения перемешивания жидкой и парогазовой фаз использовали одну мешалку, частично погруженную в испытуемый образец (см. рис. 1, б).

Таким образом, для уменьшения объема образца был изготовлен новый испытательный тигель из латуни с сохранением внутреннего диаметра (площади поверхности конденсированной фазы) и свободным объемом для парогазовой фазы.

Замена термометра

Одним из важных элементов в аппарате для определения температуры вспышки является термометр. Ртутный термометр, входящий в комплект поставки анализатора, не удобен в использовании, поскольку показания ртутного термометра трудно читаемы и существует достаточно высокий риск его повреждения. Кроме того, из-за уменьшения толщины слоя анализируемого образца колба с ртутью термометра полностью в образец не погружалась, в результате чего показания термометра некорректно отражали температуру жидкой фазы. Поэтому ртутный термометр был заменен на электронный термометр с термопарой типа К, что допускается ГОСТом. Для поддержания щупа термометра в заданном положении была изготовлена муфта из латуни с фиксирующим винтом.

Результаты измерений температуры вспышки с помощью стандартного и модернизированного анализатора ПЭ-ТВЗ суммированы на рис. 2. Тангенс угла наклона прямой, описывающей зависимость температуры вспышки, измеренной в модифицированном тигле, от температуры вспышки, измеренной в стандартном тигле, составляет 0.9897. А коэффициент корреляции между измеренными температурами вспышки на обоих приборах – 99.99%. Расхождение измеренных величин температуры вспышки не превышает 1°C.

Дополнительно на примере сульфолана нами было оценено влияние объема вещества на определяемую температуру вспышки. Установлено, что увеличение объема образца с 5 до 20 мл в модифицированном тигле не привело к изменению определенной величины температуры вспышки, которая составила 161-162°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы был модернизирован аппарат определения температуры вспышки ПЭ-ТВЗ – уменьшен объем тигля с 70 до 5 мл, для перемешива-

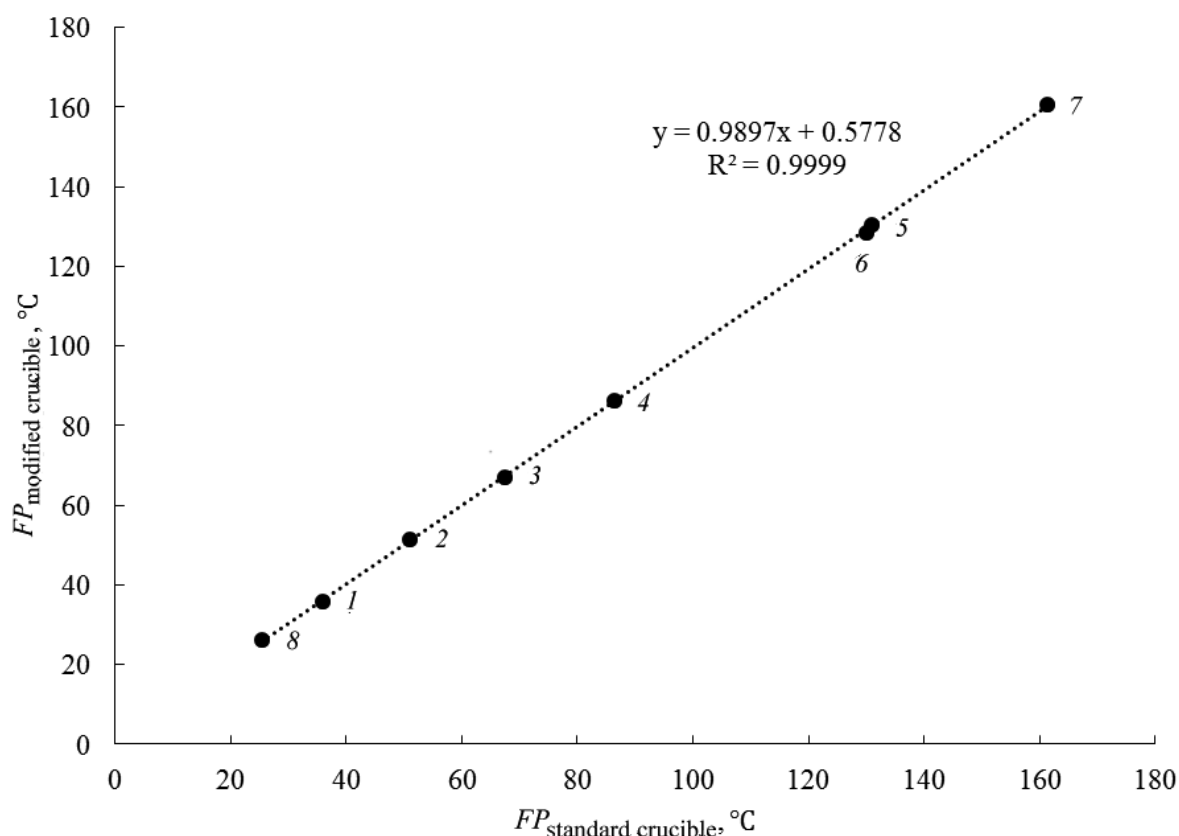


Рис. 2. Корреляция температуры вспышки (FP), измеренной в модифицированном и стандартном закрытых тиглях. Образцы: 1 – нонан, 2 – декан, 3 – ундекан, 4 – тридекан, 5 – гексадекан, 6 – пропиленкарбонат, 7 – сульфолан, 8 – коммерческий электролит для литий-ионных аккумуляторов

Fig. 2. Flash point correlation measured in modified and standard closed cups. The samples: 1 – nonane, 2 – decane, 3 – undecane, 4 – tridecane, 5 – hexadecane, 6 – propylene carbonate, 7 – sulfolane, 8 – commercial electrolyte for lithium-ion batteries

ния жидкой и парогазовой фазы используется одна мешалка, частично погруженная в жидкую фазу, ртутный термометр заменен на электронный с термопарой типа К.

Корректность измерения температуры вспышки модернизированным прибором была проверена на образцах, обладающих температурой вспышки в диапазоне 25–170°C. Коэффициент корреляции меж-

ду температурами вспышки различных веществ, измеренными анализатором температуры вспышки ПЭ-ТВЗ и модернизированным, составил 99.9%, расхождение измеренных величин не превышает 1°C. Модернизация анализатора температуры вспышки ПЭ-ТВЗ позволила в 14 раз уменьшить объем исследуемых образцов с сохранением точности измерения температуры вспышки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bagheri M., Borhani T. N. G., Zahedi G. Estimation of flash point and autoignition temperature of organic sulfur chemicals // Energy Conversion and Management. 2012. Vol. 58. P. 185–196. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.01.014>

2. ГОСТ 6356-75 Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле. М. : Стандартинформ, 1977. 30 с.

3. ГОСТ 4333-2021 Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения

в открытом тигле. М. : Институт стандартизации, 2021. 20 с.

4. ГОСТ Р ИСО 13736-2010 Жидкости горючие. Определение температуры вспышки в закрытом тигле Абея. М. : Стандартинформ, 2012. 23 с.

5. ГОСТ Р 54279-2010 Нефтепродукты. Методы определения температуры вспышки в аппарате Пенски–Мартенса с закрытым тиглем. М. : Стандартинформ, 2019. 32 с.

6. Hess S., Wohlfahrt-Mehrens M., Wachtler M. Flammability of Li-Ion Battery Electrolytes: Flash Point and Self-Extinguishing Time Measurements // Journal

of The Electrochemical Society. 2015. Vol. 162, № 2. P. A3084–A3097. <https://doi.org/10.1149/2.0121502jes>

7. Swiderska-Mocek A., Jakobczyk P., Rudnicka E., Lewandowski A. Flammability parameters of lithium-ion battery electrolytes // Journal of Molecular Liquids. 2020. Vol. 318. Article number 113986. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113986>

8. ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. М. : Стандартинформ, 2019. 20 с.

REFERENCES

1. Bagheri M., Borhani T. N. G., Zahedi G. Estimation of flash point and autoignition temperature of organic sulfur chemicals. *Energy Conversion and Management*, 2012, vol. 58, pp. 185–196. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.01.014>

2. GOST 6356-75 *Nefteprodukty. Metod opredeleniya temperatury vspyshki v zakrytom tigle*. [State Standard 6356-75 Petroleum products. Method for determining the flash point in a closed cup]. Moscow, Standartinform Publ., 1977. 30 p.

3. GOST 4333-2021 *Nefteprodukty. Metody opredeleniya temperatur vspyshki i vosplamneniya v otkrytom tigle* [State Standard 4333-2021 Petroleum products. Methods for determination of flash and fire points in open cup]. Moscow, Russian Institute for Standardization Publ., 2021. 20 p.

4. GOST R ISO 13736-2010 *Zhidkosti goryuchiye. Opredeleniye temperatury vspyshki v zakrytom tigle Abelya* [State Standard R ISO 13736-2010 Combustible liquids. Determination of Abel closed-cup flash point]. Moscow, Standartinform Publ., 2012. 23 p.

5. GOST R 54279-2010 *Nefteprodukty. Metody opredeleniya temperatury vspyshki v apparate Penski-Martensa s zakryтым tigle* [State Standard R 54279-2010

Petroleum products. Methods for determination of flash point in Pensky-Martens closed cup tester]. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 32 p.

6. Hess S., Wohlfahrt-Mehrens M., Wachtler M. Flammability of Li-Ion Battery Electrolytes: Flash Point and Self-Extinguishing Time Measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no. 2, pp. A3084–A3097. <https://doi.org/10.1149/2.0121502jes>

7. Swiderska-Mocek A., Jakobczyk P., Rudnicka E., Lewandowski A. Flammability parameters of lithium-ion battery electrolytes. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, vol. 318, article no. 113986. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113986>

8. GOST R 8.736-2011 *Gosudarstvennaya sistema obespecheniya yedinstva izmereniy. Izmereniya pryamyie mnogokratnyye. Metody obrabotki rezul'tatov izmereniy. Osnovnyye polozheniya* [State Standard R 8.736-2011 State system for ensuring the uniformity of measurements. Multiple direct measurements. Methods of measurement results processing. Main principles]. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 20 p.

Поступила в редакцию 10.05.2023; одобрена после рецензирования 19.05.2023; принята к публикации 20.06.2023
The article was submitted 10.05.2023; approved after reviewing 19.05.2023; accepted for publication 20.06.2023

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 2. С. 87–94

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 2, pp. 87–94

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-87-94>, EDN: UIZEQT

Научная статья

УДК 620.193+669.715

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ГАЛЛИЯ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРОВОДНИКОВОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА E-AlMgSi («алдрей») В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

И. Н. Ганиев^{1✉}, Ф. А. Алиев², А. М. Сафаров³, А. П. Абулаков²

¹*Таджикский технический университет им. М. С. Осими*

Республика Таджикистан, 734042, г. Душанбе, просп. академиков Раджабовых, д. 10

²*Дангаринский государственный университет*

Республика Таджикистан, 735320, г. Дангара, ул. Маркази, д. 25

³*Институт химии им. В. И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан*

Республика Таджикистан, 734063, г. Душанбе, ул. Айни, д. 299/2

Ганиев Изатулло Наврузович, профессор кафедры «Технология химических производств», ganiev48@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2791-6508>

Алиев Фирдавс Алиевич, ассистент кафедры «Технология химических производств», firdavs.aliev.2016@mail.ru

Сафаров Ахрор Мирзоевич, директор, safarov-am@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3637-789X>

Абулаков Аслам Пирович, ассистент кафедры «Технология химических производств»

Аннотация. В работе представлены результаты исследования анодного поведения алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием в среде электролита 0.03, 0.3 и 3.0%-ного NaCl. Коррозионно-электрохимическое исследование сплавов проведено потенциостатическим методом. Показано, что легирование сплава E-AlMgSi («алдрей») галлием повышает его коррозионную устойчивость на 20%. Основные электрохимические потенциалы сплавов при легировании галлием смещаются в положительную область значений, а от концентрации хлорида натрия – в отрицательном направлении оси ординат.

Ключевые слова: сплав E-AlMgSi («алдрей»), галлий, потенциостатический метод, электролит NaCl, потенциал свободной коррозии, потенциал коррозии, потенциал питтингообразования, скорость коррозии

Для цитирования: Ганиев И. Н., Алиев Ф. А., Сафаров А. М., Абулаков А. П. Влияние добавок галлия на анодное поведение проводникового алюминиевого сплава E-AlMgSi («алдрей») в среде электролита NaCl // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 2. С. 87–94. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-87-94>, EDN: UIZEQT

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Influence of gallium additives on the anodic behavior of the conductive aluminum alloy E-AlMgSi (aldrey) in NaCl electrolyte medium

I. N. Ganiev^{1✉}, F. A. Aliev², A. M. Safarov³, A. P. Abulakov²

¹*Tajik Technical University named after M. S. Osimi*

10 Academic Rajabovich Ave., Dushanbe, 734042, Republic of Tajikistan

²*Dangara State University*

55 Markazi St., Dangara 735320, Republic of Tajikistan

³*V. I. Nikitin Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*

299/2 Ayni St., Dushanbe 734063, Republic of Tajikistan

Izatullo N. Ganiev, ganiev48@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2791-6508>

Firdavs A. Aliev, firdavs.aliev.2016@mail.ru

Akhror M. Safarov, safarov-am@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3637-789X>

Aslam P. Abdulakov

Abstract. The work presents the results of the study of the anodic behavior of aluminum alloy E-AlMgSi (aldrey) with gallium, in the medium of 0.03; 0.3 и 3.0% NaCl electrolyte. The corrosion-electrochemical study of alloys was carried out using the potentiostatic method. It was shown that doping E-AlMgSi (aldrey) with gallium increased its corrosion resistance by 20%. The main electrochemical potentials of the alloys when doping with gallium are shifted to the positive range of values, and at the concentration of sodium chloride to the negative values of the ordinate axis.

Keywords: E-AlMgSi (aldrey) alloy, gallium, potentiostatic method, electrolyte NaCl, free corrosion potential, corrosion potential, pitting potential, corrosion rate

For citation: Ganiev I. N., Aliev F. A., Safarov A. M., Abulakov A. P. Influence of gallium additives on the anodic behavior of the conductive aluminum alloy E-AlMgSi (aldrey) in NaCl electrolyte medium. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 2, pp. 87–94 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-87-94>, EDN: UIZEQT

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий и его сплавы широко применяют в электротехнике в качестве проводникового и конструкционного материала. Как проводниковый материал алюминий характеризуется высокой электро- и теплопроводностью (после меди максимальный уровень среди всех технически применяемых металлов).

Другим преимуществом алюминия является то, что его отличает нейтральное поведение по отношению к изоляционным материалам, например к маслам, лакам и термoplastам, в том числе при повышенных температурах. Алюминий отличается от других металлов его малая магнитная восприимчивость, а также образование неэлектропроводного, легко устранимого порошкообразного продукта (Al_2O_3) в электрической дуге [1–3].

Использование алюминия и его сплавов в качестве материала для коммутационных аппаратов, мачт линии электропередач, корпусов электродвигателей и выключателей и т. д. регламентируется особыми предписаниями или общими правилами конструирования.

Экономическая целесообразность применения алюминия в качестве проводникового материала объясняется низкой стоимостью по сравнению с медью. Кроме того,

следует учесть и тот фактор, что стоимость алюминия в течение многих лет практически не меняется.

В последние годы разработаны алюминийевые сплавы, которые даже в мягком состоянии обладают прочностными характеристиками, позволяющими использовать их в качестве проводникового материала.

Одним из проводниковых алюминийевых сплавов является сплав E-AlMgSi («алдрей»), который относится к термопрочным сплавам. Он отличается высокой прочностью и хорошей пластичностью. Данный сплав при соответствующей термической обработке приобретает высокую электропроводность [1–3].

Сплав «алдрей» лучше, чем алюминий, выдерживает токи короткого замыкания. Потеря прочности у проволоки из сплава «алдрей» наступает при температуре около 180–200°C. Предел вибрационной усталости у сплава «алдрей» в 1.5 раза выше, чем у алюминия.

Авторами [4] обобщены публикации последних 15 лет по практическим химическим источникам тока с отрицательным электродом на основе алюминия, в том числе источникам тока с кислородным (воздушным) положительным электродом, а также с положительными электродами на основе других окислителей.

В связи с этим вопросы повышения коррозионной стойкости алюминиевых сплавов являются актуальными.

Целью настоящей работы является исследование влияния добавок галлия на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi («алдрей»).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез сплавов проводился в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре 750–800°C. В качестве шихты при получении сплава E-AlMgSi использовали алюминий марки А6, который дополнительно легировался расчётным количеством кремния и магния. При легировании алюминия кремнием учитывался имеющийся в составе первичного алюминия кремний (0.1 мас.%) металлический. Магний, завернутый в алюминиевую фольгу, вводили в расплав алюминия с помощью колокольчика. Металлический галлий вводился в расплав завернутым в алюминиевую фольгу. Химический анализ полученных сплавов на содержание кремния и магния проводился в Центральной заводской лаборатории ГУП «Таджикская алюминиевая компания». Состав сплавов также контролировался взвешиванием шихты и полученных сплавов. При отклонении веса сплавов более чем на 1–2% относительно расчетного значения синтез сплавов проводился заново. Далее из расплава удалялся шлак и производилось литьё образцов для коррозионно-электрохимических исследований в графитовую изложницу. Образцы цилиндрической формы имели диаметр 10 мм и длину 140 мм.

Для электрохимических исследований образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор ($E_{св.к}$ – потенциал свободной коррозии или стационарный) до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока (рис. 1, кривая 1).

Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 1, кривые 2 и 3) до значения потенциала -1.3 В, в результате чего происходило растворение плёнки оксида. Наконец, образцы повторно поляризовали в положительном направлении (рис. 1, кривая 4), при этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксируется потенциал начала пассивации ($E_{нп}$).

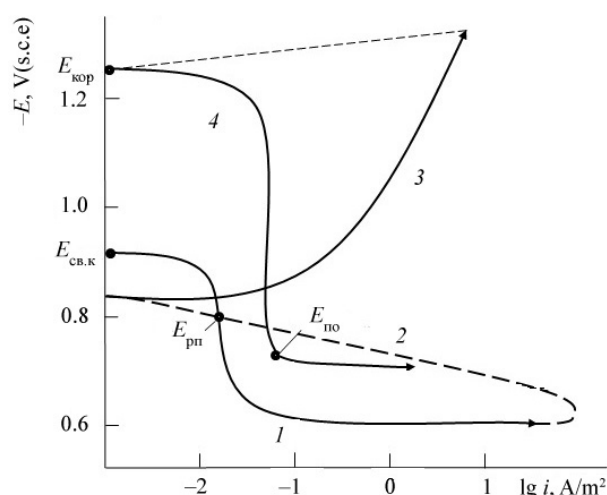


Рис. 1. Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая сплава E-AlMgSi («алдрей») в среде электролита NaCl (3 мас.%)

Fig. 1. Full polarization curve (2 mV/s) of the alloy E-AlMgSi (aldrey), in the medium of 3% NaCl electrolyte

На полученной таким образом поляризационной кривой определялись основные электрохимические потенциалы сплавов:

- $E_{ст}$ или $E_{св.к}$ – стационарный потенциал, или потенциал свободной коррозии;
- $E_{рп}$ – потенциал репассивации;
- $E_{по}$ – потенциал питтингообразования;
- $E_{кор}$ – потенциал коррозии;
- $i_{кор}$ – ток коррозии.

Расчёт тока коррозии проводили по катодной кривой (коэффициент b в уравнении Тафеля принимаем равным 0.12 В), так как процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов в нейтральных средах зависит от катодной реакции ионизации кислорода. В свою очередь, скорость коррозии считается функцией тока коррозии и вы-

числяется по формуле:

$$K = i_{\text{кор}} \cdot k,$$

где $k = 0.335$ г/А·ч для алюминия.

Подробная методика снятия поляризационных кривых сплавов представлены в работах [5–13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты коррозионно-электрохимических исследований сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием, в среде электролита NaCl представлены в таблице и на рис. 2–5. На рис. 2 приведена графическая зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.к}}$, В) от времени для образцов из сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием в среде электролита NaCl. Видно, что при погружении сплавов в электролит NaCl происходит смещение потенциала $-E_{\text{св.к}}$ в положительную область.

Результаты исследований коррозионно-электрохимических свойств сплавов, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что добавки галлия от 0.05 и до 1.0 мас.% к исходному сплаву AlMgSi («алдрей») в исследуемых средах сдвигают потенциалы коррозии, репассивации и питтингообразования в положительную область значений и одновременно с этим повышается стойкость сплавов к питтинговой коррозии.

Зависимость скорости коррозии сплава AlMgSi («алдрей») от содержания галлия в среде электролита 0.03, 0.3 и 3.0%-ного NaCl приведена на рис. 3. Добавки галлия к этому сплаву уменьшают скорость его коррозии во всех исследованных средах электролита NaCl (рис. 3). При этом рост концентрации электролита NaCl (хлорид-иона) способствует увеличению скорости коррозии сплавов (рис. 4). Скорость

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием в среде электролита NaCl

Corrosion-electrochemical characteristics of the alloy E-AlMgSi (aldrey) with gallium, in the medium of NaCl electrolyte

Среда NaCl, мас.%	Содержание Ga в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св.к}}$	$-E_{\text{кор}}$	$-E_{\text{по}}$	$-E_{\text{рп}}$	$i_{\text{кор}} \cdot 10^{-2}$, А/м ²	$K \cdot 10^{-3}$, г/м ² ·ч
0.03	-	0.860	1.100	0.600	0.720	0.049	16.41
	0.05	0.844	1.082	0.595	0.710	0.047	15.74
	0.1	0.838	1.067	0.587	0.710	0.045	15.07
	0.5	0.827	1.050	0.579	0.704	0.043	14.40
	1.0	0.817	1.044	0.565	0.700	0.041	13.73
3.0	-	0.890	1.180	0.680	0.768	0.066	22.11
	0.05	0.870	1.164	0.660	0.756	0.065	21.77
	0.1	0.862	1.147	0.649	0.752	0.063	21.10
	0.5	0.850	1.132	0.642	0.748	0.060	20.10
	1.0	0.842	1.119	0.636	0.748	0.058	19.43
3.0	-	0.919	1.240	0.735	0.800	0.082	27.47
	0.05	0.902	1.224	0.720	0.780	0.080	26.80
	0.1	0.894	1.217	0.710	0.776	0.077	25.79
	0.5	0.886	1.210	0.704	0.769	0.075	25.12
	1.0	0.879	1.200	0.696	0.760	0.073	24.45

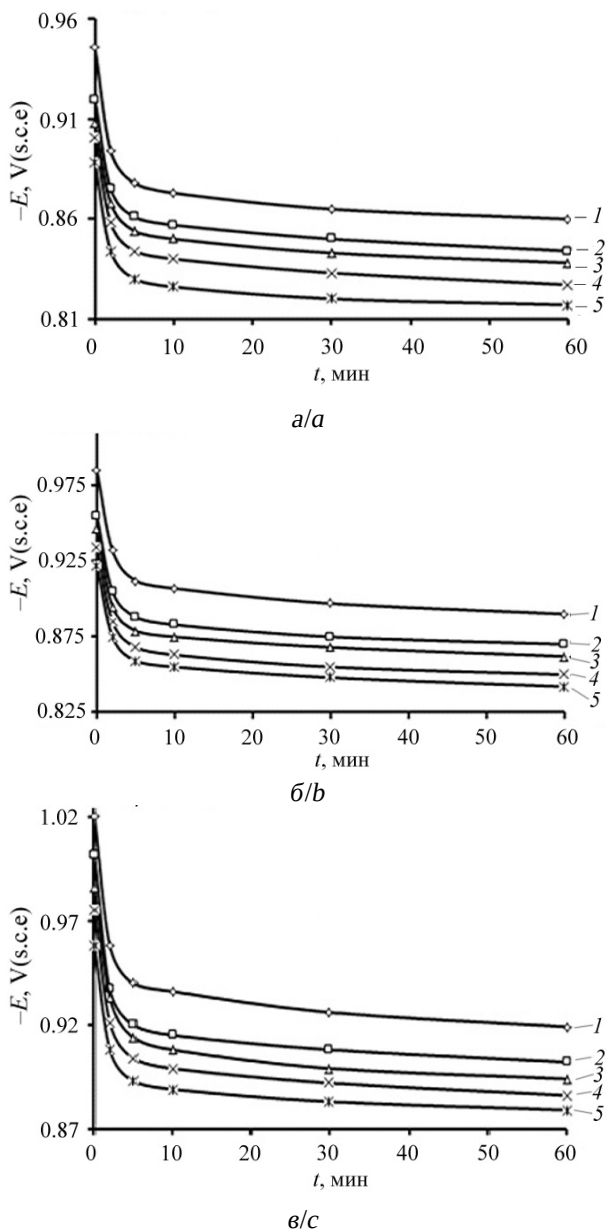


Рис. 2. Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.к}$, В) сплава AlMgSi («алдрей») (1), содержащего галлий, мас.%.: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5), в среде электролита 0.03% (а); 0.3% (б) и 3%-ного (в) NaCl

Fig. 2. Time dependence of the free corrosion potential (c.s.e.) ($-E_{cor}$, V) of the AlMgSi (aldrey) alloy (1), containing gallium, wt %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5), in the medium of 0.03% (a); 0.3% (b) and 3% (c) NaCl electrolyte

коррозии и плотность тока коррозии сплава AlMgSi («алдрей») имеют минимальное значение при концентрации 1.0 мас.% галлия. Следовательно, указанный состав

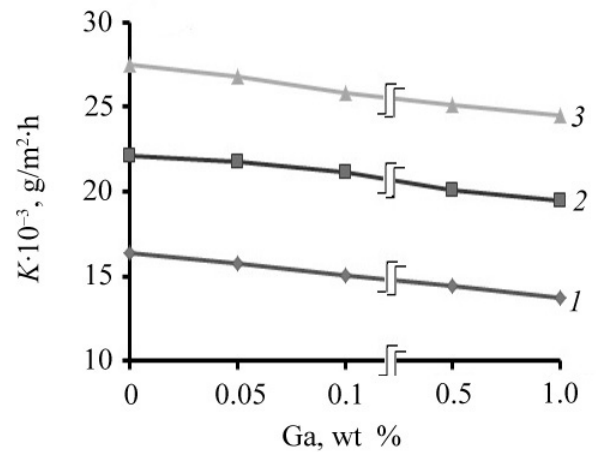


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии сплава AlMgSi («алдрей») от концентрации галлия в среде электролита 0.03% (1); 0.3% (2) и 3.0%-ного (3) NaCl

Fig. 3. Dependence of the corrosion rate of the AlMgSi (aldrey) alloy on the concentration of gallium, in the medium of 0.03% (1); 0.3% (2) and 3.0% (3) NaCl electrolyte

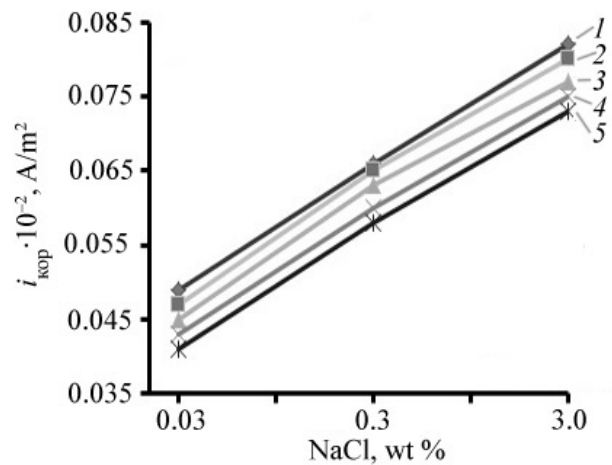
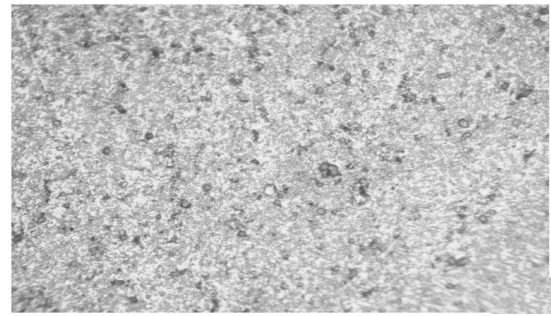
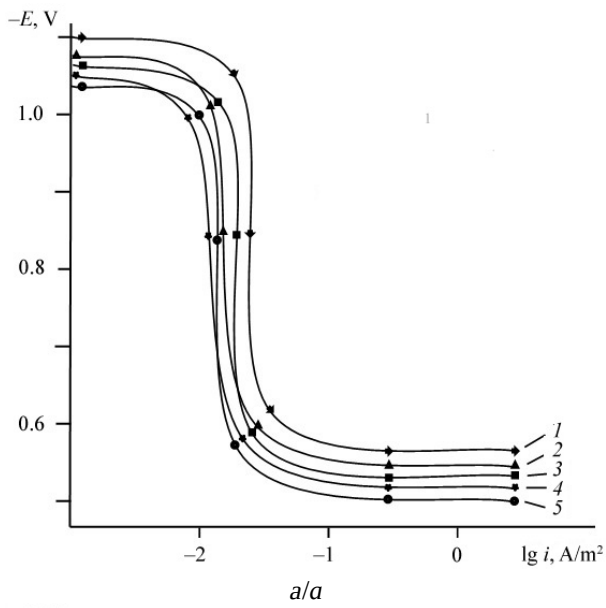


Рис. 4. Зависимость плотности тока коррозии сплава AlMgSi («алдрей») (1), содержащего галлий, мас.%.: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5), от концентрации NaCl

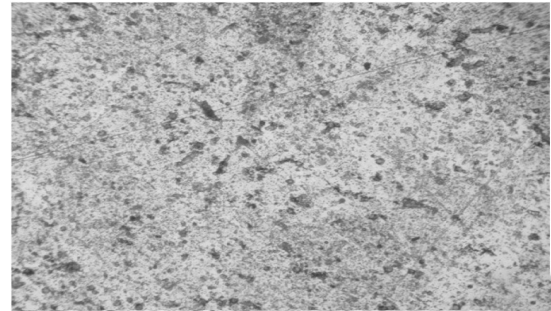
Fig. 4. Dependence of the corrosion current density of the AlMgSi (aldrey) alloy (1) containing gallium, wt %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5) of on NaCl concentration

сплавов является оптимальным в коррозионном отношении.

Анодные ветви поляризационных кривых сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием, приведены на рис. 5. Как видно из хода



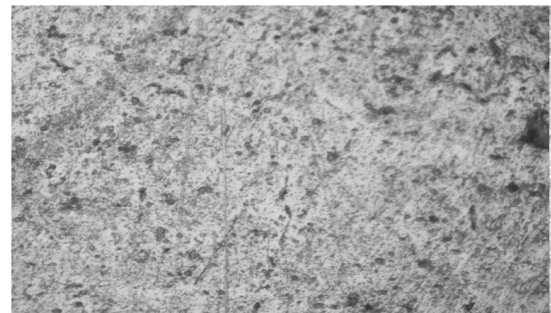
a/a



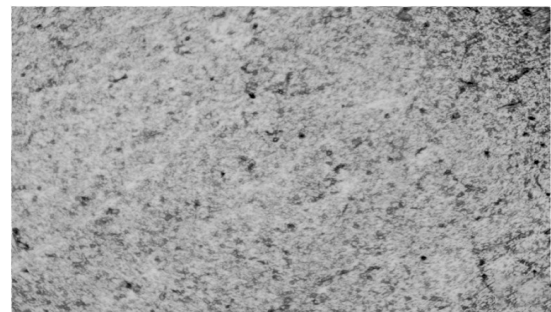
б/б



в/в



г/г



д/д

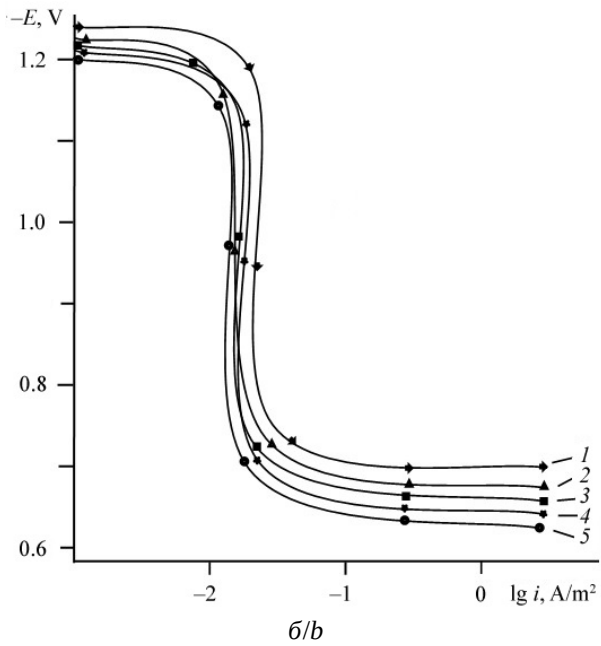


Рис. 5. Анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые сплава E-AlMgSi («алдрей») (1), содержащего галлий, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5), в среде электролита 0.03% (а) и 3%-ного (б) NaCl

Fig. 5. Anodic polarization (2 mV/s) curves of the E-AlMgSi (aldrey) alloy (1) containing gallium, wt %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5), in the medium of 0.03% (a) and 3% (b) NaCl electrolyte



Рис. 6. Микроструктуры (x650) сплава E-AlMgSi («алдрей») (а), легированного галлием, мас. %: 0.05 (б), 0.1 (в), 0.5 (г) и 1.0 (д)

Fig. 6. Microstructures (x650) of the E-AlMgSi (aldrey) alloy (a) doped with gallium, wt %: 0.05 (b), 0.1 (c), 0.5 (d) and 1.0 (e)

кривых, с повышением содержания третьего компонента – галлия – наблюдается смещение в область положительных значений всех электрохимических потенциалов в среде электролита NaCl, что свидетельствует о снижении скорости анодного растворения легированных сплавов.

Сдвиг в положительную область электрохимических потенциалов и снижение скорости коррозии сплава E-AlMgSi («алдрей») при легировании его галлием можно объяснить ростом степени гетерогенности структуры сплавов. Как видно из рис. 6, з, д, в микроструктуре сплава E-AlMgSi («алдрей»), содержащего 0.5 и 1.0 мас.% галлия, не наблюдается выделение фазы Mg₂Si. Тогда как у исходного сплава (рис. 6, а) и малолегированных галлием сплавов имеет место кристаллизация игольчатой фазы Mg₂Si на фоне твердого раствора алюминия (рис. 6, б, в).

ВЫВОДЫ

1. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение сплава E-AlMgSi («алдрей») с галлием, в среде электролита NaCl.

2. Показано, что добавки галлия до 1.0 мас.% увеличивают коррозионную стойкость исходного сплава E-AlMgSi («алдрей»). При этом, увеличивается питтингоустойчивость сплавов, о чем свидетельствует сдвиг потенциалов питтингообразования и коррозии в положительную область значений. В этом плане оптимальным являются добавки галлия в пределах 0.1–1.0 мас.%.

3. Установлено, что с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите в 1.5 раза возрастает скорость коррозии сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Усов В. В., Займовский А. С. Проводниковые, реостатные и контактные материалы. Материалы и сплавы в электротехнике : в 2 т. М. : Госэнергоиздат, 1957. Т. 2. 184 с.
2. Алюминиевые сплавы: свойства, обработка, применение / отв. ред. Л. Х. Райтбарг. Изд. 13-е, перераб. и доп. М. : Металлургия, 1979. 679 с.
3. Алиева С. Г., Альтман М. Б., Амбарцумян С. М. Промышленные алюминиевые сплавы. М. : Металлургия, 1984. 528 с.
4. Скундин А. М., Осетрова Н. В. Использование алюминия в низкотемпературных химических источниках тока // Электрохимическая энергетика. 2005. Т. 5, № 1. С. 3–15.
5. Якубов У. Ш., Ганиев И. Н., Сангов М. М., Ганиева Н. И. О коррозионном потенциале сплава АЖ5К10, модифицированного щелочноземельными металлами, в среде электролита NaCl // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. 2018. Т. 16, № 3. С. 109–119.
6. Якубов У. Ш., Ганиев И. Н., Сангов М. М., Амини Р. Н. Влияние добавок кальция на коррозионно-электрохимическое поведение сплава АЖ5К10, в водных растворах NaCl // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. 2018. Т. 18, № 3. С. 5–15. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.14529/met180301>
7. Одинаев Ф. Р., Ганиев И. Н., Сафаров А. Г., Якубов У. Ш. Стационарные потенциалы и анодное поведение сплава АЖ 4.5, легированного висмутом // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2017. № 38. С. 8–12.
8. Якубов У. Ш., Ганиев И. Н., Сангов М. М. Электрохимическая коррозия сплава АЖ5К10, модифицированного барием, в среде электролита NaCl // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018. № 43 (69). С. 21–25.
9. Ганиев И. Н., Якубов У. Ш., Сангов М. М., Хакимов А. Х. Анодное поведение сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием в среде электролита NaCl // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2017. № 4 (22). С. 57–62.
10. Ганиев И. Н., Ниезов О. Х., Муллоева Н. М., Эшов Б. Б. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение сплава ССуЗ в нейтральной среде электролита NaCl // Литье и металлургия. 2018. № 1 (90). С. 84–89. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2018-1-84-89>
11. Ганиев И. Н., Аминбекова М. С., Эшов Б. Б., Якубов У. Ш., Муллоева Н. М. Анодное поведение свинцового сплава ССуЗ с кадмием в среде электролита NaCl // Вестник технологического университета. 2019. Т. 22, № 1. С. 42–46.

12. Джайлоев Дж. Х., Ганиев И. Н., Амонов И. Т., Якубов У. Ш. Анодное поведение сплава Al+2.18%Fe, легированного стронцием, в среде электролита NaCl // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2019. № 1 (27). С. 42–46.

13. Ганиев И. Н., Джайлоев Дж. Х., Амонов И. Т., Эсанов Н. Р. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение сплава Al + 2.18%Fe в нейтральной среде // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2017. № 3. С. 40–44.

REFERENCES

1. Usov V. V., Zajmovskij A. S. *Provodnikovye, reostatnye i kontaktne materialy. Materialy i splavy v elektrotehnike: v 2 t. T. 2* [Conducting, rheostat and contact materials. Materials and alloys in electrical engineering: in 2 vols.]. Moscow, Gosenergoizdat, 1957. Vol. 2. 184 p. (in Russian).

2. *Alyuminievye splavy: svoystva, obrabotka, primeneniye*. Otv. red. L. Kh. Rajtbarga. Izd. 13-e, pererab. i dop. [Rajtbarga L. H., executive ed. Aluminum alloys: Properties, processing, application. 13th ed., revised and add.]. Moscow, Metallurgiya, 1979. 679 p. (in Russian).

3. Alieva S. G., Al'tman M. B. Ambarcymyan S. M. *Promyshlennyye alyuminievye splavy* [Industrial aluminum alloys]. Moscow, Metallurgiya, 1984. 528 p. (in Russian).

4. Skundin A. M., Osetrova N. V. Utilization of aluminum in low-temperature chemical power sources. *Electrochemical Energetics*, 2005, vol. 5, no. 1, pp. 3–15 (in Russian).

5. Yakubov U. Sh., Ganiev I. N., Sangov M. M., Ganieva N. I. On the corrosion potential of AlFe5Si10 alloy inoculated with alkaline-earth metals in the NaCl medium. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G. I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University], 2018, vol. 16, no. 3, pp. 109–119 (in Russian).

6. Yakubov U. Sh., Ganiev I. N., Sangov M. M., Amini R. N. Influence addition of calcium on corrosion-electrochemical behavior of alloy AlFe5Si10 in aqueous solutions NaCl. *Bulletin of the South Ural State University. Series 'Metallurgy'*, 2018, vol. 18, no. 3, pp. 5–15 (in Russian) <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.14529/met180301>

7. Odinaev F. R., Ganiev I. N., Safarov A. G., Yakubov U. Sh. Steady state potentials and anodic behaviour of the AlFe 4.5 alloy doped with bismuth. *Izvestiya SPbGTI* [Bulletin of the Saint Petersburg State

Institute of Technology (Technical University)], 2017, no. 38, pp. 8–12 (in Russian).

8. Yakubov U. Sh., Ganiev I. N., Sangov M. M. Electrochemical corrosion of the AlFe5Si10 alloy doped with barium in NaCl. *Izvestiya SPbGTI* [Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)], 2018, no. 43 (69), pp. 21–25 (in Russian).

9. Ganiev I. N., Yakubov U. Sh., Sangov M. M., Khakimov A. Kh. Anodic behaviour of the AlFe5Si10 alloy doped with strontium in NaCl. *Vestnik SibGIU* [Bulletin of the Siberian State Industrial University], 2017, no. 4 (22), pp. 57–62 (in Russian).

10. Ganiev I. N., Niyezov O. K., Mulloeva N. M., Eshov B. B. Influence of alkaline – earth metals on anodic behavior of alloy PbSb3 in neutral environment of the electrolyte NaCl. *Litiyo i Metallurgiya* [Foundry Production and Metallurgy], 2018, no. 1, pp. 84–89 (in Russian). <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2018-1-84-89>

11. Ganiev I. N., Aminbekova M. S., Eshov B. B., Yakubov U. Sh., Mulloeva N. M. Anodic behavior of PbSb3 alloy with cadmium in NaCl medium. *Bulletin of the Technological University*, 2019, vol. 22, no. 1, pp. 42–46 (in Russian).

12. Dzhayloev Dzh. Kh., Ganiev I. N., Amonov I. T., Yakubov U. Sh. Anodic behavior of Al + 2.18 % Fe alloy doped with strontium in electrolyte medium NaCl. *Vestnik SibGIU* [Bulletin of the Siberian State Industrial University], 2019, no. 1 (27), pp. 42–46 (in Russian).

13. Ganiev I. N., Dzhajloev Dzh. H., Amonov I. T., Esanov N. R. Influence of alkaline earth metals on the anode behavior of the alloy Al + 2.18%Fe in a neutral environment. *Vestnik SibGIU* [Bulletin of the Siberian State Industrial University], 2017, no. 3, pp. 40–44 (in Russian).

Поступила в редакцию 18.11.2022; одобрена после рецензирования 18.12.2022; принята к публикации 20.06.2023
The article was submitted 18.11.2022; approved after reviewing 18.12.2022; accepted for publication 20.06.2023

Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 2. С. 95–106

Electrochemical Energetics, 2023, vol. 23, no. 2, pp. 95–106

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-95-106>, EDN: WHYSRI

Научная статья

УДК 541.136

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ГРАФЕНА В АКТИВНУЮ МАССУ
ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА
НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

М. М. Бурашникова[✉], Е. В. Паньшин

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83*

Бурашникова Марина Михайловна, доктор химических наук, доцент, профессор Института химии, burashnikova_mm@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>

Паньшин Егор Викторович, студент Института химии, akhzirtoayanvip@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-2912-6205>

Аннотация. Исследованы электрохимические характеристики отрицательных электродов свинцово-кислотного аккумулятора с добавками углеродных нанотрубок и графена. Показано, что наиболее высокие значения емкостных характеристик электродов были получены при введении в отрицательную активную массу добавки углеродных нанотрубок. Методом импедансной спектроскопии исследованы процессы, происходящие на отрицательном электроде. Путем моделирования получена эквивалентная электрическая схема, адекватно аппроксимирующая полученные частотные зависимости. Рассчитаны элементы предложенной эквивалентной схемы. Установлено, что введение углеродных добавок увеличивает сопротивление R3, связанное с пористой структурой электродов.

Ключевые слова: свинцово-кислотный аккумулятор, отрицательная активная масса, углеродная добавка, разрядная ёмкость, импеданс

Для цитирования: Бурашникова М. М., Паньшин Е. В. Влияние добавок углеродных нанотрубок и графена в активную массу отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора на его электрохимические характеристики // Электрохимическая энергетика. 2023. Т. 23, № 2. С. 95–106. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-95-106>, EDN: WHYSRI

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Influence of additives of carbon nanotubes and graphene to the active mass of the negative electrode of the lead-acid battery on its electrochemical characteristics

M. M. Burashnikova[✉], E. V. Panshin

*Saratov State University
83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia*

Marina M. Burashnikova, burashnikova_mm@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2324-5273>

Egor V. Panshin, akhzirtoayanvip@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0003-2912-6205>

Abstract. The electrochemical characteristics of the negative electrodes of the lead-acid battery with additives of carbon nanotubes and graphene were studied. It was shown that the highest values of the capacitive characteristics of the electrodes were obtained by adding carbon nanotubes to the negative active mass. The processes occurring on the negative electrode were studied by the method of impedance spectroscopy. Applying simulation, an equivalent electrical circuit was obtained, which adequately approximated the obtained frequency

dependences. The elements of the proposed equivalent circuit were calculated. It was found that the injection of carbon additives increases the resistance R_3 related to the porous structure of the electrodes.

Keywords: lead-acid battery, negative active mass, carbon additive, discharge capacity, impedance

For citation: Burashnikova M. M., Panshin E. V. Influence of additives of carbon nanotubes and graphene to the active mass of the negative electrode of the lead-acid battery on its electrochemical characteristics. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, no. 2, pp. 95–106 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-2-95-106>, EDN: WHYSRI

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

При изготовлении активной массы отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора используется добавка «расширителя», который является комбинацией углерода, сульфата бария и органической добавки. Последняя обычно представляет собой древесный экстракт, например лигносульфонат.

В процессе разряда-заряда аккумулятора «расширитель» служит для предотвращения образования отдельных крупных кристаллов сульфата свинца и объединения их в плотную структуру с низкой площадью поверхности, что, в свою очередь, приводит к снижению разрядной емкости. Общая сумма расширителя, используемого в промышленных клапанно-регулируемых свинцово-кислотных батареях (VRLA) колеблется от 1.0 до 2.5 мас.% по отношению к массе оксида свинца в пастообразной смеси. Отдельные добавки углерода, бария сульфат и органический материал варьируются в зависимости от спецификации производителя [1]. Преимущества включения дополнительного количества углерода в отрицательную активную массу наряду с «расширителем» впервые продемонстрировано в работах Накамуры и Шиоми [2, 3], которые изготовили отрицательные электроды, содержащие до десяти раз больше углерода от его обычного уровня. Ими было показано, что в условиях циклирования с постоянным недозарядом (PSoC) батареи со стандартным уровнем углерода вышли из строя быстро из-за накопления сульфата свинца в отрицательной пластине. Тогда как батареи с отрицательными электро-

дами, содержащие дополнительное количество углерода, показали значительно более длительный срок службы. На сегодняшний день основная цель введения дополнительного количества углерода направлена на повышение эксплуатационных характеристик автомобильных аккумуляторов гибридных электромобилей с рекуперативным торможением, где имеет место низкая динамическая эффективность заряда. Разработки [4] показали, что дополнительный углерод увеличивает эффективность заряда в условиях высокой скорости заряда, которые возникают во время режим «стоп-старт» микро-ГЭМ.

Оптимальное количество дополнительного углерода составляет около 2 мас.% от отрицательного активного материала. Введение большего количества углерода затрудняет приготовление пасты. Кроме того, чем больше количество добавленного углерода, тем больше площадь поверхности, которая способствует процессу выделения водорода [5].

Существуют несколько способов введения дополнительного углерода [6]. Углерод можно тщательно смешать с отрицательным активным материалом при изготовлении пластин. В качестве альтернативы активную массу можно наносить на углеродную подложку или обычная отрицательная пластина может быть зажата между пластинами из углерода, как в конструкции UltraBattery™ [6].

Эффективность воздействия любой конкретной формы углерода на свойства отрицательного электрода будет зависеть от ряда свойств, которые включают в себя:

- наличие металлических загрязнений на поверхности углерода;
- поверхностные функциональные группы;
- перенапряжение выделения водорода;
- электронная проводимость;
- емкость;
- размер пор в углероде;
- сродство углерода к свинцу;
- взаимодействие с органической составляющей;
- смачиваемость водным раствором электролита;
- удельная площадь поверхности.

Задача процесса оптимизации состоит в том, чтобы выявить наиболее важные свойства, что может быть достигнуто только благодаря полному пониманию соответствующего механизма, с помощью которого эти свойства оказывают влияние. В [7] были предложены восемь различных функций, которые может выполнять добавка углерода. Однако можно выделить три основных механизма, каждый из которых, вероятно, оказывает значительное влияние на функцию отрицательной пластины при работе PSoC, а также на работоспособность аккумуляторов в батарее.

К этим основным механизмам действия углеродных добавок относятся следующие: во-первых, частицы углерода с высокой площадью поверхности имеют эффект суперконденсатора в ОАМ, второй эффект углерода заключается в увеличении площади поверхности электрода, третий способ заключается в том, что углерод может изменить поведение отрицательной активной массы посредством физических воздействий, например препятствуя росту кристаллов сульфата свинца, поддерживая каналы для доступа раствором электролита на всю глубину электрода или путем ограничения расслоения кислоты в батареях.

Согласно первому механизму углерод служит емкостным буфером для принятия зарядного тока с более высокими скоростями, чем может обеспечить фарадеевская (т. е. электрохимическая) реак-

ция [6]. Обычный отрицательный электрод сам имеет двойной электрический слой, но его емкость обычно находится в диапазоне 0.06–0.08 $\text{Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ [8]. Его емкость заметно увеличивается при добавлении соответствующей формы углерода. Когда заряд прекращается, двойной электрический слой остается заряженным и это приводит к локальному току между компонентами отрицательного активного материала [9]. Ток возникает из-за разряда двойного электрического слоя. Величина заряда может быть существенной, если площадь поверхности электродного материала увеличена за счет включения соответствующих форм углерода.

Второй эффект добавки углерода заключается в увеличении площади поверхности электрода, на которой происходят электрохимические реакции заряда и разряда. Циклические испытания ячеек в условиях высокоскоростного заряда с постоянным недозарядом (HRPSoC), содержащих дополнительные количества углерода, предоставили убедительные доказательства [10], что электрохимический и химические процессы могут протекать не только на поверхности свинца, но и на поверхности углерода. Последующие исследования [11] подтвердили, что две электрические системы работают на углеродной частице на отрицательной пластине, а именно: емкостная система, которая включает в себя высокоскоростную зарядку и разрядку двойного электрического слоя, и обычная свинцовая электрохимическая система, которая включает окисление свинца до сульфата свинца при разряде и обратный процесс во время заряда. Как было замечено в [11], доминирующий процесс в электродной реакции за счет емкости двойного слоя (нефарадеевская процесс) имеет место, когда циклы заряда и разряда ограничены продолжительностью 5 с. Однако, если продолжительность заряда и разряда находится между 30 и 50 с, то доминирующими реакциями являются фарадеевские процессы, связанные с растворением сульфата свинца или об-

разованием металлического свинца. Рабочий цикл, который завершается за несколько секунд, определяется первым (емкостным) механизмом, а более длительные периоды разряда и заряда требуют участия фарадеевских реакций.

Третьим механизмом, по которому углерод может изменить поведение отрицательной активной массы, являются физические воздействия, и в данном случае нет необходимости в том, чтобы углерод находился в проводящей форме.

Исследования показали [12, 13], что углерод, добавленный к отрицательной активной массе, может действовать как стericкое препятствие для кристаллизации сульфата свинца и, таким образом, помогает поддерживать высокую площадь поверхности, препятствуя росту крупных кристаллов сульфата свинца. В поддержку этой теории, сообщалось [14], что срок службы аккумуляторов, работающих в условиях HRPSoC, увеличивается, когда диоксид титан (более плохой электронный проводник), а не графит используется в качестве добавки. Следовательно, в то время как срок службы улучшается за счет использования либо диоксида титана, либо графита (в разной степени), эффект последнего проявляется необязательно только из-за его проводимости. Более длительный срок службы в режиме HRPSoC был достигнут благодаря частицам углерода большего размера (т. е. микронного размера, а не нанометрового) [14]. Эта информация привела к мнению [4], что мелкие частицы углерода могут постепенно зарастать кристаллами сульфата свинца и, соответственно, их эффективность будет теряться. Другие исследователи [11] сообщили, что некоторые добавки активированного угля могут уменьшить пористость отрицательного электрода, что противоречит данным других исследователей [15, 16]. Следствием уменьшения размера пор является то, что доступ ионов SO_4^{2-} во внутренние поры затруднен. С другой стороны, ионы H^+ все еще могут диффундировать из пор, что может приводить

к локальному повышению pH до значения, при котором образуется фаза α -PbO, что может отрицательно сказаться на функции отрицательного активного материала.

Утверждается [14, 15], что добавление углерода увеличивает пористость отрицательного электрода за счет образования дополнительного структурного каркаса, облегчающего диффузию раствора электролита от поверхности к внутренней части пластины. В результате к внутренней поверхности пластины подается достаточное количество серной кислоты, что обеспечивает протекание электродной реакции в условиях циклирования в режиме HRPSoC.

Еще один возможный механизм улучшенного проникновения кислоты в глубь электрода заключается в том, что многие углеродные материалы с высокой удельной поверхностью взаимодействуют посредством специфической адсорбции с водными растворами кислот. В результате некоторые углероды могут давать эффект электроосмотической помпы, благодаря чему имеет место поток раствора электролита в или из пластины [17, 18]. Такие эффекты могут активно способствовать движению серной кислоты внутрь отрицательной пластины, тем самым противодействуя неблагоприятному распределению раствора электролита. Это, в свою очередь, позволяет уменьшить первоначальную неравномерность распределения сульфата свинца в отрицательной активной массе. Однако в настоящее время не было каких-либо наблюдений этого эффекта во время HRPSoC операции.

Наливные аккумуляторы, которые подвергаются циклическому глубокому разряду, могут выйти из строя, когда более плотная серная кислота, образующаяся при заряде, опускается в нижнюю часть ячейки. Конструкции аккумуляторов с углеродным листом рядом с поверхностью пластины и в контакте с ней (как в UltraBattery™) способны ограничивать процесс расслоения и тем самым продлить жизнь аккумулятора. Механизм можно объяснить следующим обра-

зом. В целом отрицательная пластина состоит из сравнительно крупных пор, средний диаметр которых около 1 мкм. Во время заряда высококонцентрированный раствор серной кислоты, образующийся в порах, сливается в крупные капли, вытекающие из отрицательной пластины [19]. Затем тяжелые и крупные капли быстро оседают на дно ячейки и тем самым вызывают расслоение. Отрицательная пластина UltraBattery™ покрыта слоем углеродного материала, средний диаметр пор которого на порядок меньше, чем у свинцово-кислотной отрицательной пластины, поэтому, когда высококонцентрированная серная кислота образуется в отрицательной пластине во время зарядки, она проходит через этот углеродный слой в виде множества мелких капель. Так как маленькие капли будут оседать медленнее, есть достаточно времени для диффузии и смешивания с окружающим раствором электролита с относительно меньшей плотностью. Следовательно, эффект стратификации сдерживается.

Очевидные преимущества введения дополнительного количества углерода в активную массу отрицательного электрода не уменьшили интерес исследователей к этой тематике. Такие знания дадут более глубокое понимание механизма влияния углеродных добавок, что необходимо для будущего развития и разработки аккумуляторов для новых приложений свинцово-кислотной технологии.

Целью данной работы было изучение влияния добавок углеродных нанотрубок и графена на электрохимические свойства отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика изготовления электродов

В качестве углеродных добавок в отрицательную пасту свинцового электрода использовались углеродные нанотрубки TUBALL (ООО «ОКСИАЛ.ру», Новоси-

бирск) и графен IG-GNP-1 (Институт графена, Москва). Объектами исследования являлись отрицательные электроды свинцово-кислотного аккумулятора с добавками углерода. Для приготовления отрицательной активной массы при перемешивании в смеситель засыпали 25 г свинцового порошка, изготовленного из свинца марки «С1» (степень окисленности 67%), 0,2, 0,5, 1,0 мас.% исследуемой углеродной добавки по отношению к свинцовому порошку), 0,025 г волокна, 0,1945 г расширителя «Элеконт», 0,025 г стеариновой кислоты, 2,5 мл воды (температура заливаемой воды 20°C), 1,75 мл раствора серной кислоты ($d = 1,4 \text{ г/см}^3$) (температура заливаемого раствора 20°C). Затем отрицательная активная масса наносилась на решётку из Pb-Sn сплава. Площадь электрода S составляла $19,5 \text{ см}^2$. После намазки электроды выдерживались над водой в термостате при $t = 60^\circ\text{C}$ в течение 2 ч и далее высушивались на воздухе. Электроды без добавки углерода также были приготовлены и использовались в качестве контрольного варианта.

Методика гальваностатических измерений

Тестирование исследуемых электродов проводилось в свинцово-кислотных ячейках с одним отрицательным и двумя положительными электродами, разделённых между собой абсорбтивно-стеклянными матричными сепараторами. Электролитом служил раствор серной кислоты ($d = 1,28 \text{ г·см}^{-3}$). Циклирование ячеек проводилось гальваностатическим способом с использованием анализатора батарей NEWARE BTS (NEWARE, Китай). Первый заряд проводился трёхступенчатым гальваностатическим режимом (1-я ступень током 200 мА, 2-я ступень током 100 мА, 3-я ступень током 20 мА). Далее циклирование тестовых ячеек проводилось в следующем режиме: разряд током 100 мА до напряжения 1,7 В, заряд током 100 мА на 120% от ёмкости разряда.

Методика импедансно-спектроскопических измерений

Для поляризации электродов использовался электрохимический комплекс AUTOLAB PGSTAT302N, контролируемый персональным компьютером. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлоридсеребряный электрод.

Импедансный спектр снимался в области частот от 100 кГц до 0.1 Гц при стационарном потенциале. Полученные импедансные спектры обрабатывались с помощью программы ZView® 3.0 а (Scribner Associates, Inc., США), которая позволяет проводить подбор эквивалентных схем, а также рассчитывать значения элементов этих схем.

Сканирующая электронная микроскопия

Изучение морфологии поверхности исследуемых образцов углеродных материалов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU (TESCAN, Чехия), оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCAEnergy. Разрешающая способность микроскопа достигает 5 нм, а чувствительность детектора INCAEnergy – 133 эВ/10 мм². Исследования проводились в режиме высокого вакуума.

Методика определения структурных характеристик

Для измерения площади поверхности твердых материалов использовался метод Brunauer—Emmet—Teller (BET), для определения распределения пор по радиусам метод Barrett—Joyner—Halenda (BJH).

Образец исследуемого вещества предварительно дегазировался под вакуумом при температуре 100⁰С в течение двух часов. Затем снималась изотерма адсорбции на быстродействующем анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA (США), совмещенным с персональным компьютером со специальным программным обеспечением.

В качестве абсорбата использовался азот.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация углеродных материалов

На рис. 1 представлены СЭМ изображения морфологии поверхности исследуемых углеродных материалов. Видно, что диаметр нанотрубок составляет 10–15 нм (рис. 1, а), толщина слоя графена – 8–20 нм.

Исследование пористой структуры углеродных материалов показало (табл. 1), что нанотрубки имеют высокую удельную поверхность, величина которой составляет 1007 м²/г, и объем порового пространства 0.466 см³/г. Таким образом, данный материал является высоко пористым объектом. Напротив, графен характеризуется низким значением объема порового пространства – 0.003 см³/г и, соответственно, низкой удельной поверхностью – 1.1 м²/г.

Электрохимические характеристики отрицательных электродов с углеродными добавками

На рис. 2 представлены типичные зарядно-разрядные кривые отрицательных электродов с исследуемыми углеродными добавками. Видно, что электроды контрольного варианта заряжаются при более высоком напряжении по сравнению с электродами с углеродными добавками. На более низкое напряжение заряда наблюдается у электродов с добавкой нанотрубок. Это связано с тем, что активная масса этого электрода имеет более высокую электропроводность.

Данные по коэффициенту использования активной массы отрицательных электродов с углеродными добавками в процессе циклирования представлены на рис. 3. Из полученных данных следует, что введение углеродных добавок повышает коэффициент использования активной массы отрицательного электрода. На первом цикле

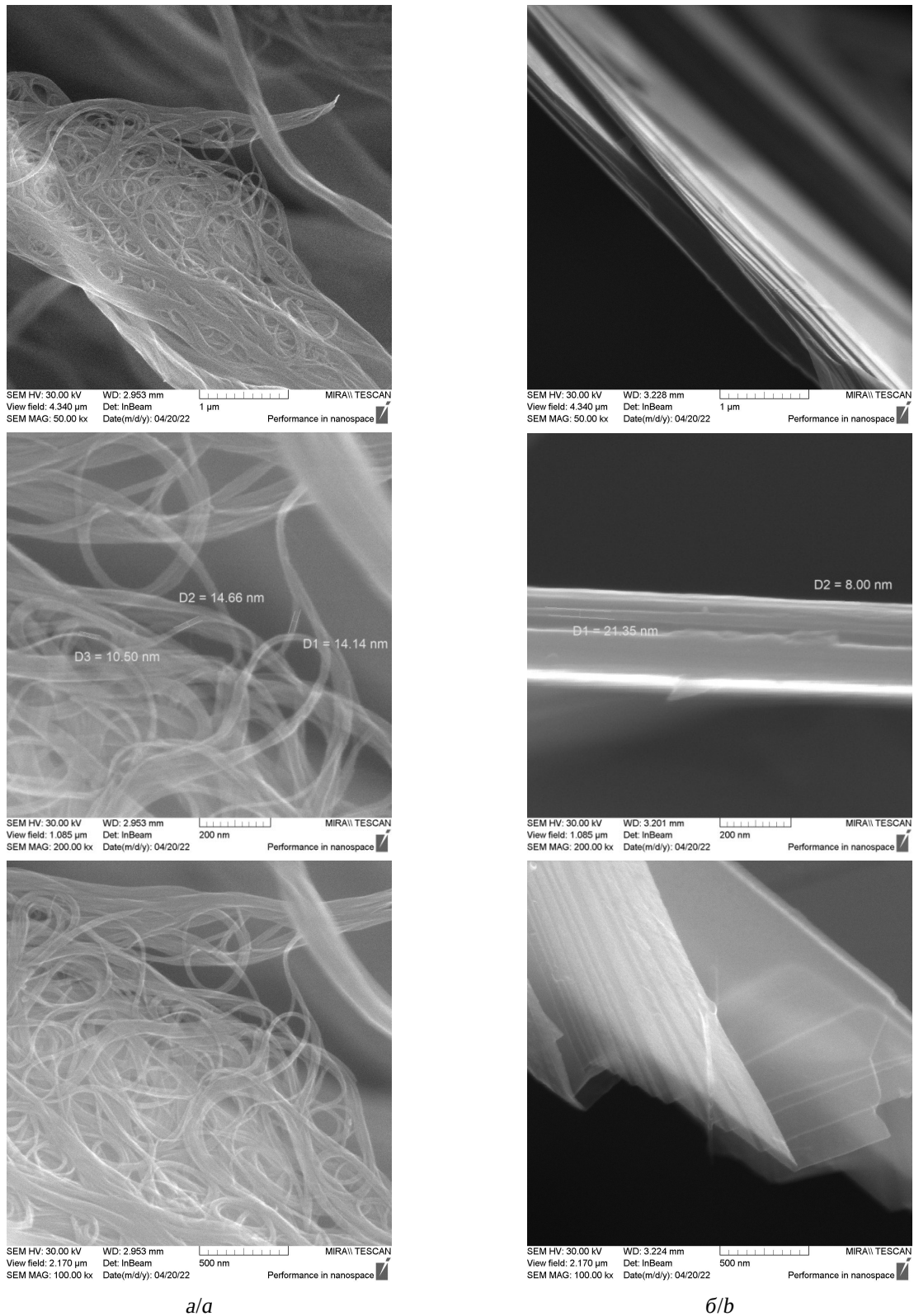


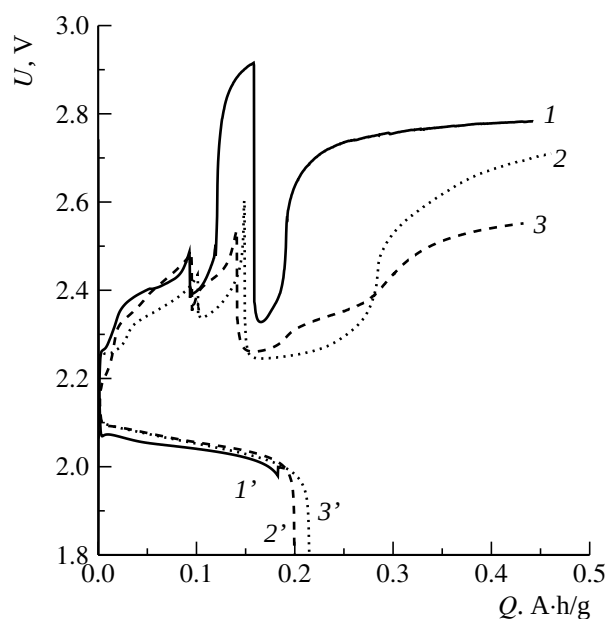
Рис. 1. СЭМ микрофотографии морфологии поверхности образцов углеродных нанотрубок (а) и графена (б) при различных увеличениях

Fig. 1. SEM micrographs of the surface morphology of carbon nanotubes (a) and graphene (b) samples at various magnifications

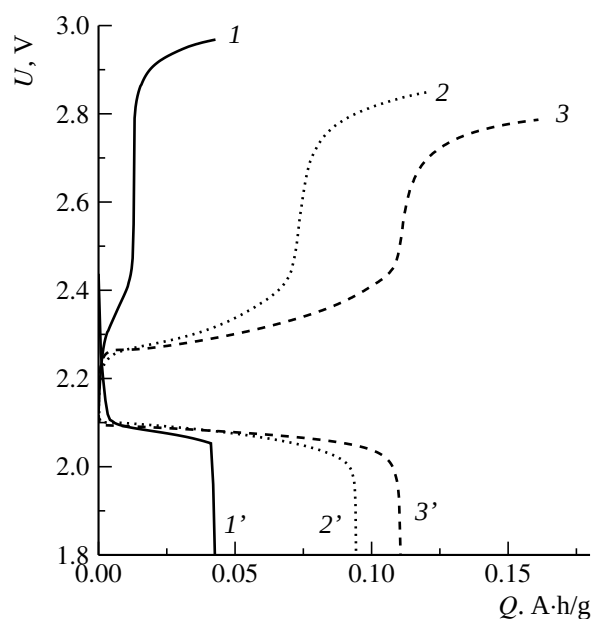
Таблица 1 / Table 1

Структурные характеристики углеродных материалов
Structural characteristics of carbon materials

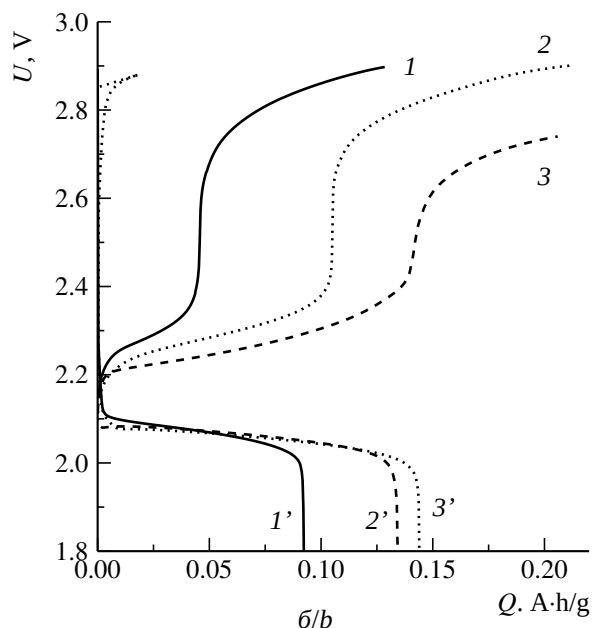
Удельная поверхность, м ² /г	Объем порового пространства, см ³ /г	Диапазон пор, Å						
		16–20	20–31	31–45	45–57	57–77	77–130	130–500
		Распределение пор по размерам, %						
1007	0.466	9.5	10.9	9.7	6.3	10.2	15.3	38.6
1.1	0.003	8.7	8.3	11.8	8.9	9.4	17.7	35.1



a/a



b/b



c/c

Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые отрицательного электрода с углеродными добавками на 1-м (а), 5-м (б), 10-м (в) циклах: 1, 1' – контрольный вариант; 2, 2' – добавка нанотрубок (1.0 мас.%), 3' – добавка графена (0.5 мас.%)

Fig. 2. Charge-discharge curves of the negative electrode with carbon additives on the 1st (a), 5th (b), 10th (c) cycles: 1, 1' – control variant; 2, 2' – additive of nanotubes (1.0 wt%), 3' – graphene additive (0.5 wt%)

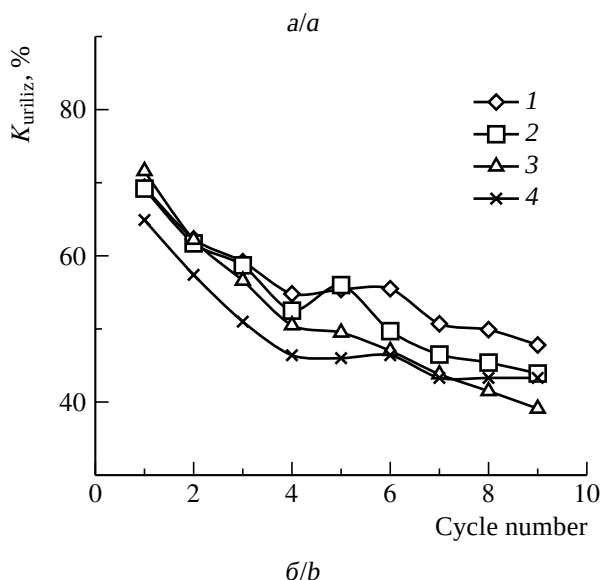
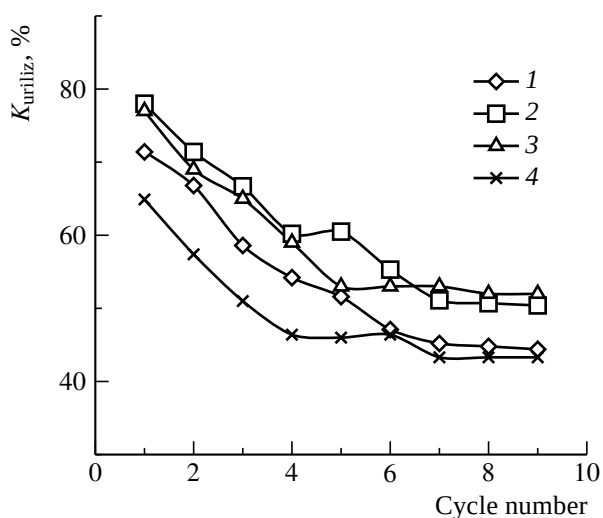


Рис. 3. Зависимость коэффициента использования ($K_{исп}$) активной массы отрицательных электродов с добавками нанотрубок (а) и графена (б) от номера цикла. Содержание добавок в активной массе электрода, мас.%.: 1 – 0.2, 2 – 0.5, 3 – 1.0, 4 – 0 (контрольный вариант)

Fig. 3. Dependence of the utilization factor (K_{utiliz}) of the active mass of negative electrodes with nanotubes (a) and graphene (b) additives on the cycle number. The content of additives in the active mass of the electrode, wt%: 1 – 0.2, 2 – 0.5, 3 – 1.0, 4 – 0 (control variant)

для электродов с добавкой нанотрубок в количестве 0.5 и 1.0 мас.% его значение достигает 78%, тогда как для контрольного варианта – 65%. Это говорит об активирующем воздействии данной добавки на работу отрицательного электрода. С циклированием коэффициент использования сни-

жается до пятого цикла, потом выходит на постоянное значение. Причем коэффициент использования активной массы электродов с добавкой нанотрубок в количестве 0.5 и 1.0 мас.% на 10% выше, чем для контрольного варианта. Добавка графена в активную массу отрицательного электрода также повышает его коэффициент использования по сравнению с контрольным вариантом, хотя в меньшей степени, чем добавка нанотрубок. Наибольший эффект добавки графена наблюдался при введении ее в активную массу электрода в количестве 0.2 мас.%.

Импедансная спектроскопия

Процессы, протекающие на исследуемых электродах, были изучены методом импедансной спектроскопии. На рис. 4 представлены графики Найквиста для электродов контрольного варианта и с добавками нанотрубок и графена. Импедансный спектр характеризуется двумя емкостными полуокружностями. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что имеет место различная интерпретация импедансных спектров свинцово-кислотных систем, а также большое количество предлагаемых эквивалентных схем для их моделирования [20]. Импедансный спектр отрицательного электрода в области частот 0.001–100000 Гц наиболее точно аппроксимируется эквивалентной схемой, представленной на рис. 5. Предложенную эквивалентную схему можно интерпретировать следующим образом. Отсечка на оси абсцисс (сопротивление $R1$) соответствует омическому сопротивлению электролита. Первый емкостной полукруг (блок $C1-R2$) можно связать с тонкой плотно прилегающей пленкой сульфата свинца, образующегося на поверхности электрода. Второй емкостной полукруг (блок $CPE1-R3$) является особенностью пористого электрода, которая отличает его от гладкого свинцового, и связан с вкладом неоднородного возмущения тока на макропористой поверхности электрода, вследствие неэквипотенциальности по-

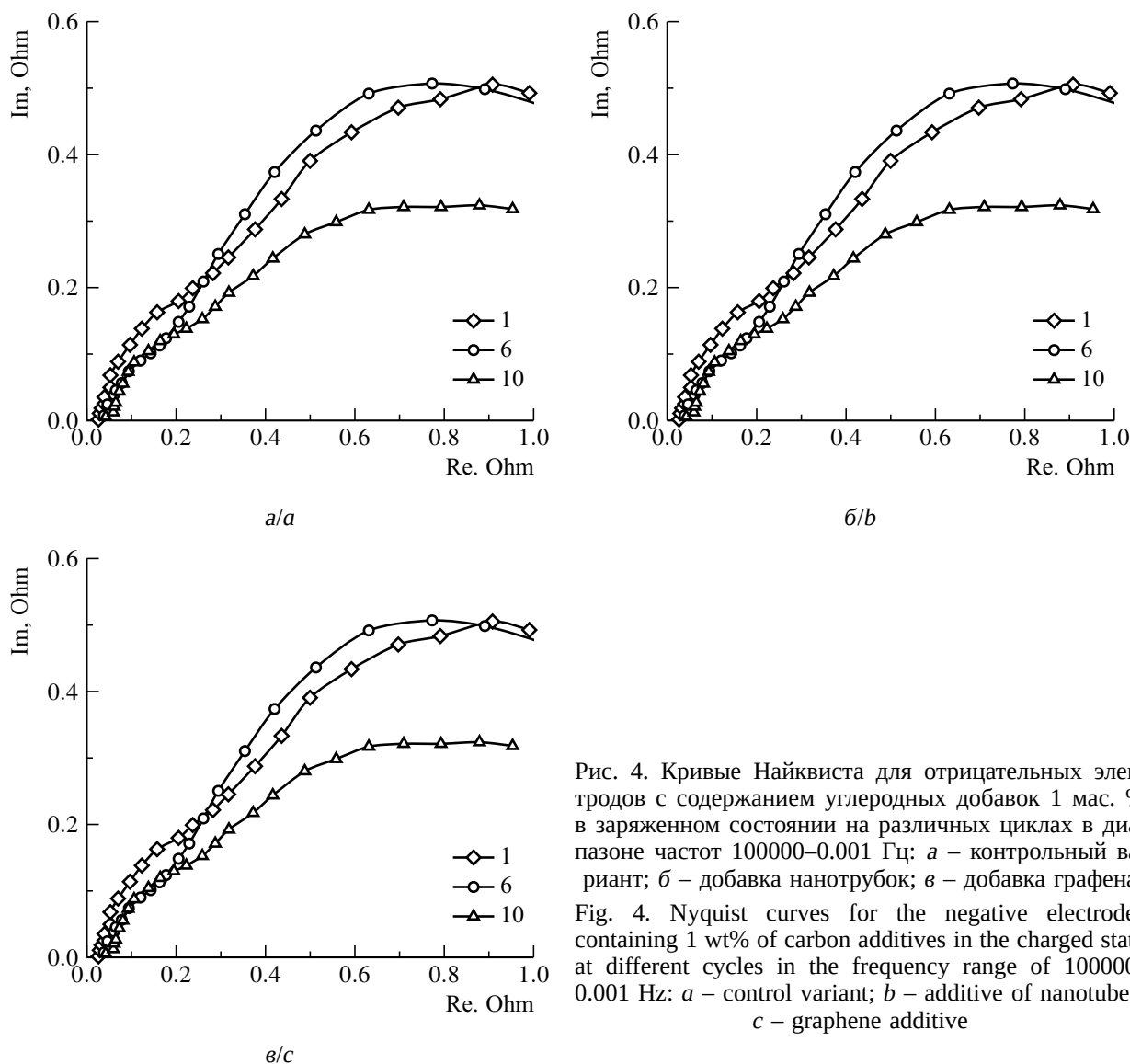


Рис. 4. Кривые Найквиста для отрицательных электродов с содержанием углеродных добавок 1 мас. % в заряженном состоянии на различных циклах в диапазоне частот 100000–0.001 Гц: а – контрольный вариант; б – добавка нанотрубок; в – добавка графена
 Fig. 4. Nyquist curves for the negative electrodes containing 1 wt% of carbon additives in the charged state at different cycles in the frequency range of 100000–0.001 Hz: a – control variant; b – additive of nanotubes; c – graphene additive

верхности электрода по толщине. Расчетные значения элементов предложенной эквивалентной схемы приведены в табл. 2. Анализируя полученные значения элементов и кривые Найквиста, можно заметить, что сопротивление R_3 значительно возрастает для варианта электродов с добавкой нанотрубок, особенно на первом цикле. Это можно объяснить различием в пористой структуре электродов. Возрастание сопротивления R_3 , которое мы связываем с пористой структурой отрицательной активной массы, может быть связано с обра-

зованием в мелких порах оксида свинца α -PbO, который обладает высоким сопро-

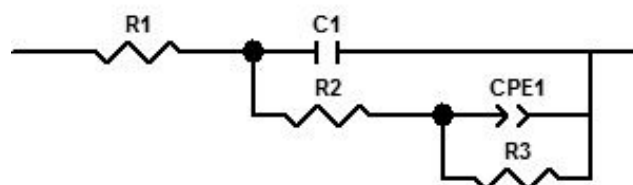


Рис. 5. Эквивалентная схема, используемая для аппроксимации спектров отрицательных электродов в заряженном состоянии

Fig. 5. The equivalent circuit used to approximate the spectra of the negative electrodes in the charged state

Таблица 2 / Table 2

Значения элементов эквивалентной схемы, рассчитанные из импедансных спектров, для отрицательных электродов с содержанием углеродных добавок 1 мас. % в заряженном состоянии на различных циклах

The values of the equivalent circuit elements, calculated from the impedance spectra, for the negative electrodes with a carbon additives of 1 wt% at various cycles in the charged state

Элементы схемы	Варианты электродов							
	контрольный			нанотрубки			графен	
	Номер цикла							
	1	6	10	1	6	10	5	10
R1, Ом·см ²	0.67	0.94	1.10	1.11	1.79	1.90	0.78	0.78
C1, Ф	0.012	0.010	0.009	0.009	0.008	0.005	0.006	0.007
R2, Ом·см ²	4.7	2.2	2.9	0.25	0.15	0.70	4.9	4.8
CPE1-T, Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ	0.11	0.10	0.11	0.15	0.12	0.28	0.079	0.11
CPE1-P, n	0.65	0.68	0.58	0.67	0.67	0.37	0.54	0.61
R3, Ом·см ²	32	32	25	86	47	22	29	15

тивлением. Механизм образования α -PbO в мелких порах отрицательной активной массы был предложен Павловым и Николовым [11].

При циклировании пористая структура электрода меняется, происходит укрупнение частиц активной массы, доля мелких пор снижается и образование фазы α -PbO не происходит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований были охарактеризованы образцы углеродных материалов нанотрубок и графена.

Изучение разрядных характеристик свинцовых электродов в макетах СКА показало, что исследуемые углеродные добавки повышают ёмкостные характеристики и ко-

эффициент использования активной массы отрицательного электрода. Наилучшие характеристики показали электроды с добавкой углеродных нанотрубок. Коэффициент использования активной массы для электродов с этой добавкой на 10% выше, чем у контрольного варианта.

Методом импедансной спектроскопии исследованы процессы, происходящие на отрицательном электроде. Путем моделирования получена эквивалентная электрическая схема, адекватно аппроксимирующая полученные частотные зависимости. Рассчитаны элементы предложенной эквивалентной схемы. Установлено, что введение углеродных добавок увеличивает сопротивление R3, связанное с пористой структурой электродов.

REFERENCES

1. Peters K. Negative plates in valve-regulated lead-acid batteries. In: Rand D. A. J., Moseley P. T., Garche J., Parker C. D., eds. *Valve-Regulated Lead-Acid Batteries*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2004, pp. 135–162. <https://doi.org/10.1016/B978-044450746-4/50007-6>
2. Nakamura K., Shiomi M., Takahashi K., Tsubota M. Failure modes of valve-regulated lead-acid batteries. *J. Power Sources*, 1996, vol. 59, pp. 153–157. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)02317-8](https://doi.org/10.1016/0378-7753(95)02317-8)
3. Shiomi M., Funato T., Nakamura K., Takahashi K., Tsubota M. Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead-acid batteries. *J. Power Sources*, 1997, vol. 64, pp. 147–152. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02515-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02515-3)
4. Kogure K., Tozuka M., Shibahara T., Minoura S., Saka M. Development of lead-acid

- batteries for idling stop–start system (ISS) use. *Proc. 9th International Conference on Lead–Acid Batteries, LABAT’2014*. Albena, Bulgaria, 2014, article no. 36.
5. Moseley P. T., Rand D. A. J., Peters K. Enhancing the performance of lead–acid. batteries with carbon – in pursuit of an understanding. *J. Power Sources*, 2015, vol. 295, pp. 268–274. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.009>
6. Settelein J., Oehm J., Bozkaya B., Leicht H., Wiener M., Reichenauer G., Sextla G. The external surface-area of carbon additives as key to enhance the dynamic charge-acceptance of lead–carbon electrodes. *J. Energy Storage*, 2018, vol. 15, pp. 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.11.016>
7. Moseley P. T. Consequences of including carbon in the negative plates of valveregulated lead–acid batteries exposed to high-rate partial-state-of-charge operation. *J. Power Sources*, 2009, vol. 191, pp. 134–138. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.084>
8. Karden E., Buller S., Doncker R. W. De Frequency domain approach to dynamical modeling of electrochemical power sources. *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, pp. 2347–2356. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00091-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00091-9)
9. Srinivasan V., Wang G. Q., Wang C. Y. Mathematical modelling of current-interrupt and pulse operation of VRLA cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, pp. A316–A325.
10. Pavlov D., Rogachev T., Nikolov P., Petkova G. Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead–acid batteries. *J. Power Sources*, 2009, vol. 191, pp. 58–75. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.056>
11. Pavlov D., Nikolov P. Capacitive carbon and electrochemical lead electrode systems at the negative plates of lead–acid batteries and elementary processes on cycling. *J. Power Sources*, 2013, vol. 242, pp. 380–399. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.065>
12. Bača P., Micka K., Křivík P., Tonar K., Tošer P. Study of the influence of carbon on negative lead–acid battery electrodes. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 3988–3992. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.046>
13. Micka K., Calábek M., Bača P., Křivík P., Lábús R., Bilko R. Studies of doped negative valve-regulated lead–acid battery electrodes. *J. Power Sources*, 2009, vol. 191, pp. 154–158. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.014>
14. Křivík P., Micka K., Bača P., Tonar K., Tošer P. Effect of additives on the performance of negative lead–acid battery electrodes during formation and partial-state-of-charge operation. *J. Power Sources*, 2012, vol. 209, pp. 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.11.058>
15. Xiang J., Ding P., Zhang H., Wu X., Chen J., Yan Y. Beneficial effects of activated carbon additives on the performance of negative lead–acid battery electrode for high-rate partial-state-of-charge operation. *J. Power Sources*, 2013, vol. 241, pp. 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.106>
16. Tong P., Zhao R., Zhang R., Yi F., Shi G., Li A., Chen H. Characterization of lead(II)-containing activated carbon and its excellent performance of extending lead–acid battery cycle-life for high-rate partial-state-of-charge operation. *J. Power Sources*, 2015, vol. 286, pp. 91–102. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.150>
17. Baker S. V., Moseley P. T., Turner A. D. The role of additives in the positive active mass of the lead–acid cell. *J. Power Sources*, 1989, vol. 27, pp. 127–143. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(89\)80127-2](https://doi.org/10.1016/0378-7753(89)80127-2)
18. Hollenkamp A. F. Carbon additives. In: Garche J., Dyer C., Moseley P. T., Ogumi Z., Rand D. A. J., Scrosati B., eds. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2009, vol. 4, pp. 638–647. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52745-5.00152-0>
19. Furukawa J., Smith K., Lam L. T., Rand D. A. J. Towards sustainable road transport with the UltraBattery™. In: Garche J., Karden E., Moseley P. T., Rand D. A. J., eds. *Lead–Acid Batteries for Future Automobiles*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2017, pp. 349–391. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63700-0.00012-X>
20. Borger A., Ebner E., Calles S., Budde-Meiwes H., Schulte D., Kowal J., Sauer D. U. Impedance spectra of enhanced flooded batteries for micro-hybrid applications. *J. Energy Storage*, 2017, vol. 13, pp. 457–462. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.07.007>

Поступила в редакцию 29.05.2023; одобрена после рецензирования 05.06.2023; принята к публикации 20.06.2023
The article was submitted 29.05.2023; approved after reviewing 05.06.2023; accepted for publication 20.06.2023

Редактор *А. П. Агафонов*
Обложка художников *А. З. Юзбашева, О. С. Кузнецова*
Оригинал-макет подготовил *И. А. Каргин*
Технический редактор *С. С. Дударева*
Корректор *А. П. Агафонов*

Учредители:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский университет “МЭИ”»
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14

Журнал «Электрохимическая энергетика» зарегистрирован Министерством Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций — свидетельство ПИ № 77-15569 от 20 мая 2003 г. Перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций, связи и охраны культурного наследия в связи с изменением состава учредителей — свидетельство ПИ № ФС77-30820 от 27 декабря 2007 г. Повторно перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций в связи с изменением состава учредителей — свидетельство серия ПИ № ФС77-83306 от 03 июня 2022 г.

Подписной индекс издания 20844. Подписку на печатные издания можно оформить в Интернет-каталоге ГК «Урал-Пресс» (ural-press.ru). Журнал выходит 4 раза в год. Цена свободная. Электронная версия находится в открытом доступе (energetica.sgu.ru)

Подписано в печать 22.06.2023. Подписано в свет 30.06.2023. Формат 60×84/8.
Усл. печ. л. 6.3 (6.75). Тираж 100. Заказ 61-Т.

Издательство Саратовского университета.
410012, Саратов, Астраханская, 83.
Типография Саратовского университета.
410012, Саратов, Б. Казачья, 112А.

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



2 3 0 0 2