

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 1. С. 28–37

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 1, pp. 28–37

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-1-28-37>, EDN: XHNVLZ

Научная статья

УДК 544.62:546.34

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ НА ЧИСЛА ПЕРЕНОСА КАТИОНА ЛИТИЯ В СУЛЬФОЛАНОВЫХ РАСТВОРАХ

А. А. Саввина, Е. В. Карасева[✉], С. Э. Мочалов, В. С. Колосницын

*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН
Россия, 450054, г. Уфа, проспект Октября, д. 69*

Саввина Александра Алексеевна, младший научный сотрудник лаборатории электрохимии, asavvina@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0676-9860>

Карасева Елена Владимировна, кандидат химических наук, заведующая лабораторией электрохимии, karaseva@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>

Мочалов Сергей Эрнстович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электрохимии, mochalov.sergey@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3343-5495>

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

Аннотация. Для повышения точности определения предложено проводить измерения чисел переноса катиона лития при различных значениях поляризующего напряжения и экстраполировать рассчитанные величины чисел переноса на нулевое значение поляризующего напряжения.

Уставлено, что числа переноса катиона лития с ростом концентрации растворов LiClO_4 в сульфолане линейно увеличиваются. Предполагается, что увеличение чисел переноса катиона лития обусловлено изменением формы существования перхлората лития в сульфолановом растворе и механизма ионного переноса. Показано, что максимальная катионная проводимость достигается при концентрации сульфоланового раствора перхлората лития около 2М.

Ключевые слова: числа переноса катиона лития, перхлорат лития, сульфолан, электролиты, электропроводность, литиевые аккумуляторы

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 122031400252-2 «Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии». Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП «Агидель» УФИХ УФИЦ РАН.

Для цитирования: Саввина А. А., Карасева Е. В., Мочалов С. Э., Колосницын В. С. Влияние концентрации перхлората лития на числа переноса катиона лития в сульфолановых растворах // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 1. С. 28–37. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-1-28-37>, EDN: XHNVLZ

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

Article

Effect of lithium perchlorate concentration on lithium cation transference number in sulpholane solutions

A. A. Savvina, E. V. Karaseva[✉], S. E. Mochalov, V. S. Kolosnitsyn

*Ufa Institute of Chemistry UFRC RAS
69 Prospekt Oktyabrya, Ufa city 450054, Russia*

Alexandra A. Savvina, asavvina@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0676-9860>

Elena V. Karaseva, karaseva@anrb.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8447-7230>

Sergey E. Mochalov, mochalov.sergey@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3343-5495>

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

Abstract. To increase the accuracy of determining the lithium cation transference numbers we proposed to measure them at different values of the polarizing voltage and extrapolate the calculated values to the zero value of the polarizing voltage.

It was established that the lithium cation transference numbers increased linearly with the increasing concentration of LiClO_4 solutions in sulfolane. It is assumed that the increase in the lithium cation transference numbers takes place due to the change in lithium perchlorate state in sulfolane solution and the mechanism of ion transfer. It was shown that the maximum cation conductivity was achieved at the concentration of lithium perchlorate sulfolane solution of about 2M.

Keywords: lithium cation transference numbers, lithium perchlorate, sulfolane, electrolytes, specific ion conductivity, specific cation conductivity, lithium batteries

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the state task on topic No.122031400252-2 “Electrode materials and electrolyte systems for advanced energy storage devices”. The work was performed on the equipment of the Center for Collective Use “Chemistry” of the Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Centre of the RAS and the Republican Center for Collective Use “Agidel” of the Ufa Federal Research Centre of the RAS.

For citation: Savvina A. A., Karaseva E. V., Mochalov S. E., Kolosnitsyn V. S. Effect of lithium perchlorate concentration on lithium cation transference number in sulpholane solutions. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 1, pp. 28–37 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-1-28-37>, EDN: XHNV LZ

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

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические свойства электролитных систем (электропроводность, числа переноса и транспортные числа ионов, окислительная и восстановительная устойчивость (диапазон (окно) электрохимической устойчивости)) оказывают существенное влияние на характеристики электрохимических накопителей электрической энергии.

Ионная электропроводность электролитных систем и числа переноса катиона лития определяют эффективность преобразования энергии электрохимической системы в химических источниках тока (ХИТ). Высокие электропроводность и числа переноса катиона лития позволяют снизить потери энергии на внутреннем сопротивлении источников тока и перенапряжениях электродных процессов. Катионная электропроводность, которая представляет собой произведение электропроводности на число переноса катиона лития, позволяет сравнивать электролитные системы по эффективности использования удельной энергии электрохимической системы в ХИТ.

При разработке электролитных систем для перспективных источников тока наи-

большее внимание уделяется исследованиям ионной проводимости электролитных растворов в зависимости от концентрации электролитных солей и температуры. Влиянию концентрации электролитных систем на числа ионного переноса и транспортные числа уделяется значительно меньше внимания.

Под числом переноса обычно подразумевают долю электричества, переносимого конкретным видом ионов, а под транспортным числом – относительную подвижность ионов во всех формах существования в растворах. Поскольку подвижность и формы существования ионов в электролитных растворах определяются их концентрацией, то и числа переноса, и транспортные числа ионов зависят от концентрации. Поэтому при разработке электролитных систем для ХИТ при выборе оптимальной концентрации солей необходимо учитывать не только и не столько удельную электропроводность растворов, сколько удельную электропроводимость растворов по потенциалопределяющему иону. В случае литиевых электролитных систем необходимо учитывать проводимость по катиону лития.

Числа ионного переноса могут быть определены различными методами [1],

но наиболее используемым методом определения чисел переноса катиона лития является метод, предложенный Питером Брюсом и Колином Винцентом [2, 3]. Этот метод основан на регистрации изменения величины тока, протекающего через симметричную литий-литиевую электрохимическую ячейку при её поляризации постоянным напряжением.

При поляризации электрохимической ячейки на положительном электроде происходит окисление металлического лития, а на отрицательном – восстановление катионов лития. В результате электрохимических реакций вблизи положительного электрода концентрация катионов лития увеличивается, а отрицательного – уменьшается. Таким образом, в результате протекания электрохимических реакций между электродами возникает градиент концентрации солей, направленный перпендикулярно к их поверхности. При возникновении градиента концентрации солей возникает обратный процесс – диффузионный перенос литиевых солей, приводящий к выравниванию их концентрации в электролите, размещенном в межэлектродном пространстве ячейки. Эти два процесса (миграция ионов во внешнем электрическом поле и диффузия, возникающая из-за градиентов концентрации) являются разнонаправленными, поэтому через некоторое время возникает стационарное состояние, при котором профиль концентрации электролитной соли, возникающий в результате наложения обоих факторов, становится стабильным во времени.

В начальный момент поляризации ячейки ($t = 0$) электрический ток обеспечивается перемещением как анионов, так и катионов литиевых солей, и величина начального тока определяется электропроводностью электролитного раствора и значением напряжения, приложенного к электрохимической ячейке. Поскольку в электрохимических реакциях участвуют только катионы лития, с увеличением времени поляризации ячейки все большая доля электрического тока переносится катионами лития, и после достижения ста-

ционарного состояния электрический ток через ячейку переносится только катионами лития. Так как количество активных носителей заряда с увеличением времени поляризации уменьшается, то уменьшается и величина тока, протекающего через ячейку. При достижении стационарного состояния величина тока перестает изменяться. Если бы величина тока, протекающего через электрохимическую ячейку, была бы обусловлена только сопротивлением электролита, то число переноса катиона лития могло бы быть вычислено как отношение стационарного тока к начальному:

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_S}{I_0}, \quad (1)$$

где t_{Li^+} – число переноса по катионам лития; I_S – стационарное значение тока, А; I_0 – начальное значение тока, А.

Однако величина тока, протекающего через литий-литиевую ячейку, определяется не только сопротивлением электролита, но и сопротивлением поверхностных пленок на литиевых электродах, получивших название «твердый межфазный электролит» (Solid Electrolyte Interphase – SEI) [4].

Для учета вклада сопротивлений литиевых электродов в общую электропроводность электрохимических ячеек J. Evans с соавт. предложили измерять импеданс ячеек до поляризации и после установления стационарного состояния ячеек при их поляризации [5]. Измерение импеданса ячеек позволяет определить начальное сопротивление поверхностных пленок на литиевых электродах (R_{SEI}^0) и их сопротивление в установившемся режиме (R_{SEI}^∞). Поэтому при расчете чисел переноса катионов лития можно учитывать не только сопротивление электролита, но и сопротивление поверхностных пленок на литиевом электроде:

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I^\infty(V - R_{\text{SEI}}^0 I^0)}{I^{0*}(V - R_{\text{SEI}}^\infty I^\infty)}, \quad (2)$$

где V – экспериментальное значение напряжения поляризации, В; I^0 – начальное значение тока поляризации, А; I^∞ – конечное зна-

чение тока поляризации, A ; R_{SEI}^0 – сопротивление SEI, определяемое из годографа импеданса литий-литиевой ячейки перед процессом поляризации, Ом; R_{SEI}^∞ – сопротивление SEI, определяемое из годографа импеданса литий-литиевой ячейки в конце процесса поляризации, Ом.

Для получения надежных данных предложено поляризовать измерительную ячейку напряжением, не превышающем 10 мВ, поскольку предполагается, что минимальные возмущения не будут оказывать существенного влияния на состав и свойства электролитной системы. Но следует иметь в виду, что данное предположение справедливо для ячеек, в которых электроды находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга, и изменения состава электролита в приэлектродных слоях в процессе поляризации не окажут существенного влияния на состав и свойства всего электролитного раствора, находящегося в электрохимической ячейке.

Однако при определении чисел переноса в тонкослойных электрохимических ячейках, содержащих небольшое количество электролитного раствора, возможно изменение состава и транспортных свойств всего электролитного раствора, находящегося в измерительной ячейке. Поскольку числа переноса ионов зависят от формы существования солей в растворах, изменение концентрации растворов в процессе измерений будет оказывать влияние и на величины определяемых чисел переноса. Минимизация влияния нежелательных явлений может быть при измерениях чисел переноса при различных значениях поляризующего напряжения и экстраполяции рассчитанных величин на нулевое значение поляризующего напряжения.

Целью данной работы было усовершенствование метода определения чисел переноса катионов лития, предложенного К. Винсентом и П. Брюсом, для повышения его точности и исследование влияния концентрации электролитных растворов на значения чисел переноса катиона лития.

В качестве объектов исследований были выбраны растворы перхлората лития в сульфолане, поскольку сульфолан рассматривается как перспективный электролитный растворитель для энергоёмких накопителей электрической энергии [6].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Определение чисел переноса катиона лития проводили в двухэлектродных дисковых ячейках, изготовленных из нержавеющей стали (рис. 1).

Литиевые электроды были изготовлены из литиевой фольги толщиной 100 мкм (99.9%, China Energy Lithium Co., Ltd, Китай) и напесованы на полированные шайбы из нержавеющей стали AISI 430. Площадь электродов составляла 5 см². Между электродами помещали два слоя микропористого сепарационного материала Celgard® 3501 (Geldard, Китай) (толщина одного слоя 25 мкм, пористость 55%). Объем электролита во всех ячейках был одинаков и составлял 12 мкл/см². Электролитный раствор на поверхность литиевых электродов и сепараторов наносили с помощью микрошприца объемом 100 мкл марки М-100 (Germeon, Россия), точность дозирования 1 мкл). Для обеспечения воспроизводимых условий электрохимических экспериментов литиевые электроды поджимались друг к другу с помощью тарированных пружин. Давление прижима литиевых электродов было равным 1 кг/см².

Потенциостатическую поляризацию и съёмку импедансных спектров осуществляли с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х (Electrochemical Instruments, Россия). Спектры электрохимического импеданса снимали в диапазоне частот от 0.5 МГц до 100 МГц с амплитудой возмущений 5 мВ.

За сопротивление электролита принимали значение, отсекаемое на оси абсцисс высокочастотной частью дуги полуокружности годографа импеданса, а за сопротивление границы раздела твердого межфазного электролита (SEI) и литиевого электрода – длину

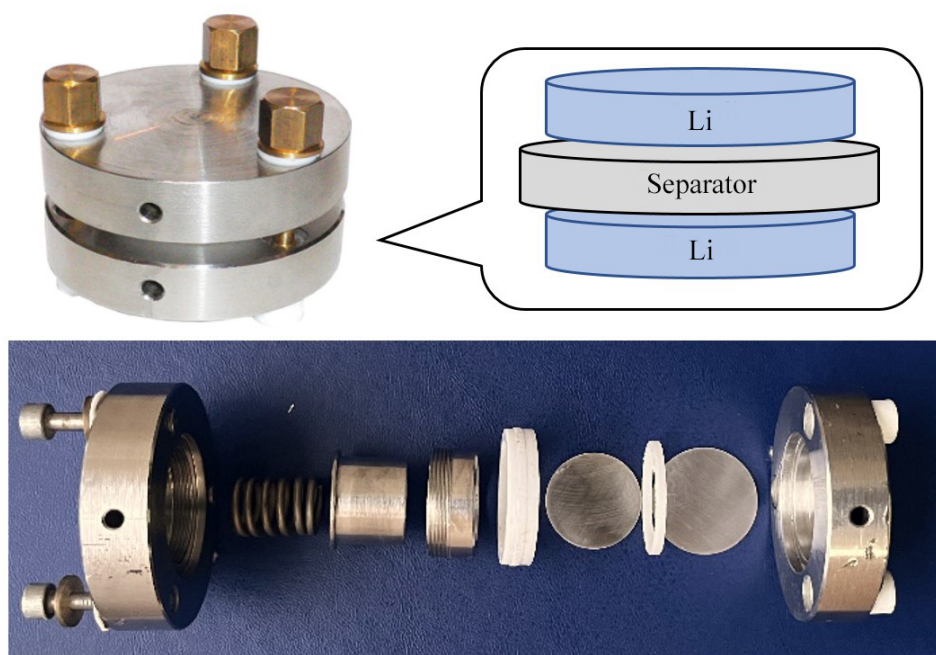


Рис. 1. Фотографии и схема электрохимической ячейки для определения чисел переноса катиона лития: Li | сепаратор, электролит, сепаратор | Li (цвет онлайн)

Fig. 1. The photos and the scheme of an electrochemical cell for determining the lithium cation transference numbers: Li | separator, electrolyte, separator | Li (color online)

хорды полуокружности на годографе импеданса литий-литиевой ячейки.

Числа переноса катиона лития определяли модифицированным методом Винцента – Брюсса аналогично описанному в работе [7]. Процесс определения чисел переноса сочетал измерения спектров электрохимического импеданса и регистрацию тока до достижения постоянных значений с противоположными знаками поляризующего напряжения. Основной причиной применения такой процедуры являлась возможная асимметрия измерительных ячеек из-за различий в свойствах литиевых электродов. Смена знака поляризующего напряжения позволяла повысить воспроизводимость получаемых значений чисел переноса. Числа переноса рассчитывали как средние значения, полученные при двух противоположных поляризациях.

Алгоритм процедуры измерения чисел переноса представлен в виде блок-схемы на рис. 2. Для выравнивания значений потенциалов литиевых электродов перед нача-

лом процедуры измерения ячейки замыкали накоротко. После выравнивания потенциалов литиевых электродов производили первое измерение спектра электрохимического импеданса. Из годографов полученных импедансов рассчитывали начальные сопротивления электролита (R_{El}) и поверхностной пленки на литиевом электроде (границы раздела твердого межфазного электролита с литиевым электродом (R_{SEI})). Затем выполняли повторное короткое замыкание ячейки для её уравнивания. Далее проводили первое хроноамперометрическое измерение – к ячейке прикладывали внешний потенциал и регистрировали изменение величины тока до достижения постоянного значения. После окончания поляризации вновь производили измерение импеданса. После измерения импеданса ячейку вновь накоротко замыкали. Затем производили такую же процедуру измерения чисел переноса, но с противоположной полярностью поляризующего потенциала. Для изучения влияния величины поляризующего потенциала

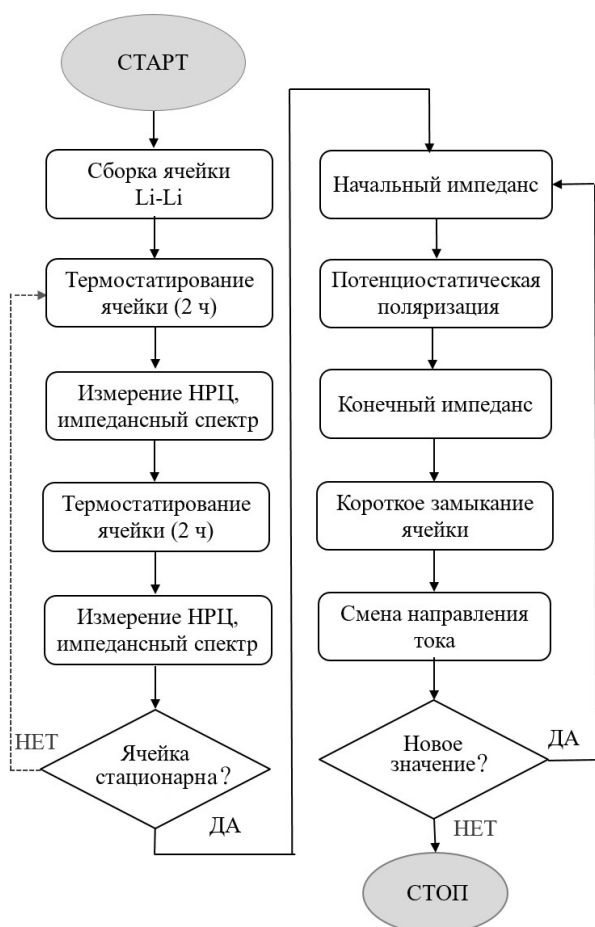


Рис. 2. Алгоритм процесса определения чисел переноса катиона лития

Fig. 2. Algorithm for determining the the lithium cation transference numbers

на значения чисел переноса процедуру их измерения проводили при разных значениях поляризующего потенциала. Диапазон напряжений составлял от 10 до 50 мВ. Значения чисел переноса катиона лития находили экстраполяцией на нулевое значение зависимости чисел переноса, полученных при различных значениях, от величины напряжения потенциостатической поляризации.

Начальное значение поляризующего тока определяли по формуле

$$I^0 = \frac{V}{R_{\text{общ}}}, \quad (3)$$

где I^0 – начальное значение тока поляризации, А; V – экспериментальное значение напряжения поляризации, В; $R_{\text{общ}}$ – общее сопротивление литий-литиевой ячейки, Ом.

Числа переноса рассчитывали по формуле (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Металлический литиевый электрод обладает высокой химической активностью и при контакте с электролитным раствором на его поверхности образуется слой твердого межфазного электролита (SEI). Скорость формирования SEI определяется составом электролитного раствора и свойствами его компонентов. Обычно время формирования слоя межфазного твердого электролита со стабильными свойствами составляет 10–20 часов. Также после сборки ячейки возможно и изменение сопротивления межэлектродного слоя электролита.

Поскольку на значения рассчитываемых чисел переноса катионов лития существенное влияние оказывает сопротивление литий-литиевых ячеек, для получения корректных результатов измерения необходимо проводить после стабилизации свойств литий-литиевых ячеек.

Как следует из полученных результатов, стабилизация свойств литий-литиевых ячеек происходит примерно через 15–20 часов после их сборки (рис. 3). Причем в процессе стабилизации характеристик ячейки происходит изменение как величины сопротивления электролита, так и сопротивления межфазной границы металлический литий – электролит.

В тонкослойных электрохимических литий-литиевых ячейках с электролитами на основе растворов перхлората лития в сульфолане при потенциостатической поляризации стабилизация значений тока происходит через 200–300 с (рис. 4, а). Сопротивление литий-литиевых ячеек в процессе поляризации практически не изменяется (рис. 4, б).

Исследования показали, что величина напряжения на ячейке, хотя и незначительно, но оказывает влияние на конечный результат определения чисел переноса катиона лития. В качестве примера на рис. 5

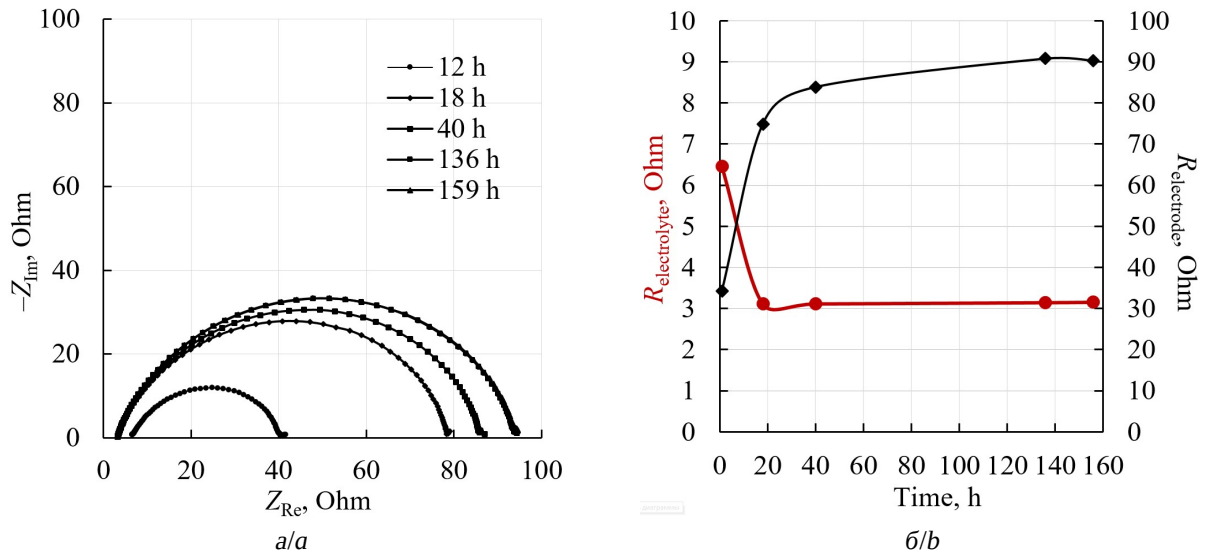


Рис. 3. Эволюция годографов спектров электрохимического импеданса (а), изменения сопротивлений электролитного раствора и литиевого электрода (б) в процессе термостатирования симметричной литий-литиевой ячейки при 30°C. Электролит – 1.5М раствор LiClO_4 в сульфолане. Время термостатирования ячейки указано в легенде рисунка (а)

Fig. 3. The evolution of hodographs of electrochemical impedance spectra (a), changes in the resistance of the electrolyte solution and the lithium electrode (b) during thermostating of a symmetrical lithium-lithium cell at 30°C. 1.5M solution of LiClO_4 in sulfolane is used as electrolyte. The cell thermostating time is indicated in the Figure legend (a)

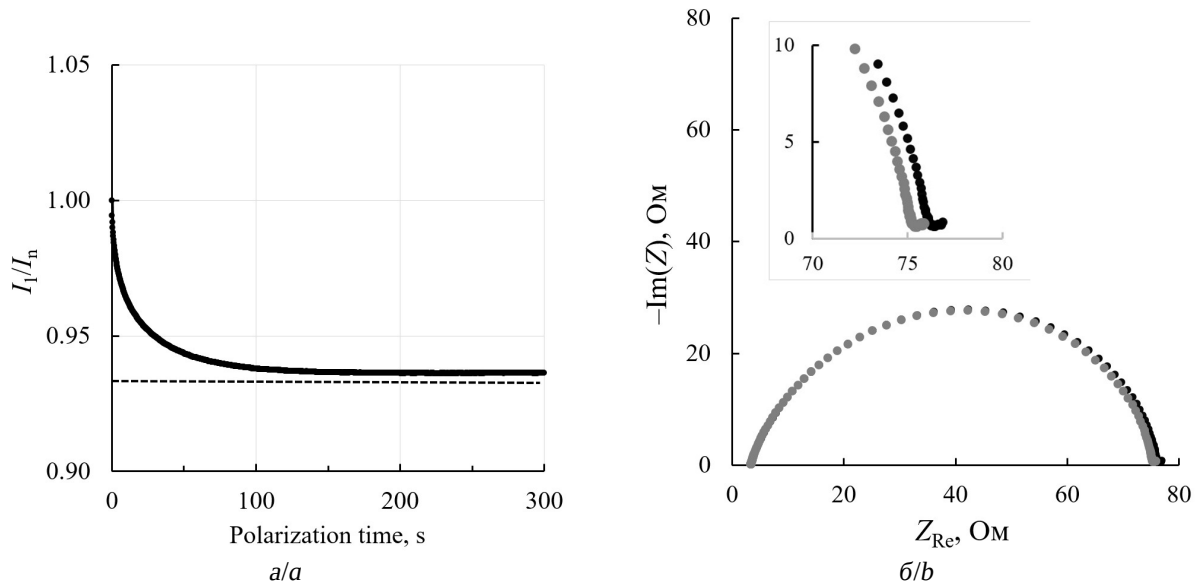


Рис. 4. Кривая спада тока (а) и годографы спектров электрохимического импеданса до (●) и после (●) потенциостатической поляризации литий-литиевой ячейки (б). Электролит – 1.5М раствор LiClO_4 в сульфолане

Fig. 4. The current decay curve (a) and hodographs of electrochemical impedance spectra before (●) and after (●) potentiostatic polarization of a lithium-lithium cell (b). 1.5M solution of LiClO_4 in sulfolane is used as electrolyte

представлены зависимости чисел переноса катиона лития от величины поляризующего напряжения для сульфолановых растворов

LiClO_4 с низкой (0.1M) и высокой (1.25M) концентрациями. Вне зависимости от концентрации сульфолановых растворов эти за-

висимости линейны, но с небольшим углом наклона. Это свидетельствует о различии свойств электролитной системы после установления стационарного состояния литий-литиевых ячеек в процессе их поляризации. Истинное значение числа переноса катиона лития определяли методом экстраполяции зависимости чисел переноса катиона лития на нулевое напряжение.

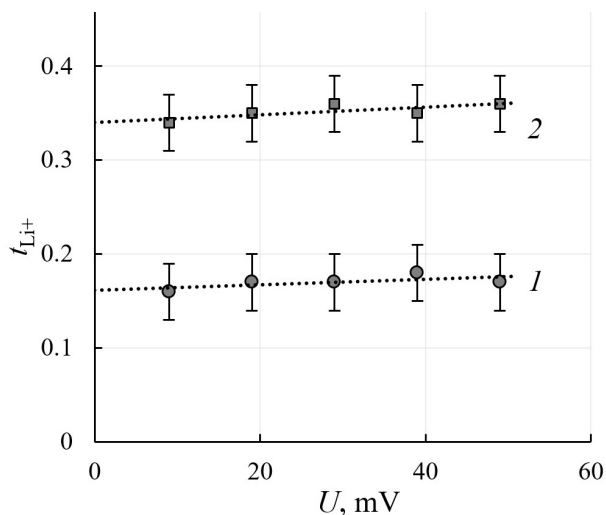


Рис. 5. Зависимости чисел переноса катиона лития t_{Li^+} от величины напряжения U потенциостатической поляризации ($t = 30^\circ C$): 1 – 0.1M раствор $LiClO_4$ в сульфолане 2 – 1.25M раствор $LiClO_4$ в сульфолане

Fig. 5. Dependence of lithium cation transference numbers t_{Li^+} on the voltage U of potentiostatic polarization ($t = 30^\circ C$): 1 – 0.1M solution of $LiClO_4$ in sulfolane, 2 – 1.25M solution of $LiClO_4$ in sulfolane

Числа переноса катиона лития с увеличением концентрации сульфоланового раствора перхлората лития линейно увеличиваются (рис. 6). Увеличение чисел переноса катиона лития с ростом концентрации растворов может быть следствием, с одной стороны, изменения механизма переноса катиона лития, а с другой стороны – изменения форм существования литиевых солей в растворах по мере увеличения их концентрации. В предельно разбавленных растворах перхлорат лития практически полностью диссоциирует, катион лития существует в виде сольватированной частицы и переносится вместе с сольватной оболочкой. По мере увеличения концентрации возрастает доля молекулярных форм перхлората лития

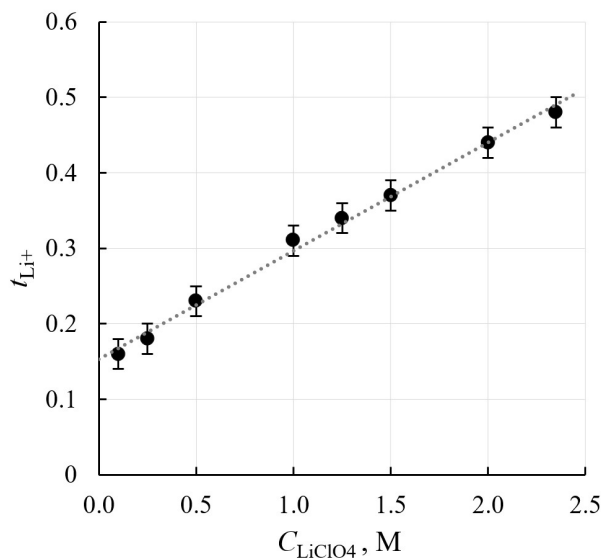


Рис. 6. Зависимость чисел переноса катиона лития от концентрации $LiClO_4$ в сульфолане ($t = 30^\circ C$)

Fig. 6. Dependence of lithium cation transference numbers on the concentration of $LiClO_4$ in sulfolane ($t = 30^\circ C$)

в растворах (сольвато-разделенных и контактных ионных пар) и более сложных заряженных частиц (ионных тройников различного состава). Изменение форм существования перхлората лития в сульфолановых растворах приводит к изменениям относительной подвижности заряженных частиц и механизмов ионного переноса. Определенные нами числа переноса катиона лития в сульфолановых растворах перхлората лития и характер их изменения с увеличением концентрации растворов хорошо согласуются с результатами других исследователей. Исследования свойств сольватных комплексов $[Li(SL)_2] \cdot N(SO_2CF_3)_2$ и $[Li(SL)_3] \cdot N(SO_2CF_3)_2$ [8], а также $LiN(SO_2F)_2 \cdot 3SL$ и $LiN(SO_2F)_2 \cdot 4SL$ [9] показали, что с ростом концентрации литиевой соли в электролитных растворах число переноса катиона лития увеличивается.

Сульфолановые растворы литиевых солей обладают умеренной электропроводностью [10]. Обычно максимальная электропроводность растворов литиевых солей в сульфолане и большинстве других апротонных диполярных растворителей достигается при концентрации растворов 0.8–1.1 М. Поэтому при разработке электролит-

ных систем для химических источников тока стремятся использовать растворы с концентрацией, соответствующей их максимальной удельной электропроводности. Однако, поскольку разрядное напряжение источников тока определяется разницей напряжения разомкнутой цепи и суммы сопротивлений катионного переноса и перенапряжений электродных процессов, которые также определяются катионной проводимостью, оптимальная концентрация литиевой соли должна определяться максимальной катионной проводимостью электролитной системы. В случае сульфоланового раствора перхлората лития оптимальная концентрация перхлората лития составляет 2М (рис. 7). Следует отметить, что высококонцентрированные растворы литиевых солей вызывают большой интерес как безопасные электролитные системы для энергоёмких литий-ионных аккумуляторов [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что величина поляризующего напряжения при потенциостатической поляризации литий-литиевых ячеек оказывает влияние на значения чисел переноса, определяемых методом потенциостатической поляризации с импедансным контролем изменений сопротивлений электродов [2, 3, 5]. Для повышения точности определения чисел катионного переноса целесообразно проводить измерения

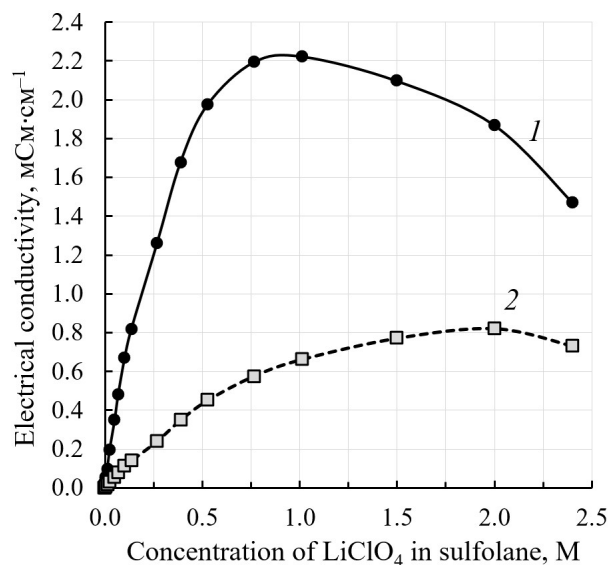


Рис. 7. Изотермы удельной (1) и катионной (2) электропроводности сульфолановых растворов LiClO₄ ($t = 30^\circ\text{C}$)

Fig. 7. The isotherms of specific (1) and cation (2) conductivity of sulfolane solutions of LiClO₄ ($t = 30^\circ\text{C}$)

при нескольких значениях поляризующего напряжения.

Установлено, что с ростом концентрации сульфоланового раствора перхлората лития числа переноса катиона лития линейно увеличиваются. Предположено, что увеличение чисел переноса катиона лития обусловлено изменением формы существования перхлората лития в сульфолановом растворе и механизма ионного переноса. Максимальная катионная проводимость достигается при концентрации сульфоланового раствора перхлората лития около 2М.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zugmann S., Gores H. J. Transference Numbers of Ions in Electrolytes // Encyclopedia of Applied Electrochemistry / eds. G. Kreysa, Ki. Ota, R. F. Savinell. New York, NY : Springer, 2014. P. 2086–2091. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5_501
2. Bruce P. G., Vincent C. A. Steady state current flow in solid binary electrolyte cells // J. Electroanal. Chem. 1987. Vol. 225, iss. 1–2. P. 1–17. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)80001-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)80001-3)
3. Bruce P. G., Evans J., Vincent C. A. Conductivity and transference number measurements on polymer electrolytes // Solid State Ionics. 1988.

- Vol. 28–30, part 2. P. 918–922. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90304-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90304-9)
4. Peled E., Menkin S. Review – SEI: Past, present and future // J. Electrochem. Soc. 2017. Vol. 164, № 7. P. A1703–A1719. <https://doi.org/10.1149/2.1441707jes>
5. Evans J., Vincent C. A., Bruce P. G. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes // Polymer. 1987. Vol. 28, iss. 13. P. 2324–2328. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90394-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90394-6)
6. Jia H., Xu Y., Zou L., Gao P., Zhang X., Taing B., Matthews B. E., Engelhard M. H., Bur-

ton S. D., Han K. S., Zhong L., Wang C., Xu W. Sulfone-based electrolytes for high energy density lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2022. Vol. 527. Article number 231171. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231171>

7. Pozyczka K., Marzantowicz M., Dygas J. R., Krok F. Ionic conductivity and lithium transference number of poly (ethylene oxide): LiTFSI system // *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 227. P. 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.172>

8. Shigenobu K., Dokko K., Watanabe M., Ueno K. Solvent effects on Li ion transference number and dynamic ion correlations in glyme- and sulfolane-based molten Li salt solvates // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022. Vol. 22. P. 15214–15221. <https://doi.org/10.1039/d0cp02181d>

9. Ugata Y., Chen Y., Sasagawa S., Ueno K., Watanabe M., Mita H., Shimura J., Nagamine M.,

Dokko K. Eutectic electrolytes composed of LiN(SO₂F)₂ and sulfones for Li-ion batteries // *J. Phys. Chem. C*. 2022. Vol. 126. P. 10024–10034. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02922>

10. Kolosnitsyn V. S., Sheina L. V., Mochalov S. E. Physicochemical and electrochemical properties of sulfolane solutions of lithium salts // *Russ. J. Electrochem.* 2008. Vol. 44. № 5. P. 575–578. <https://doi.org/10.1134/S102319350805011X>

11. Ren X., Chen S., Lee H., Mei D., Engelhard M. H., Burton S. D., Zhao W., Zheng J., Li Q., Ding M. S., Schroeder M., Alvarado J., Xu K., Meng Y. S., Liu J., Zhang J. G., Xu W. Localized high-concentration sulfone electrolytes for high-efficiency lithium-metal batteries // *Chem*. 2018. Vol. 4. P. 1877–1892. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.05.002>

REFERENCES

1. Zugmann S., Gores H. J. Transference Numbers of Ions in Electrolytes. In: Kreysa G., Ota Ki., Savinell R. F., eds. *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. New York, NY, Springer, 2014, pp. 2086–2091. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5_501

2. Bruce P. G., Vincent C. A. Steady state current flow in solid binary electrolyte cells. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, vol. 225, iss. 1–2, pp. 1–17. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(87\)80001-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)80001-3)

3. Bruce P. G., Evans J., Vincent C. A. Conductivity and transference number measurements on polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 1988, vol. 28–30, part 2, pp. 918–922. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90304-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90304-9)

4. Peled E., Menkin S. Review – SEI: Past, present and future. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 7, pp. A1703–A1719. <https://doi.org/10.1149/2.1441707jes>

5. Evans J., Vincent C. A., Bruce P. G. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes. *Polymer*, 1987, vol. 28, iss. 13, pp. 2324–2328. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90394-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90394-6)

6. Jia H., Xu Y., Zou L., Gao P., Zhang X., Taing B., Matthews B. E., Engelhard M. H., Burton S. D., Han K. S., Zhong L., Wang C., Xu W. Sulfone-based electrolytes for high energy density lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2022, vol. 527, article no. 231171. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231171>

7. Pozyczka K., Marzantowicz M., Dygas J. R., Krok F. Ionic conductivity and lithium transference number of poly (ethylene oxide): LiTFSI system. *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 227, pp. 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.172>

8. Shigenobu K., Dokko K., Watanabe M., Ueno K. Solvent effects on Li ion transference number and dynamic ion correlations in glyme- and sulfolane-based molten Li salt solvates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, vol. 22, pp. 15214–15221. <https://doi.org/10.1039/d0cp02181d>

9. Ugata Y., Chen Y., Sasagawa S., Ueno K., Watanabe M., Mita H., Shimura J., Nagamine M., Dokko K. Eutectic electrolytes composed of LiN(SO₂F)₂ and sulfones for Li-ion batteries. *J. Phys. Chem. C*, 2022, vol. 126, pp. 10024–10034. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02922>

10. Kolosnitsyn V. S., Sheina L. V., Mochalov S. E. Physicochemical and electrochemical properties of sulfolane solutions of lithium salts. *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, no. 5, pp. 575–578. <https://doi.org/10.1134/S102319350805011X>

11. Ren X., Chen S., Lee H., Mei D., Engelhard M. H., Burton S. D., Zhao W., Zheng J., Li Q., Ding M. S., Schroeder M., Alvarado J., Xu K., Meng Y. S., Liu J., Zhang J. G., Xu W. Localized high-concentration sulfone electrolytes for high-efficiency lithium-metal batteries. *Chem*, 2018, vol. 4, pp. 1877–1892. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.05.002>