

УДК 544.643-621.357

*Р.Д. Апостолова, О.М. Шембель***КОРОЗИЙНІ ПРОЦЕСИ В АКУМУЛЯТОРНИХ СИСТЕМАХ З НЕВОДНИМИ ЕЛЕКТРОЛІТАМИ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна**

У статті наведено деякі нові результати дослідження корозійних процесів в літєвих акумуляторних системах з неводними електролітами. Розглядаються електрохімічна корозія позитивного і негативного електродів, корозія конструкційних матеріалів, а також електрохімічне і хімічне розкладання неводного електроліту, що відбувається паралельно з основним електрохімічним процесом. Основну увагу приділено значенню корозійних процесів на струмознімачах джерел струму. Окремо охарактеризовані процеси корозії на алюмінієвому струмознімачі і струмознімачі з нержавіючої сталі для позитивних електродів літєвих батарей. Підкреслюється важлива значення корозії в процесах деградації літєвої батареї. Наведено окремі випадки корозії в позитивних електродах і літєвому електроді. Надано значну увагу контактній корозії в літєвих акумуляторах з акцентом на необхідність подальшого розвитку досліджень протидії їй. Розглянуто запропоновані механізми корозії.

**Ключові слова:** літєві батареї, корозія, електроди, струмознімач, контактна корозія, механізм, розкладання електроліту.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2021-138-5-3-20***Вступ***

Корозія матеріалів у водному середовищі широко і глибоко досліджена [1–4], тоді як у неводному середовищі їй приділялося значно менш уваги. Поряд із загальними закономірностями корозійних процесів у неводному і водному середовищах існують специфічні особливості корозійних процесів, властиві тільки тим, що відбуваються у неводному середовищі. Корозія в акумуляторній системі визначається як хімічна або електрохімічна реакція між матеріалом і навколишнім середовищем, що призводить до погіршення властивостей матеріалу [5]. Корозія спостерігається, коли матеріали піддаються впливу навколишнього середовища з високою окислювально-відновною здатністю [6]. Електрохімічні системи, які включають високоокислювальні і відновні редокс-пари в концентрованому іонному оточенні, піддаються корозії різного ступеню [7,8].

Літій-іонний акумулятор (ЛІА) і літєвий акумулятор (ЛА) є системами, в яких потенціали електродів часто виходять за межі стабільності електроліту [9,10]. В результаті, на відміну від термодинамічно стабільної системи, корозія

може легко відбуватися у таких системах. Усі складові елементи системи є схильними до корозії: активні матеріали позитивного і негативного електродів, а також конструкційні матеріали, зокрема, струмознімачі (колектори).

У роботі [11] розглядаються кілька металів, які зазвичай використовують як струмознімачі позитивних і негативних електродів для літєвих акумуляторних систем. Колектори струму повинні бути хімічно стабільними у контакті з компонентами джерела струму в межах вікна електрохімічної стійкості. Різні електрохімічні методи використовують для дослідження корозії матеріалів струмознімачів. На практиці тривала корозія струмознімачів приводить до поступового збільшення внутрішнього опору джерела струму і поступового зменшення його ємності. Корозія струмознімача може викликати коротке замкнення джерела струму, що впливає на його безпеку. Таким чином, формування компактної, захисної пасивної плівки на металевій поверхні струмознімача дуже важливе для забезпечення ефективної роботи і безпеки акумулятора. Різні типи захисних плівок утворюються залежно від природи струмознімача, активного

матеріалу, солей, розчинників і добавок до електроліту. Розчинність цих поверхневих шарів в електроліті є визначальним фактором загальної стабільності струмозмінача. В огляді [11] охарактеризовано електрохімічну поведінку і процеси формування захисної плівки на різних металевих струмозміначах у типових електролітах, що містять іони літію.

У літєвому акумуляторі на боці позитивного електрода з алюмінієвим струмозміначем розчинення алюмінію та утворення поверхневої плівки (SEI) пов'язані із корозією. До одного з двох процесів, який призводить до розчинення алюмінію, відноситься анодне розчинення. Такий процес здійснюється, якщо прикладені зовнішні струм/напруга при анодній поляризації (зрушення потенціалу у «позитивному» напрямку) позитивного електрода, що приводить до збільшення потенціалу алюмінію за межі його потенціалу окиснення. Викликає сумнів, чи слід називати простий процес анодного окиснення корозією [12]. Іншою причиною, що веде до хімічного розчинення алюмінію, є недостатній захисний шар на його поверхні. Алюміній зі стандартним окислювально-відновним потенціалом ( $-1,68$  В) щодо стандартного водневого електрода ( $H^+/H_2/Pt$ ) може хімічно реагувати з навколишнім середовищем і бути окисненим, що призводить до його розчинення і утворення пітінгу без необхідності накладення зовнішнього струму/напруги.

Формування поверхневих плівок на позитивному і негативному електродах в ЛІА і ЛА розглядають як явище корозії.

На матеріалах позитивного електрода в літєвому джерелі струму під впливом зовнішнього струму/напруги відбувається окиснення компонентів електроліту з утворенням  $Li^+$ -проникного поверхневого покриття SEI [13,14]. Подібні процеси відомі для матеріалів негативного електрода (графіт), де відбувається утворення  $Li^+$ -провідного поверхневого шару (SEI) з електронною ізоляцією. У той час, як SEI на графіті в ЛІА утворюється при подачі зовнішнього струму/напруги, для ЛА з літєвим негативним електродом такі поверхневі шари утворюються спонтанно і викликані дуже низьким стандартним окислювально-відновним потенціалом літію ( $-3,04$  В щодо  $H^+/H_2/Pt$ -електрода). У випадку літєвого електрода формування SEI супроводжується відновленням компонентів електроліту і окисненням літію [15].

Розчиненню алюмінієвого струмового колектору, формуванню плівок SEI присвячено

чимало досліджень, тоді як погіршення процесів перетворення в ЛІА і ЛА, пов'язане з корозією, не привертало пильну увагу дослідників акумуляторів.

#### **Корозійні процеси літєвого електрода**

Нещодавно Лін із співробітниками звернулися до дослідження корозійних властивостей електрохімічно сформованих  $Li$ -осадів на мідній основі [16]. Вони показали, що відмінність в кінетиці відновлення електроліту на контактуючих металах ( $Li-Cu$ ) призводить до деградації літєвих осадів на металевій основі. Корозія визначається тут як електрохімічна реакція, яка включає гальванічну пару з двох металів і електроліт, що призводить до прискореного окиснення металу з більш низьким стандартним потенціалом в представленій гальванічній парі [17]. В ЛА така корозія відбувається на межі  $Cu$ -колектор/ $Li$  особливо інтенсивно, коли застосовуються тонкі літєві електроди. Мідь не утворює інтерметалевих фаз з літєм в типових умовах акумуляторної батареї, контактна корозія призводить до окиснення (розчинення) літію і відновлення електроліту з утворенням продуктів розкладання електроліту на поверхні міді. Контактна корозія може в кінцевому підсумку призвести до втрати контакту між двома контактуючими металами. Розробка життєздатного металевого літєвого аноду є необхідною умовою для літєвих батарей нового покоління. Проте, низький окислювально-відновний потенціал металевого літію робить його схильним до корозії, що має бути ретельно вивчено з метою використання в пристроях для практичного ефективного накопичення енергії.

В роботі [16] повідомляється про механізм, відповідно до якого літій може кородувати на поверхні міді. У прокородованому літію спостерігаються порожнечі. Хоча давно існує думка, що корозія літію в електролітах включає в себе пряму передачу заряду через поверхню розділу літій-електроліт, виявлено, що корозія визначається гальванічним процесом між літєм і мідної основою. Помічені спостереження підтверджуються детальним аналізом плівок, сформованих на міді і літію, де відмінності в кінетиці відновлення електроліту на двох поверхнях можуть пояснити швидкий гальванічний процес. Цей шлях значною мірою ігнорується попередніми дослідженнями корозії в літєвій батареї.

Контактну корозію літєвого електрода досліджували в роботі [18]. Зазвичай літєві ультратонкі електроди (пластина  $<50$  мкм) і порувати

електроди з літійового порошку ( $\text{Li}_p$ ) готують на мідній підкладці. При цьому утворюється ділянка контакту метал–метал. Комбінація з цих двох металів в присутності електроліту, однак, може викликати контактну корозію. Порушатість  $\text{Li}_p$ -електродів приводить до підвищеної контактної поверхні міді з електролітом. Як наслідок, через тиждень контакту проявляється самодовільне розчинення літію поблизу його сполуки з міддю і утворення порожот на частинках порошку літію в  $\text{Li}_p$ -електроді. Цей процес корозії впливає на ємність  $\text{Li}_p$ -електродів і збільшує перенапруження процесу електророзчинення літію. Поява корозії на межі  $\text{Cu}/\text{Li}_p$  викликає сумнів з приводу практичності мультиметалічних компонентних систем для анодів літійових батарей (ЛБ). У даний час бурхливий розвиток поновлюваних джерел енергії, портативної електроніки і електромобілів вимагає електрохімічних пристроїв накопичення енергії з більш високою щільністю енергії, ніж існуючі ЛІА. Батареї на основі літію (ЛА) мають в десять разів більшу теоретичну ємність, ніж батареї на основі графіту. Однак металевий літій дуже чутливий до корозії через його низький окислювально-відновний потенціал [19–21], який є одним з домінуючих чинників, що визначають стабільність літію при циклуванні. Надалі необхідно систематичне розуміння розвитку процесу корозії після початкового утворення плівки SEI.

Результати [16] прояснюють механізм деградації літійових електродів і проливають світло на їх довготривалу стабільність при збереженні і в неідеальних умовах експлуатації. Корозія літію пов'язана з гальванічним процесом, в якому літій і більш благородна мідь служать негативним і позитивним електродами, відповідно. Механізм контактної корозії з'ясований за допомогою структурного та композиційного аналізів поверхневих плівок на міді і літію.

Мідний струмовий колектор є важливим компонентом літій-іонних акумуляторів, і його стабільність в електроліті впливає на перетворення ЛІА. Розкладання солі  $\text{LiPF}_6$  в традиційному електроліті ЛІА приводить до утворення  $\text{PF}_6$ , що генерує  $\text{HF}$  в реакції з домішкою води. У статті [22] адсорбція і дисоціація  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  і  $\text{PF}_5$  на поверхні  $\text{Cu}$  (111) вивчені із застосуванням теорії функціональної щільності. Стабільна конфігурація  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{PF}_5$ , адсорбованих на  $\text{Cu}$  (111), і геометричні параметри ад-молекул були підтверджені після структурної оптимізації. Показано, що  $\text{PF}_5$  може сприяти дисоціації  $\text{HF}$  і фізичній адсорбції  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхні розділу

електроліту з  $\text{Cu}$  (111). Молекули  $\text{CuF}_2$  ідентифікували, визначаючи довжину зв'язку і кути зв'язків продуктів реакції. Енергетичні бар'єри дисоціації  $\text{HF}$  на чистій поверхні  $\text{Cu}$  (111) і з адсорбованим  $\text{O}$ -атомом показали, що адсорбовані  $\text{O}$ -атоми можуть сприяти значно дисоціації  $\text{HF}$ .

Струмовий колектор, деградує в ЛІА, впливає на ємність, кулонівську ефективність і термін служби ЛІА. Тому важливо розвивати на струмовому колекторі захисні антикорозійні покриття. В роботі [23] поліпірол-покриття, доповане оцтовою кислотою, електроосаджено, використовуючи техніку циклічної вольтамперометрії для посилення корозійного опору мідного струмового колектора. Електрохімічна деградація покритого поліпіролом мідного струмового колектора досліджена із застосуванням електродної імпедансної спектроскопії при кімнатній температурі в органічному електроліті літій-іонних батарей. Через 500 годин після занурення міді з поліпіроловим покриттям в електроліт, її опір перенесенню заряду підвищився приблизно в 7 разів відносно опору чистої міді, вказуючи на поліпшення корозійного опору мідного струмового колектора.

Розуміння природи електрохімічних реакцій на межі електрод–електроліт має вирішальне значення для продовження терміну служби літій-іонних батарей. У дослідженні [24] розробили метод інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетворенням (FTIR) *in situ*, який надав безпрецедентну інформацію про окиснення алкіл карбонатних розчинників шляхом дегідрування на поверхні  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  (NMC)-електрода. У той час як етиленкарбонат був стабільний на  $\text{Pt}$  до 4,8 В відносно  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , унікальні докази дегідрування етиленкарбонату на  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$  (NMC811) при 3,8 В (щодо  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) виявлені при вимірах FTIR. Ці результати підтверджуються результатами теоретичних досліджень з застосуванням теорії функціональної щільності. На поверхні NMC811 були виявлені частинки, які включають дегідрований етиленкарбонат (ЕК), закріплений на оксидах, вініленкарбонат і висушені олігомери. Аналогічне дегідрування на NMC811 було відзначено в електролітах на основі етилметилкарбонату (ЕМК) і LP57 (1 М  $\text{LiPF}_6$  в 3:7 ЕК/ЕМК). Навпаки, не було виявлено дегідрування для NMC111 або поверхнево-модифікованого NMC покриттями  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Крім того, хоча дегідрування розчинників спостерігалось в 1 М електролітах з різними аніонами, воно не спостерігалось на NMC811 в

концентрованому електроліті (ЕК/ЕМК з 3,1 М LiPF<sub>6</sub>). Це вказує на те, що координація літію може пригнічувати дегідратування. Дегідратування карбонатів на NMC811 зі збільшенням напруги супроводжується швидким зростанням міжфазного імпедансу в той час, як комбінації електрод-електроліт без дегідратування не показали значного зростання імпедансу. Отже, мінімізація дегідратування карбонату на поверхні NMC шляхом настройки реакційної здатності електрода і електроліту має вирішальне значення для розробки високо енергоємних літій-іонних батарей з тривалим терміном служби.

З урахуванням вище викладеного запропоновано механізм, який керує контактною корозією на літію. Через швидке формування товстого неорганічного шару SEI на поверхні літію, електронне тунелювання і дифузія розчинника/аніону через шар SEI може припинитися, запобігаючи подальшій корозії [25,26]. Однак розкладання електроліту на міді відбувається досить повільно, мало сприяючи утворенню компактної пасиваційної плівки, що припускає безперервну передачу маси/заряду через міжфазний простір. З огляду на повільне відновлення на міді, продукти відновлення з більшою ймовірністю залишаються при більш високих ступенях окиснення. Замість того, щоб осідати як частина плівки, ці органічні продукти схильні розчинятися в електроліті. Це приводить до порування природи плівки із зниженим опором корозії.

Контактна корозія утворює додаткові проблеми літійового електрода, і ретельне оцінювання стабільності електрода в часі необхідна в майбутніх дослідженнях. Здатність підкладки для літію піддаватися впливу електроліту під час роботи батареї повинна бути зведена до мінімуму. Крім того, ефект контактної корозії слід враховувати при розробці нової архітектури електродів з великими провідними поверхнями.

Кілька стратегій може бути використано для пригнічення контактної корозії. По-перше, необхідна пасивація струмознімача для низької проникності електроліту, що стало інтенсивно досліджуваною темою гомогенного осадження літію [27–29]. По-друге, необхідно осадження щільного компактного літію для ізоляції підкладки від електроліту, щоб заблокувати шлях контактної корозії. По-третє, розвиток повністю твердо-тілової батареї може допомогти стабілізації міжфазної межі щоб уникнути надмірних побічних реакцій.

Структуровані тверді електроліти демонс-

тують великі перспективи для літійових металевих батарей завдяки високій провідності іонів літію, хорошим механічним та електрохімічним властивостям. Однак жорсткий міжфазний контакт між електролітом та електродом стримує їх практичне застосування. У дослідженні [30] запропоновано стратегію для покращення змочування літію на межі з Li<sub>6,28</sub>Al<sub>0,24</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (LLZA) графітом (G) або ніобатом літію [LiNbO<sub>3</sub> (LNbO)] як буферним шаром. Виявлено значне зменшення опору інтерфейсу металевий літій (Li)–LLZA з 1078 Ом см<sup>2</sup> до 91 Ом см<sup>2</sup> та 58 Ом см<sup>2</sup> шляхом застосування тонкого буферного шару LiNbO<sub>3</sub>/графіт, відповідно. Як доказ концепції продемонстровано стабільну циклічну ефективність напівтвердої батареї з модифікованою поверхнею LLZA (G-LLZA) у вигляді твердого електроліту, металевим літієм як негативний електрод та LiNi<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub> (NMC) як позитивний електрод з початковою розрядною здатністю 162 мА·г/г (50 мкА см<sup>-2</sup>) та 149 мА·г/г (1 мкА см<sup>-2</sup>) при кімнатній температурі (25°C).

У дослідженнях тонкошарових електрохімічних отриманих електродах для літійових акумуляторів автори даного огляду неодноразово спостерігали прояви контактної корозії. Йдеться про тонкошарові оксиди ванадію V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> і диоксид марганцю MnO<sub>2</sub>, одержаних на підкладці з нержавіючої сталі 12X18H9T (стандарт AISI 304). Ці оксидні матеріали мають високий потенціал, понад 3,7 В відносно Li<sup>+</sup>/Li-електрода в апротонному Li<sup>+</sup>-вмісному середовищі. Стационарний потенціал електрода з нержавіючої сталі може бути рівним 3,0–3,3 В щодо Li<sup>+</sup>/Li-електрода. Після тривалого перебування електрода V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AISI 304 з активною масою менше 0,3–0,4 мг/см<sup>2</sup> в літій-алкілкарбонатному електроліті без струму його вихідний потенціал знижується до значень, близьких до 3,4 В відносно Li<sup>+</sup>/Li-електрода. Це призводить до втрати розрядної ємності в редокс-реакції з літієм, оскільки на розрядній кривій V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Li є ділянка фазового переходу в пентаоксиді ванадію при потенціалі під струмом поблизу 3,4 В [31], яка втрачається при збереженні тонкошарового електрода V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AISI 304 внаслідок контактної корозії, що призводить до зниження потенціалу без струму до 3,4 В і нижче.

#### **Корозійні процеси позитивного електрода в ЛА**

Найбільш докладно досліджено корозійні процеси в традиційних позитивних електродах на основі зі струмовими колекторами з нержавіючої сталі і алюмінію.

Корозійну стійкість нержавіючої сталі AISI

304, титану, нікелю та алюмінію вивчали, використовуючи методи занурення зразків у електроліт без струму і при анодній поляризації в електролітах тетраетил-тетрафторборатів амонію у трьох розчинниках [32]. Випробування зануренням зразка в електроліт показує, що швидкість хімічної корозії в електроліті на основі розчинника пропіленкарбонат нижче, ніж в електролітах на основі розчинників ацетонітрил або  $\gamma$ -бутіролактон. На поверхні сталі AISI 304 утворюються не визначені продукти корозії після витримування зразків в електроліті. В анодних поляризаційних випробуваннях показано підвищення густини корозійного струму при більш високій концентрації електроліту-носія. Висока температура збільшує густину струму в активній області і зменшує діапазон потенціалів в пасивній ділянці. Сталь AISI 304 показує найвищий потенціал корозії, в той час як Al показує найнижчий потенціал і найвищу густину корозійного струму в досліджених умовах. На підставі здійснених корозійних випробувань корозійна стійкість металевих підкладок в досліджених органічних розчинниках зменшується в ряду: AISI 304–Ti–Ni–Al.

Розроблено гнучкий електрод надвисокої ємності, виготовлений з композиції пентаоксид ванадію/графен (з питомою ємністю 396 мА·г/г), що підтримується на паперових колекторах струму [33]. Пентаоксид ванадію, модифікований графеном з надвисокою місткістю, виготовляється шляхом включення листів графену (2 мас.%) в нановідходи пентоксида ванадію для поліпшення питомої ємності, терміну служби та швидкості. Потім цей активний матеріал поєднують із паперовими колекторами струму [вуглецева нанотрубка (УНТ)–папір з мікрОВОлокна] для забезпечення гнучких електродів. Гнучкий струмоприймач був виготовлений шляхом нанесення одностінних УНТ на мікрОВОлокна із дерева через пошаровий процес самозбірки. Масове навантаження УНТ-виготовлених струмоприймачів обмежується величиною 10,1 мкг/см<sup>2</sup>. Розроблені електроди можуть бути використані для побудови гнучких елементів батареї, забезпечуючи пристрій для накопичення великої ємності/енергії та акумулятора для гнучких електронних пристроїв.

Анодну поведінку аустенітної нержавіючої сталі AISI 304 як струмознімача позитивного електрода в літій-іонній батареї/конденсаторі досліджено в розчинах органічних електролітів на основі змішаного алкілкарбонатного розчинника з різними солями літію [34]. Стабільні па-

сивуючі характеристики визначено для нержавіючої сталі в розчині LiPF<sub>6</sub>, але точкова корозія або активне розчинення сталі спостерігаються в розчинах, які містять аніони BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, (TFSA)<sup>-</sup> і ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Масові співвідношення розчинених частинок металів в розчинах Li-TFSA (літій-трифторсульфанілімід), LiClO<sub>4</sub> еквівалентні співвідношенням маси складу сплаву, що свідчить про те, що при анодній поляризації в цих розчинах електроліту не відбувається переважне розчинення одного з компонентів сталі. Компонент HF, утворений в результаті розкладання PF<sub>6</sub><sup>-</sup> домішкою H<sub>2</sub>O, діє як джерело F<sup>-</sup> для формування поверхневого фторидного шару, що сприяє анодній стабільності сталі SUS 304 у розчині LiPF<sub>6</sub>.

При дотриманні стандартного промислового процесу нанесення покриття, механічно стабільний електрод навряд чи може перевищувати активне масове навантаження близько 30 мг·см<sup>-2</sup>, що відповідає номінальній площі ємності близько 6 мА·г/см<sup>-2</sup>. Розроблений простий виробничий процес, заснований на техніці фільтрації, дозволяє конструювати електроди LIB з номінальною місткістю до 20 мА·г/см<sup>-2</sup> [35]. Прокідний і зубчастий збірник струму дозволяє одночасно проводити фільтрацію та механічне блокування шару електрода. Комірки, зібрані з такими надтовстими фільтрованими електродами, демонструють дуже багатообіцяючі характеристики, тим самим сприяючи проектуванню високоенергетичних та недорогих LIB та NaB за допомогою швидкого процесу виготовлення.

Пасиваційну поведінку нержавіючої сталі AISI 304 в неводному розчині алкілкарбонатів ЕК, діметілкарбонат (ДМК), що містить 1 М LiPF<sub>6</sub>, вивчали з використанням електрохімічної поляризації, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) і мас-спектроскопії (ToF-SIMS) [36]. Катодна поляризація до 0 В щодо Li<sup>+</sup>/Li-електрода призводить до неповного відновлення утвореної на повітрі оксидної плівки на нержавіючій сталі, що підтверджується даними XPS. Для повного видалення плівки, яка утворилася на повітрі, поверхню нержавіючої сталі оновлювали механічною зачисткою в умовах анодної поляризації. При потенціалі 3,0 В відносно Li<sup>+</sup>/Li-електрода, коли з'являється анодний пік струму, тільки нечіткий шар розпізнається на нещодавно оновленій поверхні сталі, згідно з аналізом ToF-SIMS. Вище 4 В відносно Li<sup>+</sup>/Li-електрода утворюються пасивні плівки, що складаються з оксидів і фторидів заліза і хрому. Походження оксиду зобов'язане домішці

води, що міститься в неводному розчині алкіл карбонатів, а також фторидам, що утворюються в результаті розкладання солі  $\text{LiPF}_6$ , особливо при високому потенціалі. Одержано пасивні плівки стабільні у неводному розчині алкілкарбонатів, що містить сіль  $\text{LiPF}_6$ .

У наших дослідженнях електрохімічно отриманих тонкошарових NiS-електродів, перспективних для ЛА, в літій-перхлоратних електролітах з розчинником 1,3-діоксолан встановлена причина падіння розрядної ємності NiS/Li акумулятора при циклюванні [37]. Зміни морфології поверхні NiS-електрода після 14-кратного циклювання проявляються в формуванні виявленої поверхневої плівки на електроді. Адезія і когезія частинок NiS послаблюються. Надалі в циклюванні настає період, коли ефект плівки стає критичним. Активна складова втрачає механічну цілісність, відшаровується від основи. При аналізі FTIR-спектрів електродів виявлена задовільна стабільність спектральної ділянки, яка характеризує коливання зв'язків в NiS (в регіоні хвильових чисел навколо значення  $400 \text{ cm}^{-1}$ ). Після 14-кратного розряду NiS-електрода до 0,9 В в спектральній ділянці  $1200\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$  зростає інтенсивність смуг, віднесених до поверхневих домішок як результат електрохімічної взаємодії сульфиду нікелю з електролітом з утворенням поверхневої плівки, що перешкоджає ефективному проходженню електродного процесу. Метало-сульфіди на основі з нержавіючої та вуглецевої сталі у водному і неводному оточенні можуть бути ініціаторами корозійних процесів основи [38]. Оскільки окислювально-відновний потенціал основи з нержавіючої сталі, переважаючим компонентом якої є залізо, більш негативний ніж потенціал метало-сульфіду, в корозійній гальванічній парі метало-сульфід/залізо здійснюється анодне розчинення основи. В такому випадку корозійні ефекти основи можуть сприяти ослабленню адгезії метало-сульфіду до основи, призводячи до зниження розрядної ємності акумуляторної системи.

#### **Корозійні особливості струмоємних з різних матеріалів**

Автори даного огляду давно звернули увагу на контактну корозію в літєвих джерелах струму з електродними матеріалами  $\text{FeS}_2$  (пірит) [39–42] і  $\text{SO}_2$  [43–46], ще коли дослідження такого роду не вважалися актуальними для ЛІА і ЛА.

У джерелі струму Li- $\text{FeS}_2$  були досліджені процеси: (1) корозії в короткозамкненій парі активний матеріал ( $\text{FeS}_2$ )—матеріал струмового колектору з ряду Pb, Cd, Zn, Al, Ni, Ti, Cu, Pt,

графіт, сталь AISI 904 L [39,42]; (2) електрохімічне і хімічне розкладання неводного електроліту, що відбувається паралельно з основною електрохімічною реакцією в джерелі струму [41]. Залежно від природи активного матеріалу, складу електроліту, природи матеріалу струмового колектора ступінь відновлення, спрямованість корозійних процесів, їх швидкість і природа утворених продуктів може змінюватися [39,42]. Побічні процеси можуть здійснюватися на активному матеріалі і також на електропровідному наповнювачі і сполучному електрода. Вони повинні розглядатися для джерел струму з розрядною напругою поблизу 1,5 В, оскільки більшість електролітів в ЛА відновлюється в області, близької 1,5 В. В активну масу вводять найчастіше добавки (Zn, Cd і ін.) і важливо мати інформацію про їх вплив на активні процеси. Корозійні процеси досліджено нами в вихідному  $\text{FeS}_2$  (піриті) і відновленому до стабільного потенціалу 1,6–1,8 В у електроліті 1 М  $\text{LiBF}_4$ , пропіленкарбонат, діглім. Швидкість корозійних процесів відновленого  $\text{FeS}_2$  (піриту) вище, ніж вихідного. Встановлено, що найбільша поляризація спостерігається на алюмінію і, відповідно, найменший корозійний струм. Алюміній визнано кращим матеріалом для струмового колектора  $\text{FeS}_2$  в досліджених умовах. Потенціодинамічне дослідження різних металів в електролітах (ПК, діглім,  $\text{LiBF}_4$ ) і (ПК, ДМЕ,  $\text{LiClO}_4$ ) показало, що в серії  $\text{Al} < \text{Ni} < \text{Ta} < \text{Ti} < \text{скло-вуглець} < \text{Zn} < \text{Cu} < \text{Pd}$  корозійний струм зростає. Швидкість газовиділення на  $\text{FeS}_2$  (піриті) залежить від складу електроліту і може змінюватися від  $8 \cdot 10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{хв}$  в дослідженому ряду електролітів 1 М  $\text{LiBF}_4/\gamma$ -бутіролактон, 1,6 М  $\text{LiBF}_4$ /сульфолан, 1 М  $\text{LiBF}_4$ /діглім, 1 М  $\text{LiBF}_4$ /ПК, 1 М  $\text{LiBF}_4/\gamma$ -бутіролактон, тетрагідрофуран (1:1), 1 М  $\text{LiBF}_4$ /ПК, ДМЕ (1:1), 1 М  $\text{LiBF}_4$ /ПК, ДГ (1:1), 1 М  $\text{LiBF}_4$ /ПК, діоксолан (1:1), 1 М  $\text{LiClO}_4$ /ПК, ацетонітрил (АН) (1:1), 1 М  $\text{LiClO}_4$ /діметилсульфоксид, 1 М  $\text{LiClO}_4$ /ПК [42]. Під час електрохімічного відновлення  $\text{FeS}_2$  відбувається розкладання електролітів. Переваги щодо корозійної стійкості в дослідженому ряду електролітів має електроліт 1М  $\text{LiBF}_4$ /ПК, ДГ (1:1).

Провідні добавки графіт і сажа використовуються у складі поруватого  $\text{FeS}_2$ -електрода. Стаціонарні потенціали піриту і графіту з окислювальною в атмосфері повітря поверхнею близькі (3,7 і 3,6 В відносно  $\text{Li}^+/\text{Li}$ -електрода, відповідно), і величина корозійного струму мала. У частково розрядженому електроді частинки

вуглецевого наповнювача в парі з піритом стають катодами, і можливий на них процес газовиділення.

У дослідженні [43] випробувано ряд металів і матеріалів (Al, Zn, Pb, Cu, Sn, Al окисдований, Ni, Ti, нержавіюча сталь 18Н12Х9Т, Pt, графіт) для струмознімача з метою вибору найбільш корозійностійких матеріалів у джерелі струму  $\text{SO}_2/\text{Li}$  в електроліті складу ПК, АН (1:3), LiBr (1 М),  $\text{SO}_2$  (2,2 М). Величини стаціонарного потенціалу металів нижче стаціонарного потенціалу графіту, який використовували як матрицю деполяризатора  $\text{SO}_2$ . У корозійних парах метал–графіт в початковому стані можливі процеси окиснення на металі. Однак потенціал позитивного електрода в джерелі струму  $\text{SO}_2/\text{Li}$  змінюється при відновленні в інтервалі 3,14–2,00 В у процесі роботи ХДС внаслідок пасивації поверхні, викликаній утворенням дітіоніту літію. Про порівняльні швидкості електрохімічних процесів на різних металах свідчать потенціодинамічні криві в редокс-реакції з літієм. Величина піку струму при швидкості розгортки потенціалу 0,05 В/с досягає порядку  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> на всіх металах. Винятком є алюміній, на якому струм на 1,0–1,5 порядки нижче. Відомо, що на платині продукти відновлення  $\text{SO}_2$  в електроліті ПК, LiClO<sub>4</sub> (1 М),  $\text{SO}_2$  (2,2 М) окислюються в два етапи з максимумами струму при потенціалах відносно Li<sup>+</sup>/Li-електрода: 1) 3,14 В (окиснення  $\text{SO}_2^-$ ) і 2) 3,9 В (окиснення дітіоніт-іонів). В електроліті ПК, АН, LiBr (1 М),  $\text{SO}_2$  (2,2 М) пік струму поблизу 3,9 В відсутній на потенціодинамічних кривих всіх досліджених металів в зв'язку з електрохімічною нестійкістю броміду. Найменший пік струму відновлення в використаному електроліті з групи досліджуваних металів спостерігається на алюмінії. За характером процесів окиснення на металах останні можна розділити на дві групи. На металах першої групи (Ni, Ti, Cu, Pb, Zn, Sn) процеси окиснення йдуть зі швидкістю  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> і більше з тенденцією наростання від циклу до циклу. Пік струму окиснення при однаковій поляризації металів збільшується в ряду Ni<Ti<Cu<Zn<Pb<Sr. До другої групи металів можна віднести алюміній і тантал з максимальним струмом  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>. У дослідженнях корозійних пар ( $\text{SO}_2$ –метал) дані про найменшу швидкість процесів на алюмінії і танталі підтвердилися. Експериментальні результати дозволили однозначно вирішити питання про кращий корозійностійкий матеріал для струмознімача позитивного електрода елемента  $\text{SO}_2$ –Li з електролітом ПК, АН, (1:3), LiBr (1 М),

$\text{SO}_2$  (2,2 М) – це алюміній. Для вирішення проблеми струмознімача позитивного електрода у вторинному джерелі струму Li– $\text{SO}_2$  досліджено електрохімічну поведінку нікелю [44] і низки металів [45,46]. У дослідженнях електрохімічної поведінки нікелю в  $\text{SO}_2$ -вмісному неводному електроліті ПК, LiClO<sub>4</sub> (1 М),  $\text{SO}_2$  (2,2 М) показано, що швидкість електрохімічних перетворень на нікелю залежить від властивостей оксидних плівок, утворених на повітрі і при електрохімічному перетворенні електроліту. В інтервалі робочих потенціалів первинного ХДС Li– $\text{SO}_2$  (2,0–3,3 В) швидкість електрохімічних перетворень на нікелю становить не більше 0,1–0,5% від швидкості основного процесу джерела струму на вуглеграфітовому електроді. Це дає підставу вважати нікель придатним матеріалом для струмознімача позитивного електрода первинного ХДС Li– $\text{SO}_2$ . Дослідження процесів окиснення на нікелю в зазначеному неводному електроліті показало, що нікель непридатний для струмознімача позитивного електрода вторинного ХДС Li– $\text{SO}_2$ , оскільки при потенціалі 4,3 В, який досягається в циклі зарядження, відбувається розчинення металу за реакцією  $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$ .

У дослідженнях ряду металів для вибору з них найбільш корозійностійкого з метою використання у вторинному джерелі струму Li– $\text{SO}_2$  встановлено, що швидкість катодного відновлення  $\text{SO}_2$  наростає в ряду металів групи 1: Al<сталь AISI 304<Ti<Mo<Cu<Ta<Zn<Cd<Pb [45]. Величина струму в гальванічній парі (матриця деполяризатора  $\text{SO}_2$ –метал) зростає в порядку розташування металів Ni, Ti, Mo<Cu, Zn, Pb. Корозійний струм на металах цього ряду на порядок вище, ніж на матеріалах другої групи: алюміній, тантал і нержавіюча сталь. Відновлення  $\text{SO}_2$  на всіх досліджуваних металах відбувається зі швидкістю одного порядку, але практично не здійснюється на алюмінію. Розчинення металів першої групи при потенціалах заряду у вторинному ХДС Li– $\text{SO}_2$  виключає можливість використання цих металів як струмознімача позитивного електрода. У свою чергу, пасивація другої групи матеріалів Al, Ta, сталь AISI 304 в широкому інтервалі потенціалів дає право на практичне використання як струмознімача позитивного електрода вторинних ХДС Li– $\text{SO}_2$ . Таким чином, краще всього для струмознімача позитивного електрода зарекомендував себе алюміній як в катодних, так і в анодних процесах. Однак, беручи до уваги, що швидкість процесів відновлення на нержавіючій сталі AISI 304 в реальному ХДС Li– $\text{SO}_2$  може становити лише

0,07–0,10% від швидкості основного процесу, вона може також використовуватися для струмомознімача позитивного електрода. З метою вибору найбільш корозійностійкого матеріалу для вторинного джерела струму Li–SO<sub>2</sub> в перхлоратних електролітах на основі розчинників сульфолан, ацетонітрил досліджена електрохімічна активність ряду металів в електроліті, який містить SO<sub>2</sub> [46]. Встановлено, що метали, умовно віднесені до «нікелевої» групи (Ni, Ti, Ta, сталь 18Н12Х9Т), розчинюються в циклі заряду ХДС. Метали «алюмінієвої» групи (Al, сплав САВ, нержавіюча сталь) при поляризації в циклі заряду ХДС пасивуються. Алюміній і його сплави рекомендовані для струмомознімача позитивного електрода в акумуляторі Li–SO<sub>2</sub> з електролітом сульфолан, ацетонітрил (1:1), LiClO<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>.

Виявлено, що корозія алюмінієвого струмомознімача відіграє значну роль в саморозряді Li/Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [47]. Додаток HF або 30% LiPF<sub>6</sub> в розчин LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> літій-біс(трифторметан)-сульфоніліміду покращує пасивацію алюмінію. Поліпшення пасивації досягається також шляхом заміщення розчинників. Корозія алюмінію в LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/ЕК-електроліті набагато серйозніше явище, ніж в ефірних електролітах. Різниця в поведінці корозії Al може бути віднесена до діелектричної проникності різних розчинників. Відповідно до теорії корозії металів, для пригнічення точкової корозії металу вихідні продукти корозії повинні випадати в осад на поверхні металу і блокувати активну реакцію. Оскільки алкілкарбонатні розчинники такі, як ЕК, мають високу діелектричну сталу, то вихідні продукти корозії легко сольватуються і дифундують в об'єм електроліту з поверхні алюмінію. Як результат, репасивація поверхні алюмінію не відбувається, що призводить до точкової корозії. Тим часом, розчинники з низькою діелектричною сталою підтримують формування захисної плівки і перешкоджають корозії алюмінію. В електроліті 1 М LiTFSI/ЕК, тетрагідрофуран з різним вмістом ЕК система Li/LiCoO<sub>2</sub> забезпечує високу ємність без ЕК. Однак додавання ЕК викликає її сильне зниження.

Повідомлялося [48] про перспективність метилдіфторацетата (МФА) CHF<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub> як інгібітору Al-корозії в присутності солі LiTFSI в електроліті. Розчинник МФА має низьку діелектричну проникність і погано розчинює матеріали. МФА є фторованим розчинником і може утворювати пасивні плівки, що складаються з AlF<sub>3</sub> на поверхні Al. Потенціал корозії алюмінію в електроліті на основі МФА дорівнює 4,46 В

щодо Li<sup>+</sup>/Li, що на 0,7 В вище, ніж в електроліті LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/ЕК, ДМК (1:1 за об'ємом). Причому максимальний струм корозії помітно знижується при використанні розчинника МФА.

Корозійна стійкість нержавіючої сталі підвищується під впливом термічного оброблення в атмосфері азоту [49]. На її поверхні утворюються оксиди, нітриди або оксиди азоту, Al та Cr. Незначне анодне розчинення нержавіючої сталі відбувається у неводному розчині. На відміну від цього було виявлено, що азотована нержавіюча сталь майже не зазнавала анодного розчинення в інтервалі 1,5–5,4 В проти Li<sup>+</sup>/Li і має широке електрохімічне вікно для використання в позитивному електроді літій-іонної вторинної батареї 5 В-класу.

Запропонована нова модель багатофазного поля для вивчення складного процесу локалізованої корозії, що включає механо-електрохімічну взаємодію, анодне розчинення, утворення нерозчинних осадів і, як результат, пітінгову корозію [50]. На основі дослідження впливу концентрації Cl<sup>-</sup>, рН значення, механічного навантаження та електричного поля, автори розкривають автокаталітичний процес пітінгу, якому сприяє агресивне хімічне середовище, з визначенням, як може діяти зовнішнє електричне поле для зупинки корозії.

Електроліт є обов'язковим компонентом всіх електрохімічних пристроїв для зберігання і перетворення енергії. На жаль, прогрес стосовно поліпшення електролітів йде повільно через процеси розкладання солей і розчинників при низьких потенціалах, не кажучи вже про їхні складні взаємодії з електродними матеріалами. Загальні властивості об'ємних електролітів, таких як іонна провідність, в'язкість і стабільність, впливають на ефективність батареї. Проте, для конкретної електрохімічної системи, в якій катод, анод і електроліт оптимізовані, плівка (SEI) визначає швидкість потоку іонів в системі. Зазвичай, в літєвих акумуляторних системах використовується 1,0–1,2 М Li-вмісний електроліт на підставі попередньої оптимізації, залишаючи інтервал високої концентрації літєвої солі недостатньо визначеним. Останнім часом електроліти з підвищеною концентрацією (>1,0 М) отримали інтенсивну увагу через досить цікаві відкриття в батареях, що містять концентровані електроліти [51]. Механізм формування і природи шарів SEI, отриманих з концентрованих електролітів, можуть принципово відрізнитися від таких традиційних SEI і, таким чином, функцій, які не можуть бути реалізовані з ви-



користанням традиційних електролітів.

Металевий алюміній зазвичай використовується для струмового колектора позитивних електродів в літій-іонних акумуляторах. Після зарядки Al-колектор піддається впливу сильної окислювальної атмосфери (більше 4 В щодо Li<sup>+</sup>/Li), і, таким чином, корозії металевому Al, а також окислювальному розкладанню електроліту, що є великою проблемою в розробці електродного матеріалу. У сучасному промисловому електроліті сіль LiPF<sub>6</sub> може пасивувати Al, генеруючи F<sup>-</sup> (як продукт термічного розкладання і/або гідролізу нестабільного PF<sub>6</sub>-аніону) з утворенням нерозчинного AlF<sub>3</sub> і LiF на поверхні Al [52]. З іншого боку, нестабільність LiPF<sub>6</sub> солі також негативно впливає на продуктивність батареї і, отже, використання солі LiPF<sub>6</sub> розглядається як компроміс.

Біс-перфторалкілсульфонілімідні літійові солі були синтезовані з задовільною провідністю, циклічними характеристиками, термічною і гідролітичною стабільністю. В роботі [53] досліджували корозійні властивості алюмінієвого струмозмінювача в електролітах на основі цих солей. Спостерігаються високі захисні потенціали у алюмінію в біс-перфторетілсульфонілімідних електролітах. На підставі аналізу поверхні захисної плівки була встановлена кореляція молекулярної маси аніонів з їх захисними властивостями.

Інтенсивну увагу отримують солі літію (LiTFSA і LiFSA). Проте, ці солі не можуть ефективно пасивувати Al, викликаючи сильну корозію при високих потенціалах (4 В щодо Li<sup>+</sup>/Li-електрода) [54,55], що заважає їх практичному використанню в літій-іонних батареях.

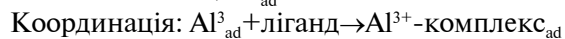
Використання висококонцентрованих електролітів може стати ключем до вирішення проблеми корозії Al без опори на F<sup>-</sup>. Мацумото і співавт. вперше повідомили, що стабільність металевому Al сильно залежить від концентрації електроліту [56]. Вони використовували електроліт LiTFSA/ЕК: ДЕК (діетіленкарбонат) 3:7 об'єм, щоб показати, що корозія Al пригнічується при таких високих концентраціях, як 1,8 моль/дм<sup>3</sup>.

Повідомлялось про високу стабільність металевих електродів Al при високих потенціалах (більше 4 В щодо Li<sup>+</sup>/Li-електрода) в висококонцентрованої системі LiTFSA/ЕК, ДЕК (3:7 об.) і ЕК:ПК (3:7 об.) електроліті (більше 2,3 моль/дм<sup>3</sup>). Відповідний розбавлений електроліт (нижче приблизно 1,4 моль/дм<sup>3</sup>, зі складом сіль:розчинник=1:6 моль) викликає сильну

корозію Al при 4 В щодо Li<sup>+</sup>/Li [57]. Повідомлялося про аналогічний антикорозійний характер металу Al для інших висококонцентрованих електролітів (в тому числі на основі LiFSA) [58,59].

Механізм запобігання корозії Al було вивчено, виходячи з двох аспектів – міжфазних складів і об'ємних структур електроліту. Мацумото і співавтори використовували XPS, визначивши наявність товстої пасивуючої плівки, що складається в основному з LiF на металевому Al, поляризованому в висококонцентрованих електролітах LiTFSA. На їхню думку, наявність нерозчинної солі LiF є ключовим фактором для придушення корозії Al [56]. Вони віднесли формування LiF до збільшення іонної асоціації LiTFSA при таких високих концентраціях, хоча детальний механізм неясний. З іншого боку, McOwen та співавт. надали альтернативне пояснення за участю структури об'ємного електроліту [57]. Вони вказали на важливу значення вільних молекул розчинника в реакції корозії в електролітах LiTFSA/ЕК. Наявність вільних молекул розчинника, які мають здатність до розчинення за допомогою сольватації, можуть значною мірою сприяти корозії Al. Аналогічні пояснення були також представлено Zhang та співавт. [58] і Yamada та співавт. [60].

Схема окислювальної корозії Al в неводному (і водному) електролітах виражається в наступних трьох елементарних актах (ad і sol – адсорбований і розчинений компонент відповідно) [60,61]:



У наведеній вище схемі на процес окиснення головним чином впливають прикладені потенціали, тоді як в процесах координації і розчинення основними чинниками впливу є природа розчинів електролітів (тобто компонентів і координаційних станів). В електролітах на основі LiPF<sub>6</sub> (в розведеному чи концентрованому випадку), PF<sub>6</sub>-аніони дають сильні основи Льюїса (F-аніони, що набагато сильніші ніж PF<sub>6</sub>-аніони), які слугують лігандами для утворення твердого AlF<sub>3</sub> на поверхні Al [56,57]. AlF<sub>3</sub> служить задовільною пасивуючою плівкою для гальмування корозії Al. З іншого боку, електроліти на основі LiTFSA мають набагато менше можливостей генерації F<sup>-</sup> завдяки високій стабільності TFSA-аніонів за рахунок сильного зв'язку C–F. В цьому випадку аніони TFSA функціонують як ліганди–слабкі основи Льюїса, щоб

координуватися з  $Al^{3+}$  і сформувати твердий  $Al(TFSA)_3$ -комплекс (або  $Al(TFSA)_x$ ] трикомплексний катіон) [62]. Отже, розчинність комплексу  $Al(TFSA)_3$  в цьому електроліті повинна домінувати над ступенем корозії Al. У розбавлених електролітах із значною кількістю вільних молекул розчинника, твердий комплекс  $Al(TFSA)_3$  повинен легко розчинятися через координацію вільними розчинниками, що продемонстровано Kuhnel та співавт. у розбавленому електроліті на основі ПК [63]. Швидке розчинення комплексу  $Al(TFSA)_3$  призводить до сильної корозії Al в неконцентрованих розчинах. Навпаки, в досить концентрованих електролітах без вільної молекули розчинника розчинення комплексу  $Al(TFSA)_3$  має бути досить млявим у порівнянні з розведеними електролітами, бо всі молекули розчинника знаходяться вже в  $Li^+$ -сольватних станах. Саме тому Al-корозія ефективно пригнічується при високих концентраціях. З цієї точки зору структура висококонцентрованих електролітів з мінімальною кількістю вільного розчинника, а також з використанням стійких до окиснення розчинників і солі Li сприяють стабілізації Al-струмозміначів при високих потенціалах.

У дослідженні [64] модифікована графеном алюмінієва фольга готується для складання літій-іонних батарей за допомогою триступеневого підходу, що включає: (1) осадження поліамінової кислоти (РАА) на підкладці Al; (2) затвердіння РАА з утворенням покритої поліімідом (PI) Al фольги; (3) перетворення PI у пористий графен за допомогою лазерного опромінення. Завдяки модифікації алюмінію підвищується адгезія та опір інтерфейсу активний шар/Al. У порівнянні з незайманим Al-електродом, модифікований струмоприймач може покращити показники швидкості та зменшити підвищення температури під час процесу заряду/розряду, що приводить до кращої циклічної стійкості.

У роботі [65] наведено огляд досягнень електролітів з високою концентрацією в різних літійових батареях. Обговорюються експериментально спостережені явища і їх основні механізми.

Електрохімічна поведінка і процес пасивації ряду металів (Cu, Fe, Al, Ti і Cr) досліджували для використання їх як струмозміначі позитивних електродів для літій-іонної батареї в неводному розчині алкілкарбонатів, що містить сіль  $LiPF_6$  [66]. З циклічного вольтамперметричного дослідження випливає, що метали Cu і Fe розчинюються в електроліті нижче потенціалу

4 В щодо  $Li^+/Li$ -електрода.

Альтернативно, Al і Ti стабільні до потенціалу 5 В щодо  $Li^+/Li$ -електрода. Їх механічно оновлені поверхні пасивуються при потенціалі 5 В щодо  $Li^+/Li$ -електрода. Сформована пасивна плівка складається з двох гібридних шарів: зовнішній шар – з фториду металу (Al і Ti) і внутрішній – з оксидів металів. Присутність HF в електроліті необхідна для формування шару метало-фториду на оксидному шарі. Зовнішній фторидний шар захищає внутрішній оксидний шар і металеву підкладку від впливу HF, забезпечуючи задовільну корозійну стійкість в середовищі літій-іонного акумулятора.

Неконтрольоване зростання сульфідів літію призводить до пасивації сірчанних електродів в літій-сірчаній системі, що обмежує використання сірки в літій-сірчанних батареях. Використання сірки може бути збільшено в електролітах на основі розчинників з високим донорним числом Гутмана; однак це досягається ціною сильної корозії металевих літію. В роботі [67] повідомляється, що пригнічення негативного ефекту сульфідів літію може бути досягнуто з використанням сольового аніона з високим донорним числом, такого як бромід або трифлат. Використання броміду приводить до утилізації сірки на ~95% шляхом зменшення пасивації сірчаного електрода. Ще більш важливо, що електроліти з сольовими аніонами з високим донорним числом сумісні з літій-металевими електродами. Цей підхід дозволяє використовувати джерело струму з високим вмістом сірки з ємністю, що перевищує  $4 \text{ mA}\cdot\text{г}/\text{см}^2$ , і високим рівнем використання сірки (>90%).

Корозію алюмінієвих струмозміначів і окиснення розчинників при відносно високому потенціалі досліджували з метою стабілізації електрохімічних характеристик літій-іонних акумуляторів [68]. Показано, що корозія алюмінієвої фольги викликана електрохімічним окисненням молекул розчинника етіленкарбонат. Катіони органічних радикалів, що утворюються в результаті електрохімічного окиснення, енергетично нестабільні і легко піддаються реакції депротонування, яка генерує протони і сприяє утворенню  $Al^{3+}$  з алюмінієвої фольги. Цей новий механізм реакції також може пролити світло на розчинення перехідного металу при високих потенціалах.

Однією з основних перешкод для масштабного виробництва високовольтних літій-іонних акумуляторів на основі  $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$  є відсутність недорогих струмозміначів, стабіль-

них при потенціалах 5 В щодо  $\text{Li}^+/\text{Li}$ -електрода. В роботі [69] охарактеризований нітрид титану в катодному струмоприймачі, що демонструє більш високу окислювальну стабільність в  $\text{LiPF}_6$ , літій-біс (фторсульфоніл)-імідних електролітах, ніж струмознімачі з алюмінію або нержавіючої сталі. Його висока окислювальна стабільність була забезпечена катодом системи  $\text{TiN}/\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  з кулонівською ефективністю 98,5% при швидкості 0,2 С після 100 циклів в 4,6 М  $\text{LiFSI}$ , ЕК/ДМК-електроліті. Нітрид-титановий колектор було виготовлено на підкладці з нержавіючої сталі магнетронним напиленням, використовуючи титан в атмосфері аргону.  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  вважається найбільш перспективним матеріалом для реалізації високоенергоємного електрода без дорогого кобальту для наступного покоління ЛІА.

Для отримання позитивного електрода на основі  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  з водно-розчинним екологічно безпечним сполучним карбоксиметіл-целюлоза запропоновано алюмінієвий колектор з вуглецевим покриттям. У колекторі за участю лимонної кислоти забезпечується зшивання функціональних груп вуглецевого покриття з алюмінієм [70]. Це покращує адгезію активного матеріалу до струмознімача і стабілізує розрядну ємність, що перевершує розрядну ємність еталонних електродів на основі традиційно використовуваного сполучного полівініліденфториду (ПВДФ). Ці два підходи в поєднанні з використанням фосфорної кислоти у водному складі активної маси забезпечують електрохімічні характеристики високовольтних катодів  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ , зіставні з характеристиками таких електродів на основі ПВДФ. Цей процес легко адаптується для великомасштабного виробництва ЛІА з використанням води як дешевого екологічно чистого диспергатора замість токсичного і високовартисного N-метілпірролідону.

В роботі [71] досліджували  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  (NMC 622) як модельний високовольтний позитивний електрод, щоб проілюструвати потенційний вплив корозії алюмінію на довготривалі характеристики літій-іонних батарей. Як електрохімічні вимірювання, так і дослідження глибинного профілю за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії підтвердили, що алюмінієва фольга, покрита  $\text{AlPO}_4$ , більш стійка до корозії, ніж алюміній. Покриття може пригнічувати окиснення електроліту і збільшувати корозійний опір. Тим часом, поліпшення збереження ємності NMC 622 також спостерігало-

ся при використанні алюмінієвої фольги, покритої  $\text{AlPO}_4$ , як струмознімача. Таким чином, корозійне середовище, утворюване при відносно високому робочому потенціалі, повинно бути ефективно модифікованим для розкриття потенційних можливостей високовольтових електродів.

Стабільність алкілкарбонатного електроліту на NMC111, NMC622 і NMC811, LNMO і вуглецевих електродах порівнювали в роботі [72]. Автори доводять, що початкові потенціали виділення  $\text{CO}_2$  і  $\text{CO}$  при розкладанні електроліту залежать від матеріалу електрода і збільшуються в наступному порядку:



підтверджуючи це за допомогою двох принципово різних механізмів окиснення електролітів: хімічного і електрохімічного. Крім того, на відміну від широко поширеної думки про те, що перехідні метали в активних електродних матеріалах каталізують окиснення електроліту, автори доводять, що такого каталітичного впливу на електрохімічне окиснення електроліту не існує. Під час тривалого циклування ЛІА відбувається кілька небажаних ефектів, таких як окиснення електроліту при високих потенціалах, розчинення перехідного металу, утворення і зростання міжфазної плівки твердого електроліту (SEI), ефект непрореагованих залишкових літєвих інгредієнтів на поверхні (тобто  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , які переважають в оксидах, багатих Ni), утворення пітингу, виникнення міжзеренних тріщин всередині первинних частинок і корозійна HF-атака.

Модифікація поверхні електродних матеріалів є частиною вирішення проблеми деградації ЛІА. У статті [73] розглядається покриття поверхні електродних матеріалів фторидом алюмінію. Розглянуто різні ефекти покриття  $\text{AlF}_3$ : (1) засіб захисту електродів, (2) середовище для захисту, (3) інгібітор корозії Al і (4) поглинач HF, а також описується, що виходить в результаті поліпшення електрохімічних характеристик в залежності від матеріалу електрода. Описано методи синтезу і транспортних властивостей фази  $\text{AlF}_3$  і розглянуті різні матеріали з покриттям  $\text{AlF}_3$ , що використовували в літій-іонних батареях. Вважається, що  $\text{AlF}_3$  є одним серед найбільш перспективних матеріалів для поліпшення термічної стабільності, а також електрохімічних характеристик.  $\text{AlF}_3$  може утворювати більш стабільний шар покриття, ніж оксиди,

і забезпечує швидшу деінтеркаляцію/інтеркаляцію  $\text{Li}^+$ . Осадження тонкого шару  $\text{AlF}_3$  дуже легко здійснити, використовуючи популярний метод співосадження і більш складний синтез атомно-шарового осадження. Можна створити твердий шар  $\text{LiAlF}_4$  зі швидкою іонною провідністю, який сприяє перенесенню іонів  $\text{Li}^+$  крізь межу електрод/електроліт. Чудова ефективність покриття  $\text{AlF}_3$  проявляється в шаруватих оксидах НМС, які можуть забезпечити високу питому ємність, що перевершує 250 мА·г/г при помірній швидкості розрядження.

На закінчення, слід зазначити, що фундаментальні дослідження корозійних процесів в літєвих акумуляторних системах змушують переглядати колишні існуючі погляди на механізм корозії, шукати нові способи боротьби з корозією для поліпшення енергетичних показників ЛІА і ЛА.

*Висновки та рекомендації щодо подальшої протидії корозії в ЛІА*

Способи вирішення проблем корозії і деякі рекомендації протидії корозії надано в підрозділах даного огляду.

В огляді показано, що значне значення в протидії корозії відіграє модифікація поверхні електродів і струмознімачів з утворенням поверхневого антикорозійного покриття. Антикорозійна спроможність покриття залежить від природи активного і конструкційного матеріалу, солі, розчинника і домішок в електроліті. Дослідження цього напрямку привертають все більшу увагу. В подальших дослідженнях важливо для визначення механізмів утворення покриття і чинників, що сприяють протидії корозії, розширювати пізнання структури неводного електроліту: відокремити склад електроліту на міжфазній межі і в об'ємі електроліту з визначенням координаційного стану і транспортних характеристик електроліту.

В підсумках огляду автори наголошують на важливості проблем корозії, яких вони торкнулися у своїх попередніх дослідженнях контактної корозії. В публікаціях її частіше називають гальванічною. Після декількох десятиліть, впродовж яких, на жаль, не проявлявся інтерес до контактної корозії в ЛІА, прийшло розуміння важливості визначення її механізму для покращення кулонівської ефективності ЛІА. Корисними в розвитку цього напрямку можуть стати рекомендації теоретиків корозії подібно тому, як це сталося раніше, коли рекомендації теоретиків ЛІА сприяли успіхам промислового широкомасштабного виробництва ЛІА у всьому

світі.

Значної уваги заслуговують подальші дослідження з визначенням участі в побічних електродних процесах зв'язуючого і електропровідних домішок у складі активної електродної маси. До недавнього часу вказані інгредієнти вважалися в достатній мірі інертними, проте виявляється, що вони деградують при тривалому циклуванні і дають негативний внесок в побічні процеси в композитних електродах.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Marcus P. Corrosion mechanisms in theory and practice. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011. – 929 p.
2. Aliofkhaezrai M. Developments in corrosion protection. – IntechOpen, 2014. – 698 p.
3. Нишкевич Ю.А. Коррозия. Способы борьбы с коррозией в нефтяной промышленности. – М.: ИНФРА, 2016. – 88 с.
4. Улиг Г.Г., Реву П.У. Коррозия и борьба с ней: введение в коррозионную науку и технику. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
5. Cicek V., Al-Numan B. Corrosion chemistry. – Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2011. – 190 p.
6. Cramer S.D., Covino B.S. Corrosion: fundamentals, testing, and protection. Volume 13A of the ASM handbook. ASM International. 2003. – 1135 p.
7. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods. – New York: Wiley, 2001. – 864 p.
8. Winter M., Brodd R.J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? // Chem. Rev. – 2004. – Vol.104. – P.4245-4270.
9. Apostolova R.D., Peskov R.P., Shembel E.M. Investigation of  $\beta/\gamma\text{-MnO}_2$  in composite electrodes with carbon nanotubes in a redox reaction with lithium in a model accumulator // Surf. Eng. Appl. Electrochem. – 2014. – Vol.50. – P.125-134.
10. Apostolova R.D., Markevich A.V., Kirsanova I.V. Electrochemical properties of electrodes based on  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  in non-aqueous electrolytes with magnesium or lithium perchlorate // ECS Trans. – 2018. – Vol.87. – P.133-144.
11. Myung S.-T., Hitoshi Y., Sun Y.-K. Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol.21. – P.9891-9911.
12. Mechanism of anodic dissolution of the aluminum current collector in 1 M LiTFSI EC:DEC 3:7 in rechargeable lithium batteries / Kramer E., Schedlbauer T., Hoffmann B., Terborg L., Nowak S., Gores H.J., Passerini S., Winter M. // J. Electrochem. Soc. – 2013. – Vol.160. – P.A356-A360.
13. Functional electrolytes: novel type additives for cathode materials, providing high cycleability performance / Abe K., Ushigoe Y., Yoshitake H., Yoshio M. Abe K., Ushigoe Y.,

- Yoshitake H., Yoshio M. // *J. Power Sources*. – 2006. – Vol.153. – P.328-335.
14. *Influence of electrolyte additives on the cathode electrolyte interphase (CEI) formation on  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  in half cells with Li metal counter electrode* / Qian Y., Niehoff P., Borner M., Grutzke M., Monnighoff X., Behrends P., Nowak S., Winter M., Schappacher F.M. // *J. Power Sources*. – 2016. – Vol.329. – P.31-40.
15. *Lithium-metal foil surface modification: an effective method to improve the cycling performance of lithium-metal batteries* / Becking J., Grobmeyer A., Kolek M., Rodehorst U., Schulze S., Winter M., Bieker P., Stan M.C. // *Adv. Mater. Interfaces*. – 2017. – Vol.4. – Art. No. 1700166.
16. *Fast galvanic lithium corrosion involving a Kirkendall-type mechanism* / Lin D., Liu Y., Li Y., Li Y., Pei A., Xie J., Huang W., Cui Y. // *Nat. Chem*. – 2019. – Vol.11. – P.382-389.
17. *Fontana M.G. Corrosion engineering*, 3rd edition. – New York: McGraw-Hill, 1986. – 556 p.
18. *Galvanic corrosion of lithium-powder-based electrodes* / Kolesnikov A., Kolek M., Dohmann J.F., Horsthemke F., Borner M., Bieker P., Winter M., Stan M.C. // *Adv. Energy Mater*. – 2020. – Vol.10. – Art. No. 2000017.
19. *Coated lithium powder (CLiP) electrodes for lithium-metal batteries* / Heine J., Kruger S., Hartnig C., Wietelmann U., Winter M., Bieker P. // *Adv. Energy Mater*. – 2014. – Vol.4. – Art. No. 1300815.
20. *Electrochemical behavior of Li-Cu composite powder electrodes in lithium metal secondary batteries* / Hwang S.W., Yom J.H., Cho S.M., Yoon W.Y. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2017. – Vol.9. – P.22530-22538.
21. *Effect of lithium powder size on the performance of lithium-powder/lithium trivanadate secondary batteries shown via impedance analysis* / Lee J.H., Lim C.W., Lee J.K., Cho S.M., Kim B.K., Yoon W.Y. // *Electrochim. Acta*. – 2014. – Vol.131. – P.202-206.
22. *First-principles study on the adsorption and dissociation of impurities on copper current collector in electrolyte for lithium-ion batteries.* / Chen J., Li C., Zhang J., Li C., Chen J., Ren Y. // *Materials*. – 2018. – Vol.11. – Art. No. 1256.
23. *Corrosion protection of copper current collector of lithium-ion batteries by doped polypyrrole coatings* Jiang X. / Chen J., Yang Y., Lv Y., Ren Y., Li W., Li C. // *Int. J. Electrochem. Sci*. – 2020. – Vol.15. – P.2667-2676.
24. *Revealing electrolyte oxidation via carbonate dehydrogenation on Ni-based oxides in Li-ion batteries by in situ Fourier transform infrared spectroscopy* / Zhang Y., Katayama Y., Tataru R., Giordano L., Yu Y., Fraggadakis D., Sun J.G., Maglia F., Jung R., Bazant M.Z., Shao-Horn Y. // *Energy Environ. Sci*. – 2020. – Vol.13. – P.183-199.
25. *Peled E., Menkin S. Review – SEI: past, present and future* // *J. Electrochem. Soc*. – 2017. – Vol.164. – P.A1703-A1719.
26. *Thevenin J.G., Muller R.H. Impedance of lithium electrodes in a propylene carbonate electrolyte* // *J. Electrochem. Soc*. – 1987. – Vol.134. – P.273-280.
27. *Next-generation lithium metal anode engineering via atomic layer deposition* / Kozen A.C., Lin C.F., Pearse A.J., Schroeder M.A., Han X., Hu L., Lee S.B., Rubloff G.W., Noked M. // *ACS Nano*. – 2015. – Vol.9. – P.5884-5892.
28. *An artificial solid electrolyte interphase with high Li-ion conductivity, mechanical strength, and flexibility for stable lithium metal anodes* / Liu Y., Lin D., Yuen P.Y., Liu K., Xie J., Dauskardt R., Cui Y. // *Adv. Mater*. – 2017. – Vol.29. – No. 10. – Art. No. 1605531.
29. *Stitching h-BN by atomic layer deposition of LiF as a stable interface for lithium metal anode* / Xie J., Liao L., Gong Y., Li Y., Shi F., Pei A., Sun J., Zhang R., Kong B., Subbaraman R., Christensen J., Cui Y. // *Sci. Adv*. – 2017. – Vol.3. – Art. No. eaao3170.
30. *Development of stable and conductive interface between garnet structured solid electrolyte and lithium metal anode for high performance solid-state battery* / Alexander G.V., Indu M.S., Kamakshy S., Murugan R. // *Electrochim. Acta*. – 2020. – Vol.332. – Art. No. 135511.
31. *Yue Y., Liang H. Micro- and nano-structured vanadium pentoxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) for electrodes of lithium-ion batteries* // *Adv. Energy Mater*. – 2017. – Vol.7. – Art. No. 1602545.
32. *Corrosion behavior of stainless steel 304, titanium, nickel and aluminium in non-aqueous electrolytes* / Dilasari B., Park J., Kusumah P., Kwon K., Lee C.K. // *J. Korean Electrochem. Soc*. – 2014. – Vol.17. – P.26-29.
33.  *$\text{V}_2\text{O}_5/\text{graphene}$  hybrid supported on paper current collectors for flexible ultrahigh-capacity electrodes for lithium-ion batteries* / Aliahmad N., Liu Y., Xie J., Agarwal M. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2018. – Vol.10. – P.16490-16499.
34. *Anodic behavior of stainless-steel substrate in organic electrolyte solutions containing different lithium salts* / Furukawa K., Yoshimoto N., Egashira M., Morita M. // *Electrochim. Acta*. – 2014. – Vol.140. – P.125-131.
35. *Design strategies, practical considerations, and new solution processes of sulfide solid electrolytes for all-solid-state batteries* / Park K.H., Bai Q., Kim D.H., Oh D.Y., Zhu Y., Mo Y., Jung Y.S. // *Adv. Energy Mater*. – 2018. – Vol.8. – Art. No. 1800035.
36. *Passivation behavior of type 304 stainless steel in a non-aqueous alkyl carbonate solution containing LiPF<sub>6</sub> salt* / Myung S.T., Sasaki Y., Saito T., Sun Y.K., Yashiro H. // *Electrochim. Acta*. – 2009. – Vol.54. – P.5804-5812.
37. *Integral role of the NiS electrode/electrolyte interface in redox reactions with lithium* / Apostolova R.D., Shembel' E.M., Markovsky B., Aurbach D. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem*. – 2020. – Vol.56. – P.665-674.
38. *Shifler D.A., Moran P.J., Kruger J. The effects of sulfides on the passivity of carbon steel in organic solutions.* *Electrochim. Acta*. – 1997. – Vol.42. – P.567-577.
39. *Выбор антикоррозионного материала токосъемника катода элемента Li-FeS<sub>2</sub>* / Апостолова Р.Д., Шембель Е.М.,

- Стрижко А.С. // Журн. прикл. хим. – 1989. – Т.10. – С.2232-2236.
40. Апостолова Р.Д., Шембель Е.М., Петрунин Г.П. Побочные процессы в источнике тока Li-FeS<sub>2</sub> // Журн. прикл. хим. – 1990. – Т.9. – С.2069-2073.
41. Апостолова Р.Д., Шембель Е.М., Берлизов Ю.С. Выбор антикоррозионной электропроводной добавки в катодную массу источника тока Li-FeS<sub>2</sub> // Журн. прикл. хим. – 1991. – Т.10. – С.58-64.
42. *Problems of corrosion and other electrochemical side processes in lithium chemical power sources with non-aqueous electrolytes* / Shembel E.M., Apostolova R.D., Strizhko A.S., Belosohov A.I., Naumenko A.F., Rozhkov V.V. // *J. Power Sources*. – 1995. – Vol.54. – P.421-424.
43. *Проблема катодного токосъемника в связи с саморазрядом источника тока Li-SO<sub>2</sub>* / Апостолова Р.Д., Шембель Е.М., Недужко Л.И. // Журн. прикл. хим. – 1991. – Т.9. – С.540-546.
44. Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Электрохимическое поведение никеля в SO<sub>2</sub>-содержащем неводном электролите в связи с проблемой саморазряда источника тока Li-SO<sub>2</sub> // *Электрохимия*. – 1991. – Т.27. – С.1140-1148.
45. Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Выбор материала катодного токосъемника для вторичного источника тока Li-SO<sub>2</sub> с электролитом на основе ПК, LiClO<sub>4</sub> // Журн. прикл. хим. – 1991. – Т.10. – С.2063-2068.
46. Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. О подборе конструкционного материала для источника тока на основе системы Li-SO<sub>2</sub> // Журн. прикл. хим. – 1993. – Т.66. – С.293-298.
47. Zhang S.S., Ding M.S., Jow T.R. Self-discharge of Li/Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> batteries in relation to corrosion of aluminum cathode substrate // *J. Power Sources*. – 2001. – Vol.102. – P.16-20.
48. *Methyl difluoroacetate inhibits corrosion of aluminum current collector for lithium ion cells* / Kawamura T., Tanaka T., Egashira M., Watanabe I., Okada S., Yamaki J. // *Electrochim. Solid-State Lett.* – 2005. – Vol.8. – P.A459.
49. *Investigation of nitriding treated Ni-free stainless steel as current collector for 5 V-class Li-ion secondary cell* / Shironita S., Ihsan N., Konakawa K., Souma K., Umeda M. // *Electrochim. Acta*. – 2019. – Vol.295. – P.1052-1056.
50. Lin C., Ruan H. Multi-phase-field modeling of localized corrosion involving galvanic pitting and mechano-electrochemical coupling // *Corros. Sci.* – 2020. – Vol.177. – Art. No. 108900.
51. Yamada Y., Yamada A. Review—superconcentrated electrolytes for lithium batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – Vol.162. – P.A2406-A2423.
52. Wang X., Yasukawa E., Mori S. Inhibition of anodic corrosion of aluminum cathode current collector on recharging in lithium imide electrolytes // *Electrochim. Acta*. – 2000. – Vol.45. – P.2677-2684.
53. *Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyle imides; new lithium salts for lithium-ion cells* Krause L.J., Lamanna W., Summerfield J., Engle M., Korba G., Loch R., Atanasoski R. // *J. Power Sources*. – 1997. – Vol.68. – P.320-325.
54. Behl W.K., Plichta E.J. Stability of aluminum substrates in lithium-ion battery electrolytes // *J. Power Sources*. – 1998. – Vol.72. – P.132-135.
55. Abouimrane A., Ding J., Davidson I.J. Liquid electrolyte based on lithium bis-fluorosulfonyl imide salt: aluminum corrosion studies and lithium ion battery investigations // *J. Power Sources*. – 2009. – Vol.189. – P.693-696.
56. *Suppression of aluminum corrosion by using high concentration LiTFSI electrolyte* / Matsumoto K., Inoue K., Nakahara K., Yuge R., Noguch T., Utsugi K. // *J. Power Sources*. – 2013. – Vol.231. – P.234-238.
57. *Concentrated electrolytes: decrypting electrolyte properties and reassessing Al corrosion mechanisms* / McOwen D.W., Seo D.M., Borodin O., Vatamanu J., Boyle P.D., Henderson W.A. // *Energy Environ. Sci.* – 2014. – Vol.7. – P.416-426.
58. *Chelate effects in glyme/lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide solvate ionic liquids, Part 2: Importance of solvate-structure stability for electrolytes of lithium batteries* / Zhang C., Yamazaki A., Murai J., Park J.W., Mandai T., Ueno K., Dokko K., Watanabe M. // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – Vol.118. – P.17362-17373.
59. Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol.104. – P.4303-4418.
60. *Corrosion prevention mechanism of aluminum metal in superconcentrated electrolytes* / Yamada Y., Chiang C.H., Sodeyama K., Wang J., Tateyama Y., Yamada A. // *ChemElectroChem*. – 2015. – Vol.2. – P.1687-1694.
61. *Aluminum corrosion in lithium batteries an investigation using the electrochemical quartz crystal microbalance* / Yang H., Kwon K., Devine T.M., Evans J.W. // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – Vol.147. – P.4399-4407.
62. *Investigation of the anodic behavior of Al current collector in room temperature ionic liquid electrolytes* / Peng C., Yang L., Zhang Z., Tachibana K., Yang Y., Zhao S. // *Electrochim. Acta*. – 2008. – Vol.53. – P.4764-4772.
63. *Suppression of aluminum current collector corrosion in ionic liquid containing electrolytes* / Kuhnle R.S., Lubke M., Winter M., Passerini S., Balducci A. // *J. Power Sources*. – 2012. – Vol.214. – P.178-184.
64. Zhang S.S., Jow T.R. Aluminum corrosion in electrolyte of Li-ion battery // *J. Power Sources*. – 2002. – Vol.109. – P.458-464.
65. *Research progress towards understanding the unique interfaces between concentrated electrolytes and electrodes for energy storage applications* / Zheng J., Lochala J.A., Kwok A., Deng Z.D., Xiao J. // *Adv. Sci.* – 2017. – Vol.4. – Art. No. 1700032.
66. *Electrochemical behavior of current collectors for lithium batteries in non-aqueous alkyl carbonate solution and surface analysis by ToF-SIMS* / Myung S.T., Sasaki Y., Sakurada S.,

Sun Y.-K., Yashiro H. // *Electrochim. Acta.* – 2009. – Vol.55. – P.288-297.

67. *Achieving three-dimensional lithium sulfide growth in lithium-sulfur batteries using high-donor-number anions* / Chu H., Noh H., Kim Y.-J., Yuk S., Lee J.-H., Lee J., Kwack H., Kim Y.K., Yang D.-K., Kim H.-T. / *Nat. Commun.* – 2019. – Vol.10. – Art. No. 188.

68. *Revisiting the corrosion of the aluminum current collector in lithium-ion batteries* / Ma T., Xu G., Li Y., Wang L., He X., Zhen J., Liu J., Engelhard M.H., Zapol P., Curtiss L.A., Jorne J., Amine K., Chen Z. // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2017. – Vol.8. – P.1072-1077.

69. *Overcoming the high-voltage limitations of Li-ion batteries using a titanium nitride current collector* / Wang S., Kravchuk K.V., Filippin A.N., Widmer R., Tiwari A.N., Buecheler S., Bodnarchuk M.I., Kovalenko M.V. // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2019. – Vol.2. – P.974-978.

70. *Unveiling and amplifying the benefits of carbon-coated aluminum current collectors for sustainable LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathodes* / Kuenzel M., Bresser D., Kim G.-T., Axmann P., Wohlfahrt-Mehrens M., Passerini S. // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2020. – Vol.3. – P.218-230.

71. *Protecting Al foils for high-voltage lithium-ion chemistries* / Gao H., Ma T., Duong T., Wang L., He X., Lyubinsky I., Feng Z., Maglia F., Lamp P., Amine K., Chen Z. // *Mater. Today Energy.* – 2018. – Vol.7. – P.18-26.

72. *Chemical versus electrochemical electrolyte oxidation on NMC111, NMC622, NMC811, LNMO, and conductive carbon* / Jung R., Metzger M., Maglia F., Stinner C., Gasteiger H.A. // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2017. – Vol.8. – P.4820-4825.

73. *Julien C.M., Mauger A. Functional behavior of AlF<sub>3</sub> coatings for high-performance cathode materials for lithium-ion batteries* // *AIMS Mater. Sci.* – 2019. – Vol.6. – P.406-440.

Надійшла до редакції 11.08.2020

## CORROSION PROCESSES IN BATTERY SYSTEMS BASED ON NON-AQUEOUS ELECTROLYTES (A REVIEW)

R.D. Apostolova \*, E.M. Shembel

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

\* e-mail: apostolova.rd@gmail.com

The article presents some new results of the studies of corrosion processes in lithium battery systems with non-aqueous electrolytes. The following processes are considered: electrochemical corrosion of positive and negative electrodes, corrosion of structural materials, and electrochemical and chemical decomposition of non-aqueous electrolytes, which occurs simultaneously with the main electrochemical process. The main attention is paid to the role of corrosion processes on current collectors of current sources. Corrosion processes on aluminum current collector and stainless steel current collector for positive electrodes of lithium batteries are particularly considered. An important role of corrosion in the degradation of the lithium battery is emphasized. Case studies on corrosion in positive electrodes and lithium electrode are mentioned. Considerable attention is paid to the contact corrosion in aircraft, with an emphasis on the need for further studies of this process. The proposed corrosion mechanisms are considered.

**Keywords:** lithium batteries; corrosion; electrodes; current collector; contact corrosion; mechanism; electrolyte decomposition.

## REFERENCES

1. *Corrosion mechanisms in theory and practice*. 3rd edition. Marcus P, (editor). Boca Raton: CRC Press; 2011. 941 p. doi: 10.1201/b11020.
2. *Developments in corrosion protection*. Aliofkhaezrai M, (editor). IntechOpen; 2014. doi: 10.5772/57010.
3. Nishkevich YuA. *Ways to corrosion counteract in the oil industry*. Moscow: INFRA; 2016. 88 p. (in Russian).
4. Ulig GG, Revi R.U. *Corrosion and its control: introduction to corrosion science and technology*. Leningrad: Khimiya; 1989. 456 p. (in Russian).
5. Cicek V, Al-Numan B. *Corrosion chemistry*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.; 2011. 190 p.
6. *ASM Handbook Volume 13A: Corrosion: fundamentals, testing, and protection*. Cramer SD, Covino BS, (editors). ASM International; 2003. 1135 p.
7. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical methods*. 2nd edition. New York: Wiley; 2001. 864 p.
8. Winter M, Brodd RJ. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem Rev.* 2004; 104: 4245-4270. doi: 10.1021/cr020730k.
9. Apostolova RD, Peskov RP, Shembel EM. Investigation of  $\beta/\gamma$ -MnO<sub>2</sub> in composite electrodes with carbon nanotubes in a redox reaction with lithium in a model accumulator. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2014; 50: 125-134. doi: 10.3103/S1068375514020021.
10. Apostolova R, Markevich AV, Kirsanova IV. Electrochemical properties of electrodes based on Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in non-aqueous electrolytes with magnesium or lithium perchlorate. *ECS Trans.* 2018; 87: 133-144. doi: 10.1149/08701.0133ecst.

11. Myung ST, Hitoshi Y, Sun YK. Electrochemical behavior and passivation of current collectors in lithium-ion batteries. *J Mater Chem*. 2011; 21: 9891-9911. doi: 10.1039/C0JM04353B.
12. Kramer E, Schedlbauer T, Hoffmann B, Terborg L, Nowak S, Gores HJ, et al. Mechanism of anodic dissolution of the aluminum current collector in 1 M LiTFSI EC:DEC 3:7 in rechargeable lithium batteries. *J Electrochem Soc*. 2013; 160: A356-A360. doi: 10.1149/2.081302jes.
13. Abe K, Ushigoe Y, Yoshitake H, Yoshio M. Functional electrolytes: novel type additives for cathode materials, providing high cycleability performance. *J Power Sources*. 2006; 153: 328-335. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.067.
14. Qian Y, Niehoff P, Borner M, Grutzke M, Monnighoff X, Behrends P, et al. Influence of electrolyte additives on the cathode electrolyte interphase (CEI) formation on  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  in half cells with Li metal counter electrode. *J Power Sources*. 2016; 329: 31-40. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.023.
15. Becking J, Grobmeyer A, Kolek M, Rodehorst U, Schulze S, Winter M, et al. Lithium-metal foil surface modification: an effective method to improve the cycling performance of lithium-metal batteries. *Adv Mater Interfaces*. 2017; 4: 1700166. doi: 10.1002/admi.201700166.
16. Lin D, Liu Y, Li Y, Li Y, Pei A, Xie J, et al. Fast galvanic lithium corrosion involving a Kirkendall-type mechanism. *Nat Chem*. 2019; 11: 382-389. doi: 10.1038/s41557-018-0203-8.
17. Fontana MG. *Corrosion engineering*. 3rd edition. New York: McGraw-Hill; 1986. 556 p.
18. Kolesnikov A, Kolek M, Dohmann JF, Horsthemke F, Borner M, Bieker P, et al. Galvanic corrosion of lithium-powder-based electrodes. *Adv Energy Mater*. 2020; 10: 2000017. doi: 10.1002/aenm.202000017.
19. Heine J, Kruger S, Hartnig C, Wietelmann U, Winter M, Bieker P. Coated lithium powder (CLiP) electrodes for lithium-metal batteries. *Adv Energy Mater*. 2014; 4: 1300815. doi: 10.1002/aenm.201300815.
20. Hwang SW, Yom JH, Cho SM, Yoon WY. Electrochemical behavior of Li-Cu composite powder electrodes in lithium metal secondary batteries. *ACS Appl Mater. Interfaces*. 2017; 9: 22530-22538. doi: 10.1021/acsami.7b04577.
21. Lee JH, Lim CW, Lee JK, Cho SM, Kim BK, Yoon WY. Effect of lithium powder size on the performance of lithium-powder/lithium trivanadate secondary batteries shown via impedance analysis. *Electrochim Acta*. 2014; 131: 202-206. doi: 10.1016/j.electacta.2014.01.114.
22. Chen J, Li C, Zhang J, Li C, Chen J, Ren Y. First-principles study on the adsorption and dissociation of impurities on copper current collector in electrolyte for lithium-ion batteries. *Materials*. 2018; 11: 1256. doi: 10.3390/ma11071256.
23. Jiang X, Chen J, Yang Y, Lv Y, Ren Y, Li W, et al. Corrosion protection of copper current collector of lithium-ion batteries by doped polypyrrole coatings. *Int J Electrochem Sci*. 2020; 15: 2667-2676. doi: 10.20964/2020.03.15.
24. Zhang Y, Katayama Yu, Tatara R, Giordano L, Yu Y, Fraggadakis D, et al. Revealing electrolyte oxidation via carbonate dehydrogenation on Ni-based oxides in Li-ion batteries by in situ Fourier transform infrared spectroscopy. *Energy Environ Sci*. 2020; 13: 183-199. doi: 10.1039/C9EE02543J.
25. Peled E, Menkin S. Review – SEI: past, present and future. *J Electrochem Soc*. 2017; 164: A1703-A1719. doi: 10.1149/2.1441707jes.
26. Thevenin JG, Muller RH. Impedance of lithium electrodes in a propylene carbonate electrolyte. *J Electrochem Soc*. 1987; 134: 273-280. doi: 10.1149/1.2100445.
27. Kozen AC, Lin CF, Pearse AJ, Schroeder MA, Han X, Hu L, et al. Next-generation lithium metal anode engineering via atomic layer deposition. *ACS Nano*. 2015; 9: 5884-5892. doi: 10.1021/acs.nano.5b02166.
28. Liu Y, Lin D, Yuen PY, Liu K, Xie J, Dauskardt R, et al. An artificial solid electrolyte interphase with high Li-ion conductivity, mechanical strength, and flexibility for stable lithium metal anodes. *Adv Mater*. 2017; 29: 1605531. doi: 10.1002/adma.201605531.
29. Xie J, Liao L, Gong Y, Li Y, Shi F, Pei A, et al. Stitching h-BN by atomic layer deposition of LiF as a stable interface for lithium metal anode. *Sci Adv*. 2017; 3: eaao3170. doi: 10.1126/sciadv.aao3170.
30. Alexander GV, Indu MS, Kamakshy S, Murugan R. Development of stable and conductive interface between garnet structured solid electrolyte and lithium metal anode for high performance solid-state battery. *Electrochim Acta*. 2020; 332: 135511. doi: 10.1016/j.electacta.2019.135511.
31. Yue Y, Liang H. Micro- and nano-structured vanadium pentoxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) for electrodes of lithium-ion batteries. *Adv Energy Mater*. 2017; 7: 1602545. doi: 10.1002/aenm.201602545.
32. Dilasari B, Park J, Kusumah P, Kwon K, Lee CK. Corrosion behavior of stainless steel 304, titanium, nickel and aluminium in non-aqueous electrolytes. *J Korean Electrochem Soc*. 2014; 17: 26-29. doi: 10.5229/JKES.2014.17.1.26.
33. Aliahmad N, Liu Y, Xie J, Agarwal M.  $\text{V}_2\text{O}_5$ /graphene hybrid supported on paper current collectors for flexible ultrahigh-capacity electrodes for lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2018; 10: 16490-16499. doi: 10.1021/acsami.8b02721.
34. Furukawa K, Yoshimoto N, Egashira M, Morita M. Anodic behavior of stainless-steel substrate in organic electrolyte solutions containing different lithium salts. *Electrochim Acta*, 2014; 140: 125-131. doi: 10.1016/j.electacta.2014.03.136.
35. Park KH, Bai Q, Kim DH, Oh DY, Zhu Y, Mo Y, Jung YS. Design strategies, practical considerations, and new solution processes of sulfide solid electrolytes for all-solid-state batteries. *Adv Energy Mater*. 2018; 8: 1800035.
36. Myung ST, Sasaki Y, Saito T, Sun YK, Yashiro H. Passivation behavior of type 304 stainless steel in a non-aqueous alkyl carbonate solution containing  $\text{LiPF}_6$  salt. *Electrochim Acta*. 2009; 54: 5804-5812. doi: 10.1016/j.electacta.2009.05.035.



37. Apostolova RD, Shembel EM, Markovsky B, Aurbach D. Integral role of the NiS electrode/electrolyte interface in redox reactions with lithium. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2020; 56: 665-674. doi: 10.3103/s1068375520060034.
38. Shifler DA, Moran PJ, Kruger J. The effects of sulfides on the passivity of carbon steel in organic solutions. *Electrochim Acta*. 1997; 42: 567-577. doi: 10.1016/S0013-4686(96)00201-0.
39. Apostolova RD, Shembel EM, Strizhko AS. Vybort antikorrozionnogo materiala tokos'emnika katoda elementa Li-FeS<sub>2</sub> [Selection of anticorrosive material for the current collector of the cathode of the Li-FeS<sub>2</sub> battery]. *Zhurn Prikl Khim*. 1989; 10: 2232-2236. (in Russian).
40. Apostolova RD, Shembel EM, Petrunin GP. Pobochnye protsessy v istochnike toka Li-FeS<sub>2</sub> [Side processes in the current source Li-FeS<sub>2</sub>]. *Zhurn Prikl Khim*. 1990; 9: 2069-2073. (in Russian).
41. Apostolova RD, Shembel EM, Berlizov YuS. Vybort antikorrozionnoi elektroprovodnoi dobavki v kanodnuyu massu istochnika toka Li-FeS<sub>2</sub> [Selection of anticorrosive electrically conductive additive in the cathode mass of the current source Li-FeS<sub>2</sub>]. *Zhurn Prikl Khim*. 1991; 10: 58-64. (in Russian).
42. Shembel EM, Apostolova RD, Strizhko AS, Belosohov AI, Naumenko AF, Rozhkov VV. Problems of corrosion and other electrochemical side processes in lithium chemical power sources with non-aqueous electrolytes *J Power Sources*. 1995; 54: 421-424. doi: 10.1016/0378-7753(94)02115-J.
43. Apostolova RD, Shembel EM, Neduzhko LI. Problema katodnogo tokos'emnika v svyazi s samorazryadom istochnika toka Li-SO<sub>2</sub> [The problem of the cathode current collector in connection with the self-discharge of the current source Li-SO<sub>2</sub>]. *Zhurn Prikl Khim*. 1991; 9: 540-546. (in Russian).
44. Apostolova RD, Shembel EM. Elektrokhimicheskoe povedenie nikelya v SO<sub>2</sub>-soderzhashchem nevodnom elektrolite v svyazi s problemoi samorazryada istochnika toka Li-SO<sub>2</sub> [Electrochemical behavior of nickel in SO<sub>2</sub>-containing non-aqueous electrolyte in the context of the problem of self-discharge in the current source Li-SO<sub>2</sub>]. *Elektrokhimiya*. 1991; 27: 1140-1148. (in Russian).
45. Apostolova RD, Shembel EM. Vybort materiala katodnogo tokos'emnika dlya vtorichnogo istochnika toka Li-SO<sub>2</sub> s elektrolitom na osnove PK, LiClO<sub>4</sub> [Selection of cathode current collector material for secondary current source Li-SO<sub>2</sub> with PK, LiClO<sub>4</sub>-based electrolyte]. *Zhurn Prikl Khim*. 1991; 10: 2063-2068. (in Russian).
46. Apostolova RD, Shembel EM. O podbore konstruksionnogo materiala dlya istochnika toka na osnove sistemy Li-SO<sub>2</sub> [About the choice of construction material for a current source based on the Li-SO<sub>2</sub> system]. *Zhurn Prikl Khim*. 1993; 66: 293-298. (in Russian).
47. Zhang S, Ding MS, Jow TR. Self-discharge of Li/Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> batteries in relation to corrosion of aluminum cathode substrate. *J Power Sources*. 2001; 102: 16-20. doi: 10.1016/S0378-7753(01)00781-9.
48. Kawamura T, Tanaka T, Egashira M, Watanabe I, Okada S, Yamaki J. Methyl difluoroacetate inhibits corrosion of aluminum current collector for lithium ion cells. *Electrochim Solid State Lett*. 2005; 8: A459. doi: 10.1149/1.1993367.
49. Shironita S, Ihsan N, Konakawa K, Souma K, Umeda M. Investigation of nitriding treated Ni-free stainless steel as current collector for 5 V-class Li-ion secondary cell. *Electrochim Acta*. 2019; 295: 1052-1056. doi: 10.1016/j.electacta.2018.11.113.
50. Lin C, Ruan H. Multi-phase-field modeling of localized corrosion involving galvanic pitting and mechano-electrochemical coupling. *Corros Sci*. 2020; 177: 108900. doi: 10.1016/j.corsci.2020.108900.
51. Yamada Y, Yamada A. Review—superconcentrated electrolytes for lithium batteries. *J Electrochem Soc*. 2015; 162: A2406-A2423. doi: 10.1149/2.0041514jes.
52. Wang X, Yasukawa E, Mori S. Inhibition of anodic corrosion of aluminum cathode current collector on recharging in lithium imide electrolytes. *Electrochim Acta*. 2000; 45: 2677-2684. doi: 10.1016/S0013-4686(99)00429-6.
53. Krause LJ, Lamanna W, Summerfield J, Engle M, Korba G, Loch R, et al. Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyle imides; new lithium salts for lithium-ion cells. *J Power Sources*. 1997; 68: 320-325. doi: 10.1016/S0378-7753(97)02517-2.
54. Behl WK, Plichta EJ. Stability of aluminum substrates in lithium-ion battery electrolytes. *J Power Sources*. 1998; 72: 132-135. doi: 10.1016/S0378-7753(97)02700-6.
55. Abouimrane A, Ding J, Davidson IJ. Liquid electrolyte based on lithium bis-fluorosulfonyl imide salt: aluminum corrosion studies and lithium ion battery investigations. *J Power Sources*. 2009; 189: 693-696. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.08.077.
56. Matsumoto K., Inoue K, Nakahara K, Yuge R, Noguch T, Utsugi K. Suppression of aluminum corrosion by using high concentration LiTFSI electrolyte. *J Power Sources*. 2013; 231: 234-238. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.028.
57. McOwen DW, Seo DM, Borodin O, Vatamanu J, Boyle PD, Henderson WA. Concentrated electrolytes: decrypting electrolyte properties and reassessing Al corrosion mechanisms. *Energy Environ Sci*. 2014; 7: 416-426. doi: 10.1039/C3EE42351D.
58. Zhang C, Yamazaki A, Murai J, Park JW, Mandai T, Ueno K, et al. Chelate effects in glyme/lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide solvate ionic liquids, part 2: importance of solvate-structure stability for electrolytes of lithium batteries. *J Phys Chem C*. 2014; 118: 17362-17373. doi: 10.1021/jp504099q.
59. Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem Rev*. 2004; 104: 4303-4418. doi: 10.1021/cr030203g.
60. Yamada Y, Chiang CH, Sodeyama K, Wang J, Tateyama Y, Yamada A. Corrosion prevention mechanism of aluminum metal in superconcentrated electrolytes. *ChemElectroChem*. 2015; 2: 1687-1694. doi: 10.1002/celec.201500235.

61. Yang H, Kwon K, Devine TM, Evans JW. Aluminum corrosion in lithium batteries an investigation using the electrochemical quartz crystal microbalance. *J Electrochem Soc.* 2000; 147: 4399-4407. doi: 10.1149/1.1394077.
62. Peng C, Yang L, Zhang Z, Tachibana K, Yang Y, Zhao S. Investigation of the anodic behavior of Al current collector in room temperature ionic liquid electrolytes. *Electrochim Acta.* 2008; 53: 4764-4772. doi: 10.1016/j.electacta.2008.01.080.
63. Kuhnle RS, Lubke M, Winter M, Passerini S, Balducci A. Suppression of aluminum current collector corrosion in ionic liquid containing electrolytes. *J Power Sources.* 2012; 214: 178-184. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.054.
64. Zhang SS, Jow TR. Aluminum corrosion in electrolyte of Li-ion battery. *J Power Sources.* 2002; 109: 458-464. doi: 10.1016/s0378-7753(02)00110-6.
65. Zheng J, Lochala JA, Kwok A, Deng ZD, Xiao J. Research progress towards understanding the unique interfaces between concentrated electrolytes and electrodes for energy storage applications. *Adv Sci.* 2017; 4: 1700032. doi: 10.1002/advs.201700032.
66. Myung ST, Sasaki Y, Sakurada S, Sun YK, Yashiro H. Electrochemical behavior of current collectors for lithium batteries in non-aqueous alkyl carbonate solution and surface analysis by ToF-SIMS. *Electrochim Acta.* 2009; 55: 288-297. doi: 10.1016/j.electacta.2009.08.051.
67. Chu H, Noh H, Kim YJ, Yuk S, Lee JH, Lee J, et al. Achieving three-dimensional lithium sulfide growth in lithium-sulfur batteries using high-donor-number anions. *Nat Commun.* 2019; 10: 188. doi: 10.1038/s41467-018-07975-4.
68. Ma T, Xu GL, Li Y, Wang L, He X, Zhen J, et al. Revisiting the corrosion of the aluminum current collector in lithium-ion batteries. *J Phys Chem Lett.* 2017; 8: 1072-1077. doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b02933.
69. Wang S, Kravchuk KV, Filippin AN, Widmer R, Tiwari AN, Buecheler S, et al. Overcoming the high-voltage limitations of Li-ion batteries using a titanium nitride current collector. *ACS Appl Energy Mater.* 2019; 2: 974-978. doi: 10.1021/acsaem.8b01771.
70. Kuenzel M, Bresser D, Kim GT, Axmann P, Wohlfahrt-Mehrens M, Passerini S. Unveiling and amplifying the benefits of carbon-coated aluminum current collectors for sustainable  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathodes. *ACS Appl Energy Mater.* 2020; 3: 218-230. doi: 10.1021/acsaem.9b01302.
71. Gao H, Ma T, Duong T, Wang L, He X, Lyubinsky I, et al. Protecting Al foils for high-voltage lithium-ion chemistries. *Mater Today Energy.* 2018; 7: 18-26. doi: 10.1016/j.mtener.2017.12.001.
72. Jung R, Metzger M, Maglia F, Stinner C, Gasteiger HA. Chemical versus electrochemical electrolyte oxidation on NMC111, NMC622, NMC811, LNMO, and conductive carbon. *J Phys Chem Lett.* 2017; 8: 4820-4825. doi: 10.1021/acs.jpcclett.7b01927.
73. Julien CM, Mauger A. Functional behavior of  $\text{AlF}_3$  coatings for high-performance cathode materials for lithium-ion batteries. *AIMS Mater Sci.* 2019; 6: 406-440. doi: 10.3934/matensci.2019.3.406.