

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ  
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ  
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»  
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

# ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

---

---

## ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

---

---

### CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК  
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

**2 (70)**

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2020 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2020

*Я. С. ЖИГАЛЕНКО, А. А. АМЕТОВ, С. Т. КОХМЕТОВА, А. К. ГАЛЕЕВА*

ДГП «Центр физико-химических методов исследования и анализа»  
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ЛИТИЕВЫХ КОРРОЗИОННЫХ ПЛЁНКАХ, ОБРАЗОВАННЫХ В РАСТВОРАХ $\text{LiClO}_4$ В СМЕСИ ПК/ДМЭ**

**Аннотация.** Использование металлического лития в качестве анода для литий-ионных аккумуляторов привлекает особый интерес благодаря его высокой емкости, на порядок превышающей емкость коммерческих углеродных материалов. Однако проблема дендритообразования лития во время циклирования является главной проблемой препятствующей этому. Полное понимание механизма данного процесса позволило бы создать способы решения данной проблемы. Нами исследованы процессы переноса заряда в литиевых коррозионных пленках путем анализа поляризационных кривых на литии в электролите  $1\text{M LiClO}_4$  в смеси PC/DME при разных временах экспозиции электрода в электролите.

Исследования проводились методом микрополяризации, представляющим собой вольтамперометрические измерения короткого действия в трехэлектродной электрохимической ячейке в термостатируемых условиях. Установлено, что при микрополяризации вольтамперная характеристика практически линейна и характеризует собой закон Ома. При значительных интервалах поляризации и при разных скоростях развертки потенциала поляризационные кривые в электролите  $1\text{M LiClO}_4$  в ПК/ДМЭ хорошо аппроксимируются уравнением Батлера-Фольмера. При этом полученные значения коэффициента Тафеля  $58\text{mV}$  полностью подтверждают перенос заряда через границу раздела, как лимитирующую стадию.

**Ключевые слова:** литий, металлический анод, коррозия, перенос заряда, дендрит металла, поляризационная кривая.

**Введение.** Благодаря самому отрицательному электродному потенциалу лития ( $-3,045\text{V}$ ) и высокой теоретической емкости металлического анода  $\text{Li}$  ( $3860\text{ mAч}^{-1}$ ), которая в десять раз превышает значение графита ( $372\text{ mAч}^{-1}$ ), металлический литий является идеальным кандидатом для анодного материала аккумуляторов [1].

Однако применение металлического лития осложнено серьезными проблемами, одной из которых является образование дендритов лития при циклировании. В основном это связано с деградацией коррозионных пленок между электродом и электролитом [2]. Последние исследования литий-металлического анода направлены на повышение эффективности электрохимического циклирования лития, улучшения морфологии осаждения лития и уменьшения паразитных реакций между литием и жидким электролитом [3]. Ранние исследования, направленные на изучение литиевых систем аккумулятора с использованием апротонных органических растворителей в качестве электролита, предполагали химическую инертность лития в электролите, однако

впоследствии была установлена неизбежность образования коррозионных пленок на литии [4-5].

На сегодняшний день литиевые аккумуляторы сконструированы с использованием различных типов растворителей, таких как эфиры, полимеры, твердые оксиды и ионные жидкости. Оптимальным решением является использование органических карбонатных растворителей, из которых можно выделить: этиленкарбонат (ЭК) [6-7], пропиленкарбонат (ПК) [7-10], диметилкарбонат (ДМК) [11-15]. Для улучшения характеристик электролита используют дополнительные добавки. Основными солями, давно используемыми в качестве, растворенного вещества являются:  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$  и другие комплексные соли [15-17]. Использование электролита  $\text{LiClO}_4$ /ПК/тетраметилен сульфон в коммерческом продукте, может обеспечить также высокие показатели коэффициента диффузии и проводимости [18-19].

Однако до сих пор нет единого мнения по поводу процесса формирования пленки в результате коррозии на литиевом аноде и закономерностей переноса заряда в них. Авторами была отмечена необходимость проведения более последовательных и фундаментальных исследований по межфазной электрохимии на литиевых металлических анодах.

Целью данной работы является изучение закономерностей переноса заряда в коррозионных пленках путем анализа моделей образования и роста пленок при коррозии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения поляризационных кривых использовались следующие вещества и реактивы:  $\text{LiClO}_4$ , (перекристаллизованный и высушенный под вакуумом, Sigma-Aldrich); литий металлический (марка ЛЭ-1, ГОСТ 8774-75, Россия); ПК ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ ,  $\geq 99.7\%$ , Sigma-Aldrich); ДМЭ ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,  $\geq 99.0\%$ , Sigma-Aldrich). На основе данных реактивов был приготовлен электролит 1М раствор  $\text{LiClO}_4$  в смеси ПК/ДМЭ в объемном соотношении 80:20 в перчаточном боксе с инертной атмосферой без доступа воздуха и водяных паров.

Для проведения электрохимических исследований использовали потенциостат/гальваностат AUTOLAB 302n с вращающимся дисковым электродом (Нидерланды) и VERSA Stat 3F (США).

Исследования проводились методом микрополяризаций [20], который представляет собой вольтамперометрические измерения короткого действия в трехэлектродной электрохимической ячейке в термостатируемых условиях. В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая пластинка, в качестве электрода сравнения – металлический литиевый электрод, рабочим электродом служил литий, запрессованный в стеклянную трубочку с никелевым токоотводом. Развертка потенциала проводилась в интервале 0 - +10 мВ или 300 мВ относительно потенциала открытой цепи с разными скоростями развертки. На основании результатов измерения рассчитывалось

сопротивление коррозионной пленки на поверхности литиевого электрода в течение длительного времени.

Все работы с металлическим литием проводились в ламинарном перчаточном боксе с сухой инертной атмосферой и оборудованный термостатируемой камерой в которую помещалась ячейка с электролитом и электродами при измерениях. Температура поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ . Термостатирование осуществлялось с помощью термостата (Cole-Parmer, США). Все измерения проводились после термостатирования системы не менее 2 ч.

Рабочие электроды представляли собой торец цилиндрика металлического лития, запрессованного в тефлоновую или стеклянную трубочку и насаженного на острую никелевую иглу в качестве токоотвода. Запрессовка лития осуществлялась в специализированном перчаточном боксе с инертной атмосферой. Стеклянные трубочки были отполированы с рабочего торца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поляризационные кривые на литии, корродирующем определенное время в электролите, чаще всего представляют собой прямые линии, которые отображают закон Ома при прохождении тока через систему литий-пленка-электролит. При этом основную часть формального электрохимического перенапряжения на литии составляет падение напряжения на сопротивлении пленки. То есть перенапряжение определяется не переносом через границу раздела, а переносом в объеме пленки. При этом почти всегда возможно увидеть некоторые отклонения от прямолинейности, причем величина этого отклонения наиболее выражена для начальных участков, когда толщина пленки меньше. На рисунке 1 представлены примеры поляризационных кривых, снятых через определенное время в течение 24 ч в электролите на основе смеси ПК/ДМЭ.

Полученные кривые показывают, что один из наиболее часто встречающихся отклонений от закона Ома, в нашем случае, является отклонение на начальных стадиях в виде восходящей кривой с последующим переходом в линейный участок. Такие отклонения определяются свойствами формирующейся пленки и протекающими в них процессами переноса заряда.

Поскольку сопротивление пленки пропорционально ее толщине, эту характеристику широко используют вместо толщины при исследовании закономерностей роста пленок (рисунок 2).

Зачастую в эксперименте обнаруживается пропорциональность толщины пленки корню квадратному из времени коррозии. Теоретическое описание было дано для корневой зависимости, как процесса, лимитируемого переносом реагента через слой продукта [20].

На рисунке 3 представлена зависимость сопротивления пленки от корня квадратного из времени коррозии, которая имеет линейный участок в начале, что можно трактовать, как наличие диффузного контроля процесса коррозии.

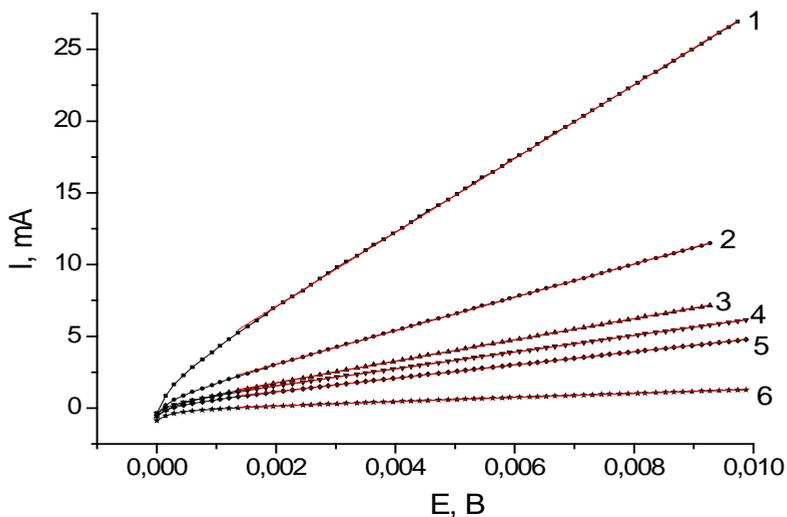


Рисунок 1 – Поляризационные кривые на литиевом электроде при разном времени его экспозиции в электролите 1M LiClO<sub>4</sub> в ПК/ДМЭ (время выдержки электрода в электролите, мин: 1 – 1; 2 – 150; 3 – 311; 4 – 444; 5 – 600; 6 – 1440)

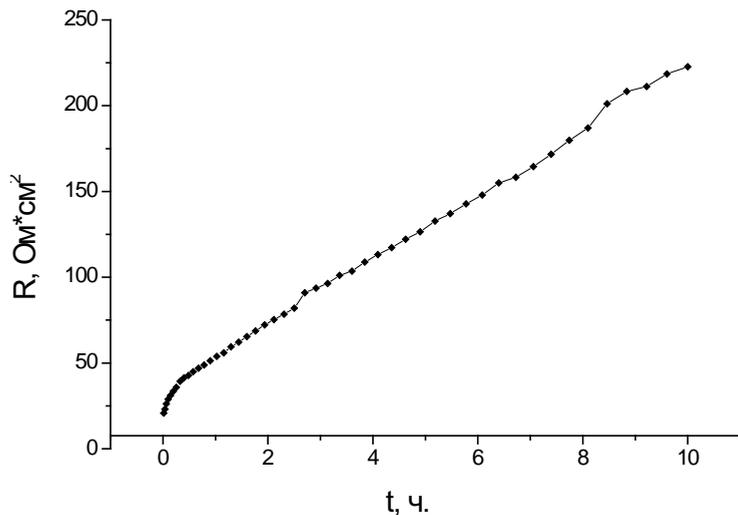


Рисунок 2 – Зависимость сопротивления коррозионной пленки на литии от времени экспозиции в электролите 1M LiClO<sub>4</sub> в ПК/ДМЭ

Использование малых интервалов развертки потенциала, продиктованное стремлением к уменьшению воздействия на электрод с другой стороны приводит к возможности линеаризации поляризационной кривой в соответствии с линейным приближением экспоненты при малых значениях аргумента. В связи с этим интервал поляризации был расширен до 300 мВ при использовании разных скоростей развертки.

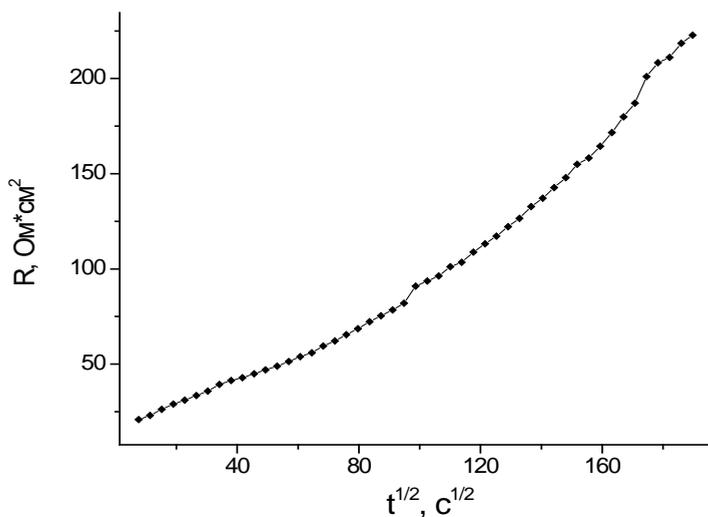


Рисунок 3 – Зависимость сопротивления коррозионной пленки на литии от корня квадратного из времени экспозиции в электролите 1М LiClO<sub>4</sub> в ПК/ДМЭ

На рисунке 4 видно, что при скоростях развертки от 20 мВ/с и выше мы имеем почти идеальную прямую линию, характеризующую закон Ома. Уменьшение скорости развертки ведет к искривлению поляризационной кривой с образованием некоторого прогиба, и кривая приобретает вид возрастающей экспоненты или параболы. Такое поведение явно свидетельствует о

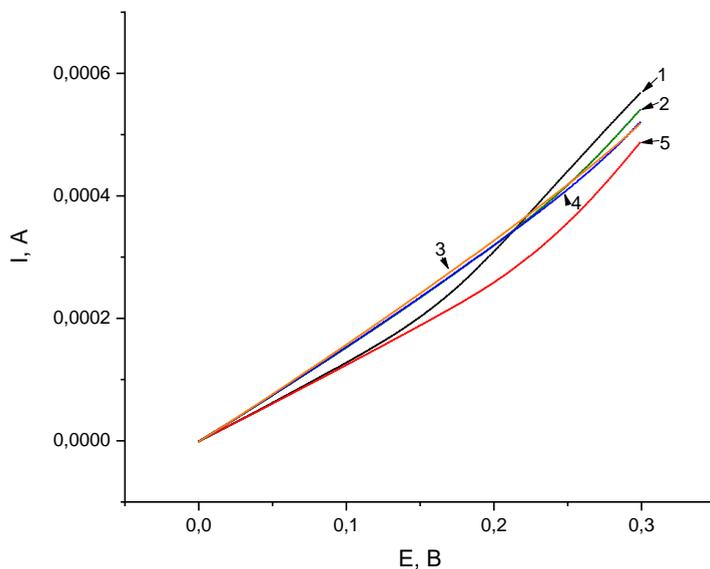


Рисунок 4 – Поляризационные кривые на литии, полученные при разных скоростях развертки в электролите 1М LiClO<sub>4</sub> в ПК/ДМЭ (скорость развертки потенциалов, мВ/с: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 7; 4 – 15; 5 – 25)

том, что кроме омического переноса у нас проявляется еще и другой вид переноса, связанный, например, с процессом на границе раздела, когда проявляется существенный вклад поляризации границы, который и искажает линейную зависимость. Такое возможно тогда, когда уменьшается вклад перенапряжения переноса заряда в объеме пленки, и увеличивается на границе раздела.

В этом случае электрохимическая кинетика замедленного переноса на границе в количественном выражении может быть представлена разностью экспонент (уравнение Батлера-Фольмера):

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (1)$$

Аппроксимация экспериментальных кривых проводилась в программе Origin. Для аппроксимации кривых переведем уравнение в следующий упрощенный вид:

$$i = A \cdot \exp(t \cdot b) - A \cdot \exp(-t \cdot (1-b)) \quad (2)$$

На рисунке 5 представлена поляризационная кривая с предположительным наличием контроля переноса заряда. Красной пунктирной линией обозначена кривая уравнения 2, описывающая экспериментальную кривую. Визуально сравнивая две кривые, можно сказать, что уравнение достаточно точно описывает кривую, коэффициент корреляции которой составляет 0,99962. При этом значения коэффициента  $RT/nF$  в показателе экспоненты вполне отвечают своему физическому смыслу, поскольку их величина прак-

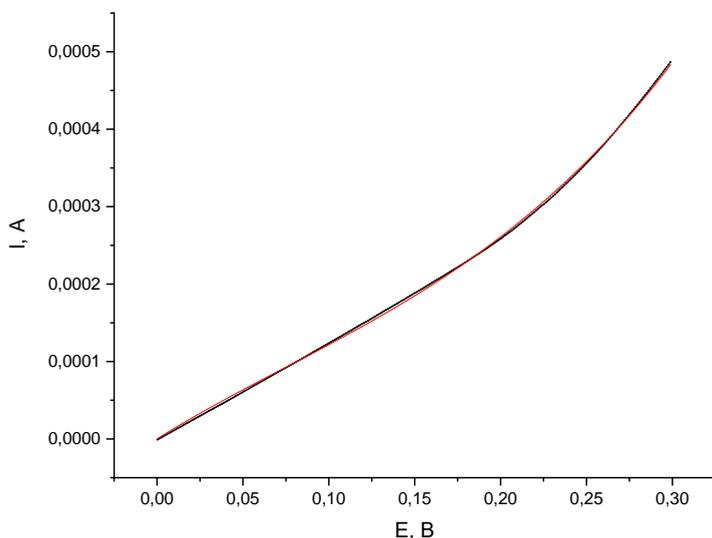


Рисунок 5 – Аппроксимация уравнением 2 поляризационной кривой на литиевом электроде в электролите 1М LiClO<sub>4</sub> в ПК/ДМЭ при скорости развертки 5 мВ/с

Параметры аппроксимирующей кривой для уравнения Батлера-Фольмера

Уравнение		$A \cdot \exp(x \cdot t \cdot b) - A \cdot \exp(-x \cdot t \cdot (1-b))$
Значения коэффициентов	$A$	$8,2032 \cdot 10^{-5}$
	$t$	17,095
	$b$	0,348
Коэффициент корреляции		0,99962

тически соответствует теоретическому значению 58 мВ, что укладывается в теорию замедленного переноса заряда (таблица).

С другой стороны, линейные характеристики при высоких скоростях развертки характеризуют омический перенос заряда в пленке.

Такое проявление замедленности переноса заряда через границу при длительной поляризации может быть обусловлено существенным увеличением проводимости объема при поляризации.

**Выводы.** Анализ закономерностей переноса заряда через коррозионные пленки на литии показал, что поляризация этого процесса описывается зависимостями переноса заряда в фазе пленки. Простейшая линейная зависимость характеризует закон Ома, а получаемая при больших поляризациях экспоненциальная зависимость характеризует границу раздела с замедленной стадией переноса заряда, а перенос в объеме пленки зависит от длительности поляризации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] R. Xue, H. Huang., X. Huang., L. Chen. Storage study of lithium battery with PEO/PC/LiClO<sub>4</sub> electrolyte // *Solid State Ionics.* – 1994. – Vol. 74. – P. 133-136.
- [2] R. Wang., W. Cui., F. Chu., F. Wu. Lithium metal anodes: present and future // *Journal of Energy Chemistry.* – 2020. – Vol. 48. – P. 145-159.
- [3] Кедринский И.А. и др. Химические источники тока с литиевым электродом. – Красноярск: Красноярский ун-т, 1983. – С. 247.
- [4] Кедринский И.А., Герасимова Л.К., Шилкин В.И., Шмыдько И.И. Коррозия анода в литиевых источниках тока // *Электрохимия.* – 1995. – Т. 31, № 4. – С. 365-372.
- [5] M. Winter., R. J. Brodd. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? // *Chemical Review.* – 2004. – Vol. 104. – P. 4245-4269.
- [6] R. Selim., P. Bro. Some Observations on Rechargeable Lithium Electrodes in a Propylene Carbonate Electrolyte // *Journal of Electrochemical Society.* – 1974. – Vol. 121. – P. 1457.
- [7] X. Han, L. Lu, Y. Zheng, X. Feng, Z. Li, J. Li, M. Ouyang. A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle // *eTransportation.* – 2019. – Vol. 1. – P. 100005.
- [8] K. Nishikawa., T. Sakka., Y. H. Ogata. Measurement of concentration profile during charging of Li battery anode materials in LiClO<sub>4</sub>-PC electrolyte // *Electrochimica Acta.* – 2007. – Vol. 53. – P. 218-223.
- [9] T. R. Kartha., B. S. Mallik. Revisiting LiClO<sub>4</sub> as an electrolyte for Li-ion battery: Effect of aggregation behavior on ion-pairing dynamics and conductance // *Journal of Molecular Liquids.* – 2020. – Vol. 302. – P. 112536.

- [10] K. N. Wood., M. Noked., N. P. Dasgupta. Lithium metal anodes: Toward an improved understanding of coupled morphological, electrochemical, and mechanical behavior // ACS Energy Letters. – 2017. – Vol. 2. – P. 664-672.
- [11] M. Dahbi., F. Ghamouss., F. Tran-Van., D. Lemordant., M. Anouti. Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF<sub>6</sub> electrolytes for electrochemical storage // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196. – P. 9743-9750.
- [12] T. Doi., R. Masuhara., M. Hashinokuchi., Y. Shimizu., M. Inaba. Concentrated LiPF<sub>6</sub>/PC electrolyte solutions for 5-V LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> positive electrode in lithium-ion batteries // Electrochimica Acta. – 2016. – Vol. 209. – P. 219-224.
- A. V. Churikov., I. M. Gamayunova., A. V. Shirokov. Ionic processes in solid-electrolyte passivating films on lithium // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2000. – Vol. 4. – P. 216-224.
- [13] W. B. Gu., C. Y. Wang., J. W. Weidner., R. G. Jungst., G. Nagasubramanian. Computational Fluid Dynamics Modeling of a Lithium/Thionyl Chloride Battery with Electrolyte Flow // Journal of Electrochemical Society. – 2000. – Vol. 147. – P. 427.
- [14] H.C.K. Han., D. Lamdolt. Rotating disc electrode study of anodic dissolution of iron in concentrated chloride media // Chemical Information. – 1975. – Vol. 6. – P. 32.
- [15] F. Zhang, Y. Wang, W. Guo, P. Mao. Yolk-shelled sn@c@mno hierarchical hybrid nanospheres for high performance lithium-ion batteries // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 829. – P. 362-374.
- [16] L. Li, W. Li, J. Li, Q. Yu. Synthesis of highly monodispersed sno<sub>2</sub>/carbon nanocomposites for li-ion battery anode // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2020. – Vol. 20. – P. 4398-4403.
- [17] J. Hong, G. Park, D. Jung, Y. Kang. Lithium ion storage mechanism exploration of copper selenite as anode materials for lithium-ion batteries // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 827. – P. 458-469.
- [18] S. Suh, H. Choi, K. Eom, H. Kim. Enhancing the electrochemical properties of a si anode by introducing cobalt metal as a conductive buffer for lithium-ion batteries // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 827. – P. 548-554
- [19] J. Zhang, Y. Zhang, S. Huang. BC<sub>2</sub>N/Graphene Heterostructure as a Promising Anode Material for Rechargeable Li-Ion Batteries by Density Functional Calculations // Journal Of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – P. 30809-30818.
- [20] X. Gui, G. Hao, W. Jiang. A comprehensive review of Cr-,Cr- Ti-based anode materials for Li-ion batteries // Ionics. – 2019. – Vol. 23. – P. 456-468.

## Резюме

*Я. С. Жигаленок, А. А. Аметов, С. Т. Кохметова, А. К. Галеева*

### LiClO<sub>4</sub> ПК/ДМЭ ШЕШІМДЕРІНДЕ ҰСЫНЫЛҒАН ЛИТИЙ КОРРОЗИЯЛЫ ФИЛМДЕРІНДЕГІ АҚЫ АУЫСТЫРУДЫ ЗЕРТТЕУ

Литий-ионды аккумуляторлар үшін анод ретінде металл құюды пайдалану коммерциялық көміртегі материалдарының сыйымдылығынан жоғары сыйымдылыққа байланысты ерекше қызығушылық тудырады. Алайда, бұған кедергі келтіретін басты проблема циклдеу кезінде литийдің дендрит түзілу проблемасы болып табылады. Бұл үдерістің механизмін толық түсіну осы проблеманы шешу жолдарын құруға мүмкіндік берер еді. Бұл жұмыста біз литиядағы поляризациялық қисықтарды талдау арқылы литиядағы 1M LiClO<sub>4</sub> электролитіндегі PC / DME қоспасындағы электродты электролитте ұстаудың әр түрлі уақыттарында LiClO<sub>4</sub> электролитіндегі поляризациялық қисықтарды талдау арқылы литийлі коррозиялық үлдірлердегі зарядты тасымалдау процестерін зерттедік. Зерттеулер термостатикалық бақыла-

натын жағдайларда үш электрохимиялық ұяшықта қысқа әрекетті вольтамперометриялық өлшеуді білдіретін микрополяризация әдісімен жүргізілді. Вольт-амперлік сипаттама микрополяризация кезінде сызықты және Ом заңын сипаттайды. Поляризацияның Елеулі интервалдары және потенциалдың сканерлеу жылдамдығында 1М LiClO<sub>4</sub> электролитінде ПК/ДМЭ поляризациялық қисықтар Батлер-Вольмер теңдеуімен жақсы аппроксимацияланады. Сонымен қатар, 58 мВ Тафель коэффициентінің алынған мәндері шекті саты ретінде бөлім шекарасы арқылы зарядтың тасымалдануын толық растайды.

**Түйін сөздер:** литий, металл анод, коррозия, зарядты беру, металл дендрит, поляризация қисығы.

### Summary

*Ya. S. Zhigalyenok, A. A. Ametov, S. T. Kokhmetova, A. K. Galeyeva*

#### RESEARCH OF CHARGE TRANSFER IN LITHIUM CORROSION FILMS FORMED IN LiClO<sub>4</sub> SOLUTIONS IN PC/DME MIXTURE

The use of lithium metal as an anode for lithium-ion batteries is of particular interest due to its high capacity, which is an order of magnitude higher than the capacity of commercial carbon materials. However, the problem of lithium dendritic formation during cycling is the main problem preventing this. A full understanding of the mechanism of this process would create ways to solve this problem. In this work, the charge transfer processes in lithium corrosion films in a 1M LiClO<sub>4</sub> electrolyte in a PC / DME mixture were studied by analyzing the polarization curves on lithium at different times of electrode exposure in the electrolyte.

The studies were carried out by the method of micropolarization, which is a voltametric measurement of short action in a three-electrode electrochemical cell in thermostatically controlled conditions. It was found that with micropolarization the current-voltage characteristic is almost linear and characterizes Ohm's law. At significant polarization intervals and at different potential scan rates, the polarization curves in 1M LiClO<sub>4</sub> electrolyte in PC / DME are well approximated by the Butler-Volmer equation. Moreover, the obtained values of the Tafel coefficient of 58 mV completely confirm the charge transfer through the interface, as a limiting stage.

**Key words:** lithium, metal anode, corrosion, charge transfer, metal dendrite, polarization curve.