

УДК 621.136

**ИССЛЕДОВАНИЕ И ДИАГНОСТИКА ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ШУМОВ****I. Динамика электрохимических шумов литиевого электрода в апротонных органических электролитах****Л. С. Каневский***Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 23.06.08 г.

С помощью метода электрохимических шумов исследованы процессы, протекающие на Li-электроде в бестоковом состоянии и при поляризации в апротонных органических электролитах. Анализом шумовых характеристик Li-электрода подтверждено, что при его катодной и анодной поляризации электрохимический процесс локализован под пассивирующей пленкой. Установлена корреляция между интенсивностью флуктуаций потенциала поляризуемого Li-электрода и стабильностью его поверхности в ходе циклирования: чем ниже мощность электрохимических шумов в том или ином электролите, тем меньше степень дендритообразования на поляризуемом электроде. Это открывает возможность использования шумового экспресс-скрининга органических электролитов для перезаряжаемых источников тока с отрицательным электродом из металлического лития.

Using the method of electrochemical noise the processes proceeding on no polarized Li electrode in a stationary condition and during its polarization in different aprotic organic electrolytes are investigated. By the analysis of Li electrode noise characteristics it is confirmed, that electrochemical process at cathodic and anode polarization is localized under passivated film. In the course of study of electrochemical noise of Li electrode is established the correlation between intensity of potential fluctuations and stability of a Li electrode in a course of its cycling. It is shown, that low intensity of electrochemical noise is characteristic for systems with high lithium cycling efficiency and absence of dendrites. This offers the possibility of using the method of electrochemical noises for express-screening of organic electrolytes for rechargeable batteries with negative electrode of metal lithium.

ВВЕДЕНИЕ

Современный этап развития теоретической и прикладной электрохимии характеризуется возросшим интересом к изучению и пониманию механизма электродных процессов как на макро-, так и на микроуровне, что повлекло за собой использование тонких методов исследования. Один из них связан с изучением флуктуационных электрохимических явлений (шумов), систематические исследования которых были начаты более 40 лет назад [1].

В общем случае различают электрохимические флуктуации двух типов: а) равновесные шумы, обусловленные тепловым движением входящих в электрохимическую систему частиц, и имеющие среднеквадратичную амплитуду порядка 10^{-9} В; б) неравновесные шумы, полная энергия которых намного превышает энергию теплового движения, а амплитуда флуктуаций потенциала достигает нескольких сотен милливольт. Неравновесные электрохимические шумы представляют большой интерес для исследователей реальных процессов, протекающих на электродах различных прикладных объектов электрохимии, в частности химических источников тока.

Одной из главных причин возникновения неравновесных электрохимических шумов является микро- и макрогетерогенность поверхности электродов. В свое время, анализируя процесс растворения

совершенно однородных по составу и состоянию поверхности металлов в кислых средах, А. Н. Фрумкин [2] пришел к выводу о том, что катодные и анодные процессы статистически распределены на поверхности металла. Согласно расчетам, выполненным позже А. И. Красильщиковым [3–6], даже в случае совершенно однородного металла на его границе с электролитом всегда имеют место значительные мгновенные локальные разности потенциалов, среднеквадратичное значение которых может достигать сотен милливольт. Подобные колебания потенциала в случае неравновесного электрода способствуют возникновению элементарных анодных и катодных электрохимических процессов.

Интенсивные флуктуации потенциала, существенно превышающие тепловые шумы, наблюдали при протекании коррозионных процессов на платиновом электроде [1], а также ряде других коррозионных систем [7, 8]. При этом уровень избыточного низкочастотного шума оказался зависящим от всевозможных факторов (химической или механической обработки, травления, наличия инородных включений и др.), приводящих к активации поверхности и возникновению электрохимической гетерогенности поверхности электрода. На основании результатов работ по исследованию неравновесных электрохимических шумов в разных процессах был сделан вывод, что исследование шумовых явлений является перспективным методом изучения коррозионных и некоторых дру-

гих систем [7, 9], что полностью подтвердилось в настоящее время. С помощью шумового метода исследованы различные процессы коррозии [10–19], электрохимическое травление металлов и полупроводников [8, 20], электрокристаллизация металлов [21, 22], ряд разнообразных первичных и перезаряжаемых химических источников тока [19, 23–27].

Представилось весьма привлекательным использовать метод электрохимических шумов для изучения электродных процессов в литиевых источниках тока. Как известно, поверхность Li-электрода, находящегося в апротонном электролите, покрыта изолирующей пассивирующей твердоэлектролитной пленкой — слоем продуктов взаимодействия лития с окружающей средой и электролитом [28–31]. Эта пленка, обладающая свойствами ионопроводящего твердого электролита с некоторой электронной проводимостью, обуславливает временную стабильность электрода, одновременно не препятствуя протеканию на нем электрохимических процессов, в том числе и процессов коррозии [32, 33]. Энергетическая неоднородность поверхности лития, о которой говорилось выше, является причиной того, что процесс коррозии и ее продукты неравномерно распределены на поверхности металла под пленкой, вследствие чего и возникают флуктуации потенциала — электрохимические шумы. Интенсивность шумов является функцией как скорости коррозии лития (зависящей от природы электролита), так и характера пассивирующей пленки, определяемой опять-таки природой электролита.

При анодной и катодной поляризации пассивирующая пленка подвергается деструкции и растрескивается, вследствие чего обнажается активная поверхность металла [30, 31, 34]. Тем самым создаются условия повышенной неоднородности поверхности, приводящей к возникновению интенсивных неравновесных электрохимических шумов аналогично поведению полупроводникового кремния, анодное травление которого сопровождается хаотическими флуктуациями потенциала [20].

Целью настоящей работы являлось изучение характера электрохимических шумов на Li-электроде как в неполяризованном состоянии, так и при наложении на электрод возмущений — катодной и анодной поляризации, т. е. в условиях, характерных для работы реального литиевого источника тока. Особое внимание было обращено на установление зависимости шумовых явлений от природы апротонного электролита.

Предполагалось, используя результаты исследования электрохимических шумов, получить дополнительную информацию о процессах, протекающих на электродах литиевых источников тока при их работе

и расширить наши представления о механизме работы указанных устройств. Большой интерес в этом отношении могут представить исследования электрохимических шумов, возникающих при разряде элементов системы Li–SOCl₂, поскольку характерные процессы активации и пассивации при работе этих элементов обусловлены функционированием не только литиевого анода, но и углеродного катода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические измерения

В исследованиях были использованы экспериментальные подходы, применяемые при изучении коррозионных процессов методом электрохимических шумов [11–15, 35], в частности, измерение флуктуаций разности потенциалов между двумя идентичными по размеру и характеру предварительной подготовки гладкими металлическими пластинами (в нашем случае — Li-электродами). Следует иметь в виду, что рабочий электрод в литиевых источниках тока исходно также представляет собой гладкую пластину, что полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к объектам шумовых исследований.

Методика экспериментов при изучении электрохимических шумов Li-электродов выглядела следующим образом. В ячейку помещали три идентичных по размеру Li-электрода — рабочий, вспомогательный и эталонный (электрод сравнения), которые готовили путем навальцовывания тонкого (0,3–0,4 мм) слоя металлического лития на поверхность мелкоячеистой никелевой сетки. В качестве электролитов были выбраны широко применяющиеся в литиевых источниках тока системы, содержащие разные соли и органические растворители: 1 M LiClO₄ в 1,3-диоксолане (Эл-1), 1 M LiN(CF₃SO₂)₂ в 1,3-диоксолане (Эл-2), 1 M LiPF₆ в смеси (1:1 об.) этиленкарбонат-диэтил-карбонат (коммерческий электролит LP-40) (Эл-3). LiClO₄ квалификации «х.ч.» сушили прогревом в вакууме при 150–180°C в течение 5 ч, а бис(трифторметилсульфонил)имид лития LiN(CF₃SO₂)₂ (фирма 3M, США) — прогревом в вакууме при 70°C в течение 6 ч. 1,3-диоксолан, а также электролит LP-40 (оба фирмы Merck, Германия) использовали без дополнительной очистки. В электролиты Эл-1 и Эл-2, содержащие 1,3-диоксолан, во избежание его полимеризации в ходе эксперимента вводили антиполимеризационный компонент — триэтиламин в количестве 0,1% [36]. Все операции по изготовлению электродов, приготовлению электролита и сборке ячеек проводили в перчаточном боксе в атмосфере осушенного аргона. Электрические контакты между электродами и токоподводами к измерительной установке тщательно пропаивали для

устранения неконтролируемых омических сопротивлений, которые могли быть источником паразитных шумов. С целью уменьшения внешних электрических наводок ячейки в ходе измерений помещали в заземленную фарадеевскую клетку.

Спустя сутки после заполнения ячейки электролитом, когда состояние Li-электродов окончательно стабилизировалось (свидетельством этого являлось уравнивание потенциалов рабочего и вспомогательного Li-электродов), в течение определенного времени (как правило, 20–30 мин), проводили попеременно анодную и катодную гальваностатическую поляризацию рабочего электрода. Неполаризуемый эталонный Li-электрод является достаточно стабильным электродом сравнения с невысоким уровнем собственных шумов, сопоставимым с уровнем шумов непolarизованного исследуемого электрода в стационарном состоянии. Использование в работе такого эталонного электрода исключалась возможность внесения в систему помех в виде не учитываемых шумов от какого-либо постороннего электрода сравнения. С целью уменьшения невоспроизводимости результатов, связанной с изменением состояния поверхности Li-электрода в ходе наложения тока, каждую последующую поляризацию проводили спустя 2–3 ч после очередной поляризации. Всего же каждый электрод подвергали воздействию поляризующего тока не более 4 раз (по две катодных и анодных поляризации).

Поляризационная цепь включала источник питания (батарея марганцево-цинковых элементов типа «Крона») и стандартный магазин сопротивлений Р-33. Электрохимические измерения осуществляли с помощью малощумящего многофункционального потенциостата-гальваностата «Electrochemical Interface Solartron 1286» (британская фирма Schlumberger), оборудованного высокочувствительным (погрешность измерения потенциала ≤ 1 мкВ) прецизионным цифровым вольтметром с высоким (10 ГОм) входным сопротивлением. Считывание дискретно (частота 1 Гц) измеряемых значений потенциала электродов производилось с использованием коммутированного с компьютером встроенного интерфейса GPIB IEEE-488.

Обработка экспериментальных данных

Компьютерную обработку экспериментальных данных, графические построения и ряд расчетов шумовых характеристик проводили с помощью табельного пакета программ Microcal Origin 6.1 [37].

Специфика математической и графической обработки полученных результатов состояла в том, что оценку электрохимических шумов приходилось

производить в условиях, когда разность потенциалов, измеряемая в ходе эксперимента, менялась намного больше, нежели интересующие нас шумовые составляющие. В исследованной нами конкретной системе (Li-электрод в органических электролитах) изменение потенциала электрода в ходе поляризации составляло, как правило, несколько десятков (иногда сотен) милливольт, тогда как средняя амплитуда флуктуаций потенциала не превышала нескольких десятков (редко, нескольких сотен) микровольт, т. е. была на 3–4 порядка меньше изменения потенциала электрода. Поэтому при графическом воспроизведении результатов эксперимента в обычном масштабе флуктуации потенциала электрода были либо совсем неразличимы, либо проявлялись весьма нечетко; они становились видны лишь при значительном увеличении масштаба. В то же время для оценки шумов необходимо анализировать не только их интенсивность, но и характер, в первую очередь — изменение интенсивности флуктуаций во времени. Выявить флуктуационный мини-процесс на фоне макро-помехи (тренда потенциала) удастся при использовании операции фильтрации, одним из способов которой является компьютерный фитинг.

Фитинг заключается в подборе аппроксимирующего полинома, графический облик которого максимально приближен к графической форме экспериментальной кривой, и удалении тренда путем вычитания подобранного полинома из экспериментальных данных.

Согласно [38], достаточно корректные результаты получаются при удалении тренда потенциала фитингом полиномом 5-го порядка; близкий результат был получен в работе [39]. Следует иметь в виду, что в каждом конкретном случае порядок оптимальных для проведения фитинга полиномов может меняться в зависимости от характера электрохимических шумов и природы тренда, определяемого причинами возникновения детерминированного сигнала (например, изменением состояния исследуемых электродов, нестабильностью электрода сравнения и т. п. [38, 40]). Использование компьютерного фитинга позволяет визуально подбирать полином, образ которого наиболее приближается по форме к образцу экспериментальной кривой, что существенно упрощает операцию удаления тренда. При этом операция подбора оптимальных полиномов упрощается тем, что пакет Microcal Origin 6.1 включает, среди прочих, программы оценки регрессии полиномов и определения среднеквадратичного отклонения (стандартной девиации) при проведении компьютерного фитинга.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимические шумы Li-электродов в апротонных органических электролитах и их динамика при анодной и катодной поляризации

В холостых экспериментах (измерения с закороченным входом прибора) было установлено, что среднее значение амплитуды собственного шума (во временном пространстве) потенциостата-гальваностата «Electrochemical Interface» не превышает 3 мкВ.

Стационарное состояние неполяризуемых Li-электродов, характеризующееся сравнительно невысоким и постоянным уровнем интенсивности флуктуаций потенциала, устанавливается вскоре после погружения электродов в растворы электролитов.

В ходе длительной (до 5 сут) выдержки неполяризованных электродов в электролите интенсивность флуктуаций практически не менялась, что свидетельствовало о наличии на поверхности лития устойчивой пассивной пленки, дырочной проводимостью которой обеспечивается подпленочная коррозия ли-

тия. Эти результаты согласуются со стабилизацией импедансных характеристик Li-электрода, наблюдавшейся при выдержке этого электрода в апротонном органическом электролите [41].

Средняя амплитуда флуктуаций потенциала Li-электрода во всех указанных выше исследованных электролитах близка (рис. 1) и колеблется в интервале 3–4 мкВ. Стандартная девиация σ флуктуаций потенциала электрода несколько превышала девиацию собственного шума прибора (~ 2 мкВ) и составляла (мкВ): в электролите Эл-1–2.12, в электролите Эл-2–2.25, в электролите Эл-3–3.05. Таким образом, можно считать полученные результаты достаточно корректными и не связанными непосредственно с собственными шумами измерительной установки.

Поляризация Li-электрода сравнительно небольшими токами (~ 50 мкА/см²) приводит к определенному изменению состояния поверхности лития, что находит свое выражение в некотором возрастании амплитуды электрохимических шумов (рис. 2). Следует отметить более или менее одинаковый характер

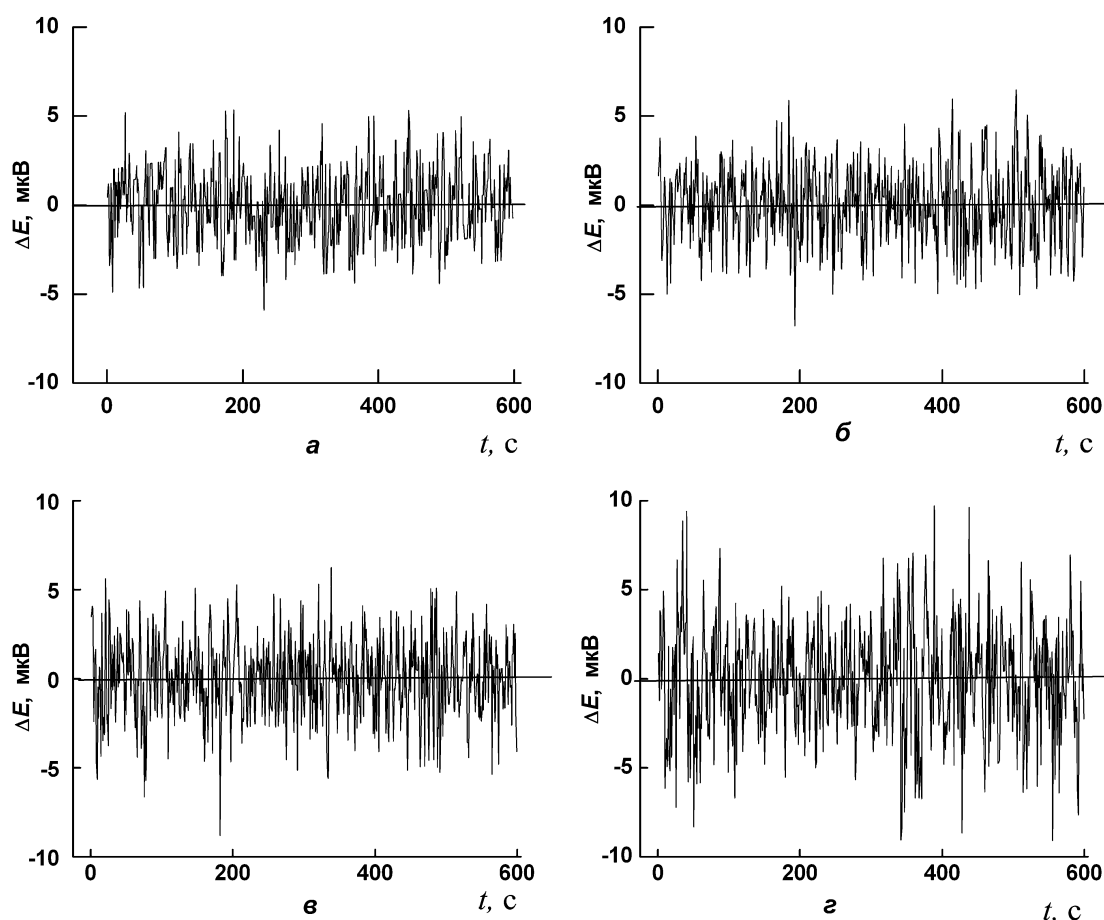


Рис. 1. Собственный электрический шум измерительного устройства (а) и электрохимические шумы неполяризуемого литиевого электрода в стационарном состоянии в электролитах: б — 1 М LiClO₄ в 1,3-диоксолане, в — 1 М LiN(CF₃SO₂)₂ в 1,3-диоксолане, г — 1 М LiPF₆ в смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат

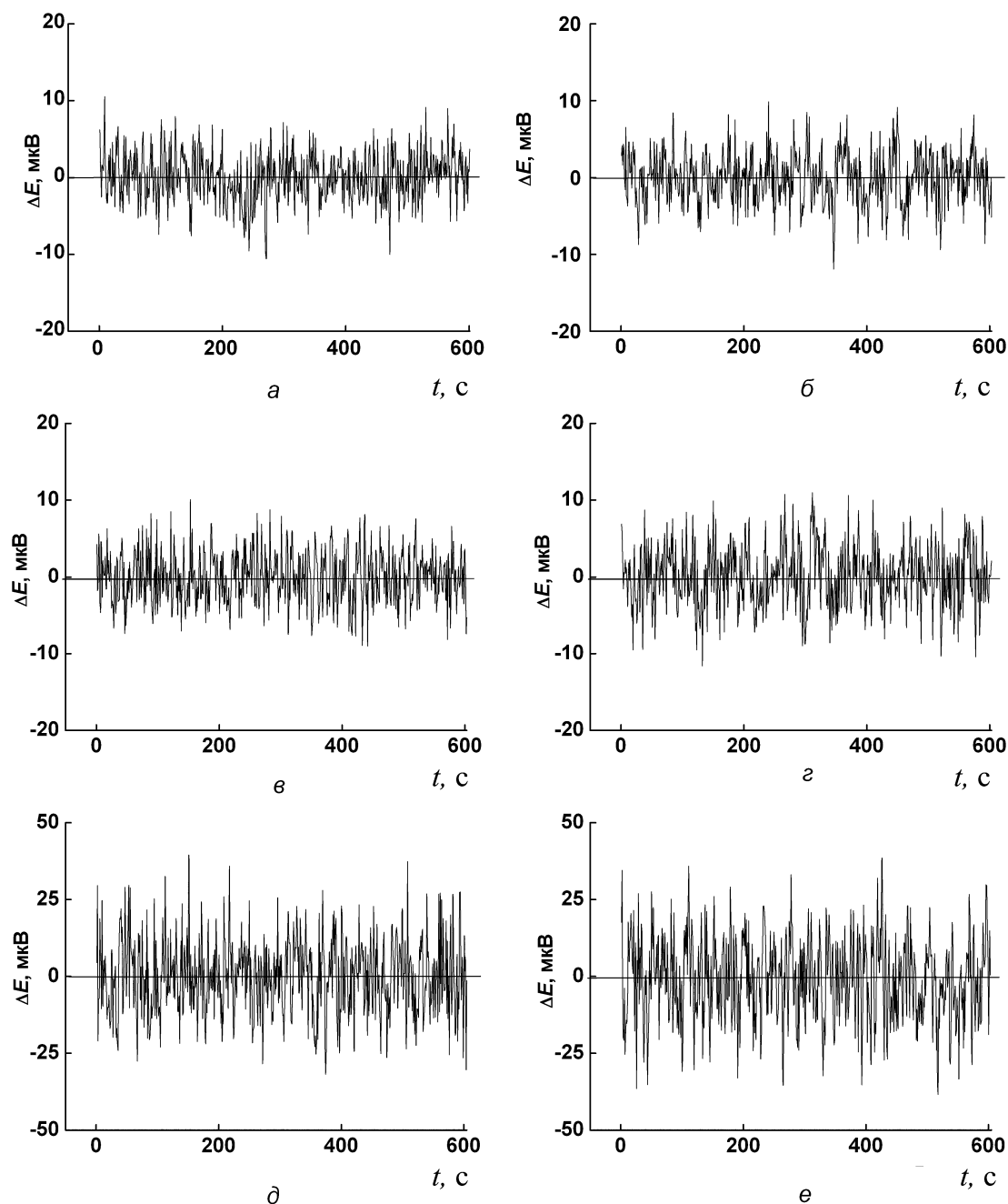


Рис. 2. Электрохимические шумы литиевого электрода при анодной (а, в, д) и катодной (б, г, е) поляризации ($j = 50 \text{ мкА/см}^2$) в электролитах: 1 М LiClO_4 в 1,3-диоксолане (а, б); 1 М $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в 1,3-диоксолане (в, г); 1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат (д, е)

шумов при анодной и катодной поляризации; сама интенсивность шумов незначительна. Таким образом, возмущение не носит кардинального характера, т. е. складывается впечатление, что лишь несколько интенсифицирован процесс подпленочной коррозии без заметного выхода этого процесса за пределы пассивирующей пленки.

При поляризации Li-электрода большим током (1000 мкА/см^2 , что соответствует стандартной нагрузке при циклировании литиевых аккумуляторов) состояние лития существенно меняется. В первую очередь, резко возрастает амплитуда флуктуаций потенциала электрода (рис. 3), что свидетельствует о его активировании и деструкции поверхностной пассивирующей пленки.

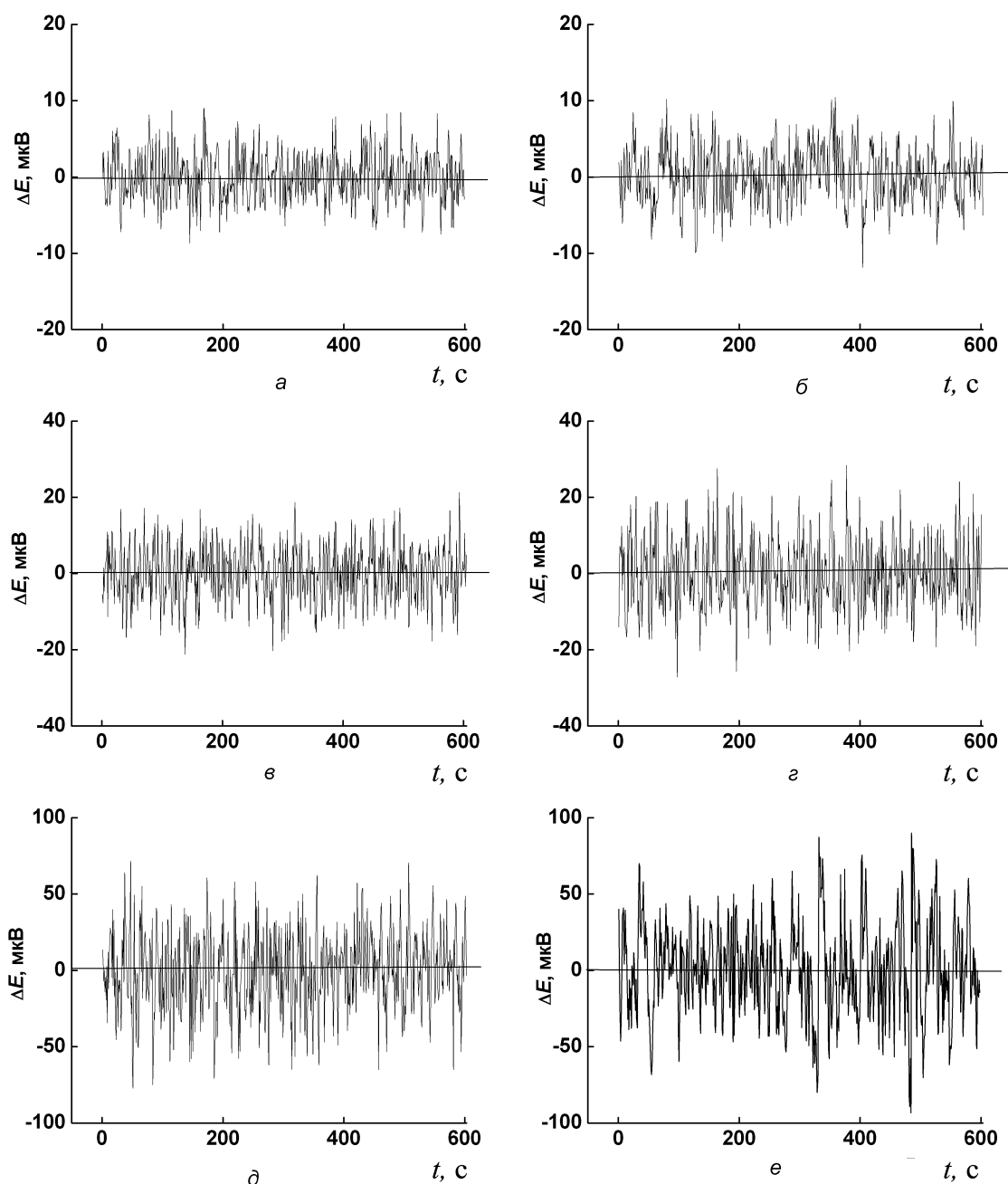


Рис. 3. Электрохимические шумы литиевого электрода при анодной (а, в, д) и катодной (б, г, е) поляризации ($j = 1000 \text{ мкА/см}^2$) в электролитах: 1 М LiClO_4 в 1,3-диоксолане (а, б); 1 М $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в 1,3-диоксолане (в, г); 1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат (д, е)

Динамику электрохимических шумов рассматриваемого объекта — поляризуемого Li-электрода в апротонном электролите — можно объяснить следующим образом.

В ходе анодной поляризации происходит растворение лития под пассивирующей пленкой, через которую ионы Li^+ переносятся в электролит, и под пленкой образуется пустота [31]. В отдельных случаях (когда пленка достаточно эластична, что,

как правило, характерно для пленок, образующихся в апротонных органических электролитах) под действием атмосферного давления пленка прижимается к металлу; в случае более жесткой пленки возможно ее растрескивание. При этом возрастает площадь обнаженной активированной поверхности и увеличивается общая гетерогенность поверхности электрода, что сопровождается ростом интенсивности шумов. Одновременно протекает параллельный процесс пас-

сивирования обнажившейся поверхности, устанавливается динамическое равновесие. В случае быстрой пассивации лития поверхность металла, обнажающаяся в результате растрескивания пленки, интенсивно пассивируется, что в целом способствует снижению гетерогенности поверхности. При медленной пассивации гетерогенность возрастает. В первом случае будет зафиксирована незначительная интенсивность флуктуаций потенциала, во втором случае — гораздо большая.

При катодной поляризации происходит процесс осаждения лития на поверхности металла под пассивирующей пленкой, причем осаждение большого количества лития на отрицательном электроде неизбежно сопровождается перфорированием пленки растущими кристаллами металла. Свежеобразованная активная поверхность лития так же, как и в случае растрескивания пленки при анодной поляризации электрода, способствует увеличению гетерогенности электрода и возрастанию интенсивности шумов. Кроме того, на активной ювенильной поверхности лития осаждаются новые порции металла, что может приводить к росту кристаллов и формированию дендритов. Как и при анодной поляризации, при быстрой пассивации лития гетерогенность во времени падает во времени, а при медленной — не снижается.

Экспресс-скрининг электролитов для перезаряжаемых литиевых источников тока

Как видно из приведенных выше результатов, интенсивность флуктуаций потенциала и их характер при форсированном режиме поляризации сильно зависят от состава электролита — природы растворителя и литийсодержащей соли. В электролите Э-1 на основе перхлората электрохимические шумы Li-электродов при форсированной нагрузке весьма незначительно отличаются от соответствующих шумов при поляризации малыми токами; интенсивность флуктуаций потенциала электродов в электролитной

системе Э-2 на основе имиды лития $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ — заметно больше; максимальная амплитуда флуктуаций зарегистрирована в электролите Э-3 на основе гексафторфосфата лития LiPF_6 .

В табл. 1 представлены значения стандартной девиации флуктуаций потенциала неполяризованного Li-электрода и поляризованного анодно и катодно плотностями тока 50 и 1000 мкА/см² в разных электролитах.

Поскольку первопричиной возникновения неравновесных электрохимических шумов является гетерогенность поверхности электродов, связанной с уровнем пассивирования металла, а последнее, в свою очередь, напрямую связано с дендритообразованием при катодном осаждении лития и его способностью к циклированию, логично проанализировать поведение Li-электрода в исследованных электролитах.

Как следует из [42], поверхность лития в электролите 1 М LiClO_4 в 1,3-диоксолане покрыта однородной эластичной пассивирующей пленкой, не перфорированной в процессе катодной поляризации. Осаждающийся на электроде литий быстро покрывается такой пленкой, вследствие чего снижается возможность дендритообразования в ходе заряда аккумулятора; это, в свою очередь, обеспечивает хорошую циклируемость Li-электрода [43, 44].

В электролите 1 М $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в 1,3-диоксолане, содержащем довольно агрессивный по отношению к литию имид [44], скорость пассивирования Li-электрода заметно снижена по сравнению со скоростью его пассивирования в электролите Эл-1, в связи с чем возникает возможность роста дендритов на активной поверхности катодно поляризуемого Li-электрода. Гетерогенность поверхности электрода в этом случае больше, чем в перхлоратном электролите, свидетельством чего является возрастание интенсивности флуктуаций потенциала. Ресурс бездендритного циклирования электрода в этом электро-

Таблица 1

Стандартная девиация флуктуаций потенциала Li-электродов в разных электролитах в неполяризованном (стационарном) состоянии и при катодной и анодной поляризациях

Состояние электрода	Плотность тока мкА/см ²	Стандартная девиация, мкВ		
		1 М LiClO_4 в 1,3-диоксолане	1 М $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в 1,3-диоксолане	1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат
Неполяризованный	—	2.12	2.25	3.05
Анодная поляризация	50	3.21	3.38	12.4
	1000	3.22	7.20	25.1
Катодная поляризация	50	3.35	4.01	13.5
	1000	4.03	9.08	30.5

лите, как показали проведенные в нашей лаборатории исследования*, не превышает 200–250 циклов.

Наличие кислых примесей, в первую очередь HF, образующихся в алкилкарбонатном электролите на основе LiPF_6 за счет гидролиза гексафторфосфата в присутствии небольших количеств воды [45–47], способствует деструкции пассивирующей пленки на поверхности Li-электрода. Это сопровождается активацией поверхности лития и быстрым ростом дендритов. Скорость пассивации дендритов также снижена, что приводит к возникновению повышенной гетерогенности поверхности лития, т. е. наличию, наряду с запассивированными участками металла, обширных участков с высокой активностью, на которых осаждается большое количество мелкокристаллитного лития. Феноменология наблюдавшегося явления и его объяснение хорошо согласуются с результатами исследования степени дендритообразования и циклируемости Li-электрода в этом электролите. Циклируемость этого электрода в 1 М растворе LiPF_6 в смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат крайне неудовлетворительная: уже через несколько циклов заряда-разряда (обычно после 10-го цикла) на электроде появляются заметные дендриты.

Весьма убедительным подтверждением корректности высказанных выше соображений является картина эволюции флуктуаций потенциала при катодной поляризации литиевого электрода в электролите на основе LiPF_6 . До включения поляризации (стационарное состояние) амплитуда флуктуаций потенциала во всем временном интервале колебалась в границах 4–6 мкВ, при поляризации током 50 мкА/см² она составляла около 15 мкВ, при поляризации током 1000 мкА/см² — около 35 мкВ (см. рис. 1–3).

Таким образом, четко прослеживается корреляция между интенсивностью флуктуаций потенциала при катодной поляризации и циклируемостью Li-литиевых электродов: чем выше интенсивность

шума, тем больше дендритообразование и хуже циклируемость и стабильность электрода (табл. 2).

На основании этого может быть разработан метод шумового экспресс-скрининга органического электролита для перезаряжаемых источников тока с отрицательным электродом из металлического лития.

Корректность сформулированных нами выводов нашла подтверждение в результатах недавно опубликованной работы В. С. Колосницына с соавторами. [48], что свидетельствует об универсальности предложенного метода шумового скрининга электролитов для литиевых аккумуляторов. Исследования поведения Li-электрода в ходе его циклирования в сульфолановом электролите на основе трифлата лития показали, что введение в электролит полисульфида Li_2S_6 приводит к существенному улучшению циклируемости лития и, в частности, к уменьшению дендритообразования на электроде. При этом обнаружено, что на разрядной кривой Li-электрода в электролите без добавок полисульфида наблюдаются флуктуации напряжения, отсутствующие в улучшенном электролите с добавками полисульфида.

Локализация процесса электроосаждения лития при катодной поляризации

Близость характера и интенсивности шумов анодно и катодно поляризуемых Li-электродов при невысоких плотностях поляризующего тока (особенно четко это проявляется в электролитах Э1 и Э2 (см. рис. 2, а, 2, б)), является весьма убедительным аргументом в пользу концепции об одинаковой локализации анодного и катодного процессов. Если локализация процесса анодного растворения лития (непосредственно на межфазной границе литий/пассивирующая пленка) не вызывает сомнений, то в отношении катодного осаждения лития существуют разные

Таблица 2

Стандартная девиация флуктуаций потенциала Li-электродов, катод-но поляризуемых (плотность тока 1000 мкА/см²) в разных электролитах, а также характеристики стабильности указанных электродов в ходе циклирования

Электролитная система	Стандартная девиация флуктуаций потенциала, мкВ	Стабильность литиевого электрода при циклировании; характеристики процесса дендритообразования
1 М LiClO_4 в 1,3-диоксолане	4.03	Высокая, дендритообразование отсутствует [42]
1 М $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в 1,3-диоксолане	9.08	Удовлетворительная, дендритообразование наблюдается через 200–250 циклов
1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат	30.05–108**	Низкая, дендриты появляются через несколько (8–10) циклов

*Исследования выполнены О. Ю. Григорьевой.

**30.5 мкВ — среднее значение девиации в начале поляризации (0–250 с), 108 мкВ — среднее значение девиации через 30 мин (1750–2000 с).

точки зрения. Наряду с представлениями о том, что литий осаждается на указанной межфазной границе, существует мнение о формировании осадка лития на поверхностной пассивирующей пленке или в ее объеме [28, 29, 31, 49, 50]. Если бы катодный процесс протекал на поверхности пленки, флуктуации потенциала при анодной и катодной поляризации носили бы разный характер. При анодной поляризации площадь активных участков не может быть очень большой, в то время как при катодной поляризации появлялись бы обширные участки активного металла и реализовывались бы условия повышенной гетерогенности поверхности электрода.

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что при катодной поляризации (по крайней мере, на начальных стадиях процесса) литий осаждается под пленкой. Само возмущение при поляризации малыми токами не носит кардинального характера, т. е. лишь несколько интенсифицируется процесс подпленочной коррозии, что способствует определенному увеличению гетерогенности подпленочной поверхности и, как указывалось во введении, является побудительной причиной генерирования электрохимических шумов. Выхода этого процесса за пределы пассивирующей пленки при небольших поляризациях, по-видимому, не происходит.

Дополнительным аргументом в пользу концепции о локализации катодного осаждения лития под пассивирующей пленкой служит эволюция временного спектра электрохимических шумов Li-электрода, катодно поляризуемого током 1000 мкА/см^2 в электролите Э-3. На первой стадии поляризации (в течение ~ 10 мин) под пленкой формируется свежесформированный осадок лития; наружная поверхность электрода обладает сравнительно невысокой степенью гетерогенности. Амплитуда флуктуаций потенциала катодно поляризуемого Li-электрода на этой стадии очень близка к амплитуде шумов анодно поляризуемого Li-электрода (см. рис. 3).

При дальнейшей катодной поляризации электрода большими токами под пленкой продолжает осаждаться литий и интенсивно растущие под пленкой его кристаллы перфорируют пассивирующую пленку. В результате на ее поверхности образуются активные дендритовидные очаги, что сопровождается увеличением поверхностной гетерогенности и существенным повышением интенсивности электрохимических шумов (см. рис. 4). Стандартная девиация шумов на участках кривой 0–260, 1000–1260 и 1750–2000 с (время с начала замеров) составила 30,5, 42,5 и 108 мкВ. Следует особо отметить, что шумы анодно поляризуемого Li-электрода, когда электрохимический процесс локализован под пассивирующей пленкой, практически не меняются в ходе поляризации (рис. 4).

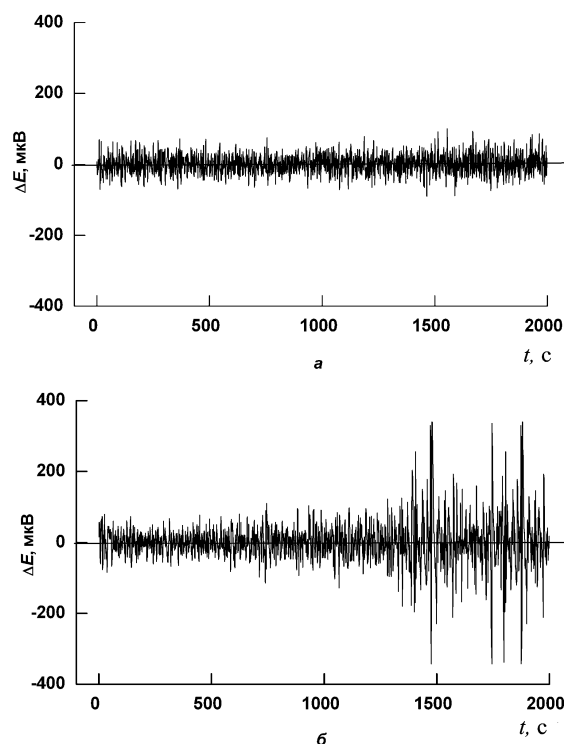


Рис. 4. Электрохимические шумы литиевого электрода при анодной (а) и катодной (б) поляризации ($j = 1000 \text{ мкА/см}^2$) в электролите: 1 М LiPF₆ в смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат

Приведенные на рис. 5 Фурье-спектры плотности флуктуаций потенциала Li-электрода указанных выше участков поляризационной кривой демонстрируют эволюцию интенсивности процесса формирования шумов при катодной поляризации Li-электрода. Если бы осадок лития при катодной поляризации электрода происходил непосредственно на поверхности пассивирующей пленки, заметного изменения во времени характера спектров мощности и их интенсивности не должно было происходить.

ВЫВОДЫ

1. Внедрена в лабораторную практику доступная методика исследования неравновесных электрических шумов химических источников тока. Установлено, что шумовой метод является высокоинформативным при изучении поведения Li-электрода в апротонных электролитах, поскольку этот электрод в определенном смысле является аналогом корродирующих металлов, для исследования которых в настоящее время широко используется метод электрохимических шумов.

2. С помощью метода электрохимических шумов исследованы процессы, протекающие на Li-электроде в бестоковом состоянии и при поляризации в апротонных органических электролитах. Анализом шумовых характеристик поляризуемого

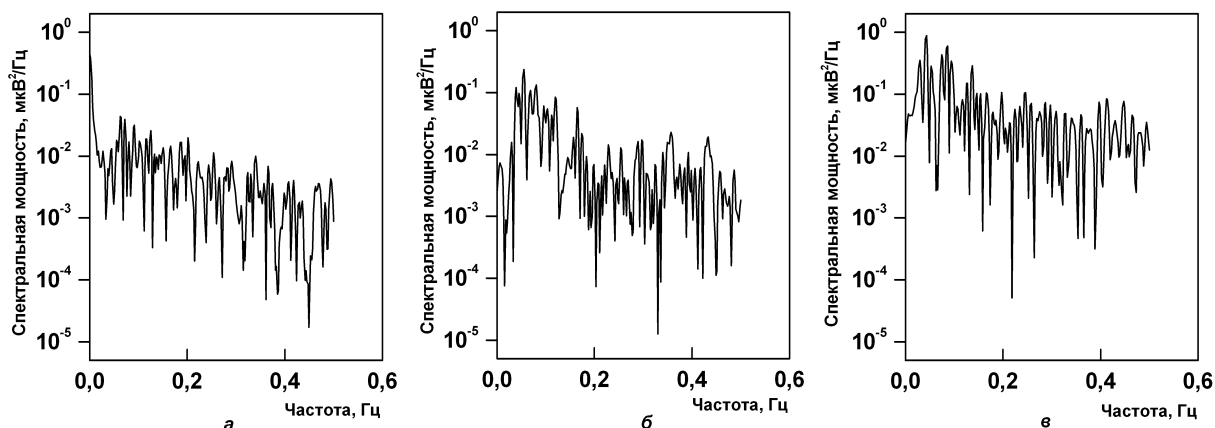


Рис. 5. Фурье-спектры плотности флуктуаций катодно поляризуемого током $j = 1000$ мкА/см² в электролите 1 М LiPF₆ в смеси этиленкарбонат–диэтил-карбонат Li-электрода на разных участках временного шумового спектра: 0–250 с (а), 950–1200 с (б), 1750–2000 с (в)

Li-электрода подтверждено, что при катодной поляризации, как и при анодной, электрохимический процесс локализован под пассивирующей пленкой. Указанный результат — один из довольно убедительных доводов при решении дискутируемой проблемы о локализации катодного процесса при электроосаждении лития при заряде литиевого аккумулятора.

3. Обнаружено явление устойчивой корреляции между интенсивностью флуктуаций потенциала Li-электрода и стабильностью последнего в ходе катодно-анодного циклирования в органических электролитах. Показано, что чем ниже интенсивность шумов, тем более затруднен процесс дендритообразования на электродах и лучше циклируемость лития. Обнаруженное явление открывает принципиально новую возможность шумового экспресс-скрининга органических электролитов для перезаряжаемых источников тока с отрицательным электродом из металлического лития, что представляет большой практический интерес в связи с разработкой эффективных литиевых аккумуляторов.

Автор выражает признательность А. М. Скунину за полезные обсуждения результатов экспериментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тягай В. А., Лукьянчикова Н. В. // Электрохимия. 1967. Т. 3. С. 316.
2. Frumkin A.N. // Z. Phys. Chem. 1932. Bd. A160. S. 116.
3. Красильщиков А. И. // Журн. общ. химии. 1946. Т. 16. С. 543.
4. Красильщиков А. И., Дедова. И. В. // Журн. общ. химии. 1946. Т. 16. С. 537.
5. Красильщиков А. И. // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. С. 2706.
6. Красильщиков А. И. // Химическая наука и промышленность. 1958. Т. 3. С. 483.

7. Тягай В. А. // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. 1976. Т. 11. С. 109.
8. Колбасов Г. А. Автореф. дис. // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. 1976. Т.11. С.109.
9. Тягай В. А. // Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 1.
10. Iverson W.P. // J. Electrochem. Soc. 1968. Vol. 115. P. 617.
11. Uruchurtu J.C., Dawson J.L. // Corrosion 1987. Vol. 43. P. 19.
12. Searson P.S., Dawson J.L. // J. Electrochem. Soc. 1988. Vol. 135. P. 1908.
13. Legat A., Doleuek V. // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142. P. 1851.
14. Dawson J.L., Kearns J.R., Scully J.R., Roberge P.R., Reichert D.L. // Electrochem. Noise Measurement for Corrosion Applications. ASTM / Eds. J.R. Kearns, J.R. Scully, P.R. Roberge, D.L. Reichert., J.L. Dawson. West Conshohocken, PA: ASTM, 1996. P.3.
15. Cheng Y.F., Luo, J.L., Wilmott M. // Electrochim. Acta. 2000. Vol. 45. P.1763.
16. Mansfeld F., Sun Z., Hsu C.H. // Electrochim. Acta. 2001. Vol. 46. P. 3651.
17. Bezaïd A., Huet F., Jérôme M., Wenger F., Gabrielli C., Galland J. // Electrochim. Acta. 2001. Vol. 46. P. 4315.
18. Hladky K., Dawson J.L. // Corrosion Sci. 1981. Vol. 21. P. 317.
19. Lehockey E.M., Brennenstuhl A.M., Palumbo G., Lin P. // Brit. Corrosion J. 1988. Vol. 33. P. 29.
20. Пархутик В. П., Тумаев С. Ф. // Электрохимия. 2000. Т. 36. С. 1378.
21. Fleischmann M., Oldfield J.W., Singleton D. // Disc. Faraday Soc. 1974. Vol. 56. P. 180.
22. Fleischmann M., Labram M., Gabrielli C., Stattar A. // Surf. Sci. 1980. Vol. 101. P. 583.
23. Roberge P.R., Beaudoin R., Verville G., Smith J.J. // J. Power Sources. 1989. Vol. 27. P. 177.
24. Martinet S., Durand R., Ozil P., Leblanc P., Blanchard P. // J. Power Sources. 1999. Vol. 83. P. 93.
25. Каневский Л. С., Скундин А. М. // Вопр. химии и хим. технологии. 2003. №. 5. С. 208.
26. Roberge P.R., Anantaraman A.V., Halliop E. // Proc. 17th ECS Meet. Ext. Abstr. Hollywood, FL, Oct. 1989. № 77.
27. Roberge P.R., Halliop E., Farrington M.D. // J. Power Sources. 1991. Vol. 34. P. 233.
28. Peled E. // J. Electrochem. Soc. 1979. Vol. 126. P. 2047.
29. Peled E. // Lithium Batteries / Ed. J.-P. Gabano. London; New York: Acad. Press, 1983. P. 43.