

**Князьков Никита Александрович**

Магистрант II курса

Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби,

Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ имени аль-Фараби,

Республика Казахстан

**Курбатов Андрей Петрович**

Доктор химических наук, профессор

Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби,

Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ имени аль-Фараби,

Республика Казахстан

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КОРРОЗИИ ЛИТИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

***Аннотация.** В циклируемых системах на первом плане проблема деградации электродов в процессе циклирования. Для литиевого электрода эта деградация связана с процессами дендритообразования, приводящими к уменьшению эффективности циклирования и к возможности прямого замыкания электродов при прорастании дендрита сквозь сепаратор. Уже давно назрела необходимость углубленного анализа процессов, происходящих на литиевых электродах, покрытых коррозионной пленкой. Ввиду сложности электрохимической системы, получающиеся при формировании на поверхности литиевого электрода морфологически неоднородной пленки, разработки в этой области должны позволить целенаправленно влиять на свойства создаваемых электрохимических систем с металлическим литием для преобразователей энергии.*

***Ключевые слова:** литий, металлический анод, коррозия.*

С началом масштабных работ с литием в 60 годы прошлого века появились и исследования, направленные на изучение обратимости литиевого электрода в электрохимических циклах заряда разряда. При этом более детально исследования проводились с первичными элементами, где достигались более заметные успехи. Исследования же обратимости процессов циклирования лития были в силу невысокой развитости представлений о главных факторах, препятствующих ее реализации, достаточно слабыми. В то

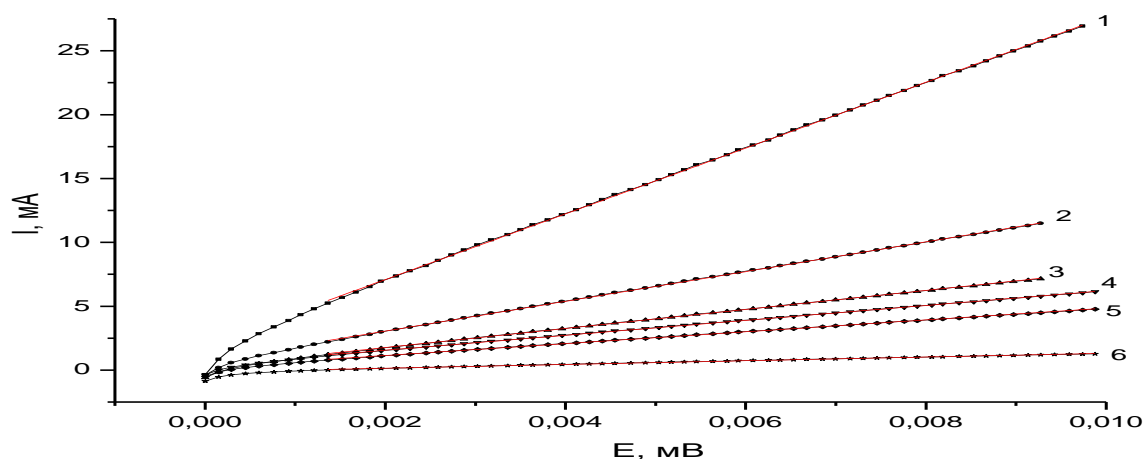
же время подробные исследования поведения лития в первичных элементах привели к пониманию определяющей роли поверхностных коррозионных пленок на все процессы электрохимического растворения и осаждения. Особенно подробно все эти работы были осуществлены на примере электрохимической системы литий – тионилхлорид [1]. Уже тогда было установлено, что обратимость определяется ионной проводимостью плёнки и ограничивается процессом дендритообразования и прорастанием дендритов через пленку. С открытием обратимости графитового интеркаляционного электрода и литий ионного аккумулятора направление работ в этой области резко изменилось. Исследование процессов на металлическом литии постепенно сошло на нет и развитие получили исследования интеркаляции лития. Поскольку платой за получение стабильно циклирующегося литиево-графитового электрода стало понижение удельных характеристик, прежде всего удельной энергии и емкости, сейчас снова начинает возбуждаться интерес к исследованиям металлического литиевого электрода, поскольку его характеристика энергоемкости превышает подобную характеристику для интеркалируемого литием графита почти в 10 раз (3860 мАч/г). Возникновение этого нового интереса к проблеме литиевого электрода связано с волной разработок систем с металлическим литием, таких как аккумулятор литий-сера и литий-кислород [2,3].

Кроме минимизации скорости коррозии металлического лития на первый план в циклируемых системах выходит и проблема деградации электродов в процессе циклирования. Для литиевого электрода эта деградация связана, прежде всего, с процессами дендритообразования, приводящими не только к уменьшению эффективности циклирования, но и к возможности прямого замыкания двух электродов при прорастании дендрита сквозь сепаратор. Эти две проблемы можно считать главным препятствием для свободного использования металлического лития в качестве анода литиевого аккумулятора. Формирование твердого электролита на поверхности лития всегда было главной задачей в разработке новых литиевых систем для практического использования. При этом основным путём всегда был подбор

состава электролитов, включающий выбор используемых растворителей и растворимых солей для того, чтобы практически угадать конечный результат формирования электролитной поверхностной пленки – ее хорошую ионную проводимость, что должно обеспечить и хорошую циклируемость.

Цель данного исследования - выявление влияния морфологической и электрической неоднородности коррозионной пленки и других ее свойств на процессы переноса заряда через нее при циклировании.

Была изучена кинетика образования и роста коррозионных пленок методом микрополяризации в электролитах на основе пропиленкарбоната, этиленкарбоната, диметилкарбоната и сульфолана с серой, а также рассчитаны сопротивления пленки в ходе коррозионного процесса. Поляризационные кривые в интервале нескольких десятков мВ представляют собой прямые линии, с наклоном, зависящим от времени (рис.1).

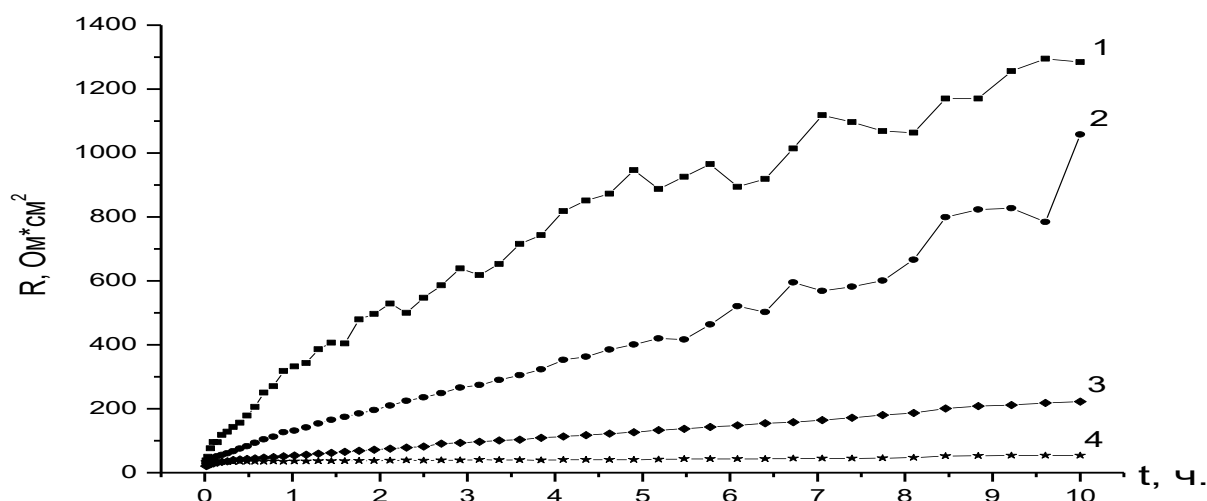


Время выдержки электрода в электролите, мин: 1 – 1; 2 – 150; 3 – 311;  
4 – 444; 5 – 600; 6 - 1440

**Рис. 1. Поляризационные кривые на литиевом электроде при разном времени его экспозиции в электролите 1М LiClO<sub>4</sub> в ПК/ДМЭ**

На основе данных полученных из поляризационных кривых максимальная скорость коррозии наблюдается в системе этиленкарбонат-диметилкарбонат-1М LiPF<sub>6</sub>, при этом образуется наиболее непроводящая пленка, имеющая и большую толщину (рис.2). В связи с этим

электронномикроскопические исследования были проведены для данной системы.

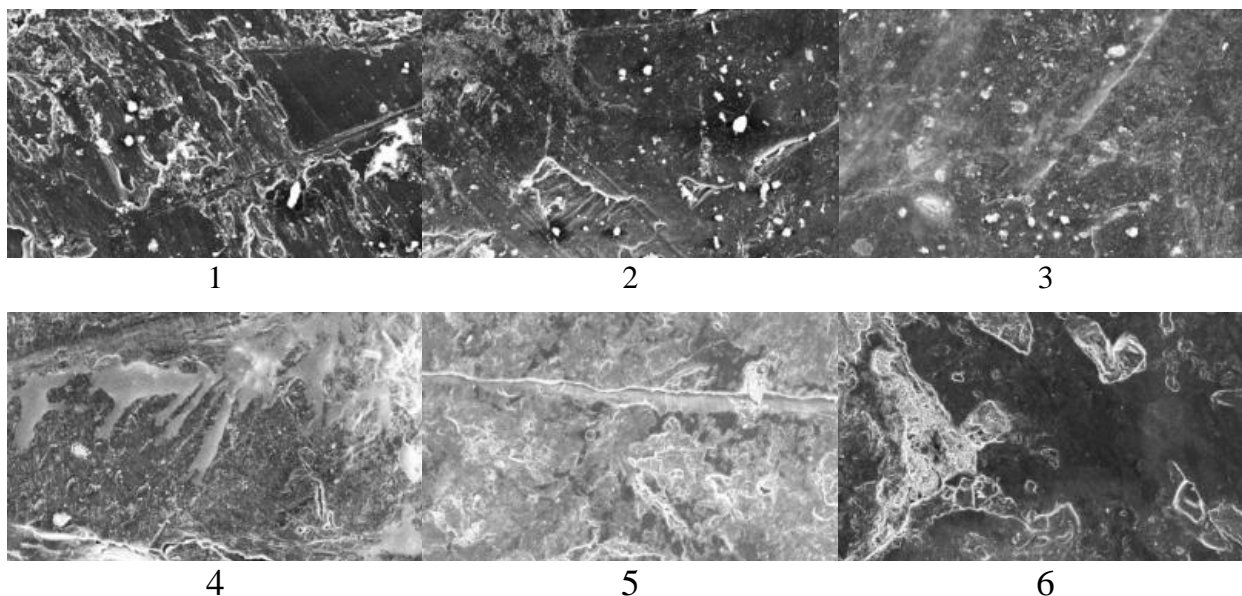


1 – 1М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК, 2 – 1М LiPF<sub>6</sub> в ПК, 3 – 1М LiClO<sub>4</sub> в ПК/ДМЭ,  
4 – 1М LiClO<sub>4</sub> в сульфолан+S

**Рис. 2. Зависимость сопротивления коррозионной пленки на литии от времени экспозиции в различных электролитах**

На рисунке 3 представлены фотографии, полученные после разного времени выдержки лития в указанном выше электролите. Снимки представлены для поверхности лития, контактировавшей с электролитом в течение определенного времени. Сама поверхность литиевого электрода не является достаточно ровной и особенно на больших увеличениях мы видим выраженные борозды и наклепы, которые принимаем во внимание для дальнейшей интерпретации. При всех увеличениях мы видим постепенное зарастание поверхности продуктами коррозии, причем очевидно формирование пленок двух типов: одна по структуре ближе к сплошной, а вторая в большей степени проявляется на поздних этапах роста и выглядит как отдельные частицы фазы не похожие по своей структуре на сплошную пленку. Уже начиная со времени 160 минут на пленке наблюдается появление трещин, по которым можно судить о том, что сплошное зарастание поверхности произошло.

В дальнейшем зарастание пленки приводит к закрытию этих трещин и на временах 220 и 330 минут экспозиции трещины почти не заметны или заметны фрагментарно.



Время выдержки, мин: 1 – 0; 2 – 12; 3 – 40; 4 – 160; 5 – 220; 6 – 330

**Рис. 3. Поверхность лития при 500 кратном увеличении при разном времени его экспозиции в электролите 1M LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК**

Образующаяся сплошная масса пленки, в основном закрывающая поверхность уже к 40 минутам, выглядит аморфной и при высоких разрешениях характеризуется пористостью с размером пор в несколько микрометров и соответствующей этому по размерам комковатостью.

То, что при малых увеличениях выглядит, как зарастание сплошным слоем, на самом деле формируется из отдельных агрегатов, срастающихся друг с другом, что и образует ее пористую и комковатую структуру.

К этому всему следует добавить, что на снимках более высокого разрешения можно наблюдать увеличение размеров частиц, составляющих основу этой пленки, то есть она становится более крупнозернистой.

#### **Список источников:**

1. Dey A.N. Lithium anode films in organic and inorganic electrolyte batteries // Thin Solid Films. – 1977. – V.43. – P.131-171.

2. Ma L., Hendrickson K. E., Wei S., Archer L. A. Nanomaterials: Science and applications in the lithium–sulfur battery //Nano Today. – 2015. – Vol. 10. – P. 315–338.
3. Gallagher K.G., Goebel, S., Greszler, T., Mathias, M., Oelerich, W., Eroglu D., Srinivasan V. Quantifying the Promise of Lithium–air Batteries for Electric Vehicles // Energy Environ. Sci. – 2014. – Vol.7. P. 1555– 1563.

