

Том 60, Номер 5

ISSN 0424-8570

Май 2024

# ЭЛЕКТРОХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 60, номер 5, 2024

---

---

Изменение проводимости бислойных липидных мембран под действием плуронигов L61 и F68: сходство и различие <i>А. А. Аносов, Е. Д. Борисова, О. О. Константинов, Е. Ю. Смирнова, Е. А. Корепанова, В. А. Казаманов, А. С. Дерунец</i>	331
Процессы на платиновых электродах при катодной поляризации в спиртовом растворе азотнокислого эрбия <i>С. А. Волчек, В. А. Яковцева</i>	341
Электроосаждение лития в присутствии поверхностно-активных веществ <i>С. С. Алпатов, Ф. А. Васильев, В. Х. Алешина, Т. А. Ваграмян, О. А. Семенихин</i>	349
Анализ спектров электрохимического импеданса и строения твердоэлектролитной интерфазы на электроосажденном металлическом литии с использованием метода распределения времен релаксации <i>С. С. Алпатов, Ф. А. Васильев, В. Х. Алешина, Т. А. Ваграмян, О. А. Семенихин</i>	361
Влияние декалина и перфтордекалина на дендритообразование в процессе работы металлического литиевого анода <i>С. С. Алпатов, Ф. А. Васильев, О. А. Семенихин</i>	373

---

---

# Contents

---

---

**Vol. 60, No 5, 2024**

---

---

Changes in the Conductivity of Bilayer Lipid Membranes under the Action of Pluronics L61 and F68: Similarities and Differences

*A. A. Anosov, E. D. Borisova, O. O. Konstantinov, E. Yu. Smirnova,  
E. A. Korepanova, V. A. Kazamanov, A. S. Derunets*

331

Processes at Platinum Electrodes During the Cathode Polarization in Alcohol Erbium Nitrate Solution

*S. A. Volchek, V. A. Yakovtseva*

341

Electrodeposition of Lithium in the Presence of Surfactants

*S. S. Alpatov, F. A. Vasiliev, V. Kh. Aleshina,  
T. A. Vagramyan, O. A. Semenikhin*

349

Analysis of the Electrochemical Impedance Spectra and the Structure of the Solid Electrolyte Interphase on Electrodeposited Metallic Lithium using the Distribution of Relaxation Times Method

*S. S. Alpatov, F. A. Vasiliev, V. Kh. Aleshina, T. A. Vagramyan,  
O. A. Semenikhin*

361

The Effect of Decalin and Perfluorodecalin on Dendrite Formation at Metal Lithium Anodes during their Operation

*S. S. Alpatov, F. A. Vasiliev, O. A. Semenikhin*

373

---

---

УДК 544.6.018.22+ 577.352.26

## ИЗМЕНЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ БИСЛОЙНЫХ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЛЮРОНИКОВ L61 И F68: СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЕ<sup>1</sup>

© 2024 г. А. А. Аносов<sup>a, b</sup>, Е. Д. Борисова<sup>a, \*</sup>, О. О. Константинов<sup>a</sup>, Е. Ю. Смирнова<sup>a</sup>,  
Е. А. Корепанова<sup>c</sup>, В. А. Казаманов<sup>d</sup>, А. С. Дерунец<sup>e</sup>

<sup>a</sup>ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И. М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский университет),  
Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Москва, 125009 Россия

<sup>c</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет  
им. Н. И. Пирогова, Москва, 117997 Россия

<sup>d</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, 119991, Москва, Россия

<sup>e</sup>НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

\* e-mail: ryleeva\_e\_d@staff.sechenov.ru

Поступила в редакцию 06.06.2023 г.

После доработки 13.10.2023 г.

Принята к публикации 16.10.2023 г.

Исследовано изменение проводимости плоских бислойных липидных мембран из азолектина, вызванное плюронидами L61 и F68 с одинаковой длиной гидрофобных блоков поли(пропиленоксида) и разной длиной гидрофильных блоков поли(этиленоксида). Интегральная проводимость мембран увеличивается с ростом концентраций обоих плюроников. При одинаковой концентрации плюроников в растворе проводимость для L61 выше. По литературным данным [24] для L61 и F68 были рассчитаны концентрации плюроников, связанных с бислоем. При близких концентрациях связанных с мембраной плюроников проводимости мембран также близки. Был сделан вывод, что появление в мембране одинаковых гидрофобных частей плюроников L61 и F68 вызывает одинаковый рост проводимости в первом приближении. Форма кривых проводимости-концентрации является суперлинейной для L61 и сублинейной для F68. В присутствии обоих плюроников для приблизительно 40% мембран наблюдаются скачки проводимости с амплитудой от 10 до 300 пСм и выше. Мы связываем наблюдаемые скачки проводимости с возникновением в мембране проводящих пор или дефектов. Количество зарегистрированных в мембране пор было случайной величиной с большой дисперсией и не коррелировало с концентрацией плюронида. Разница между средними проводимостями пор для мембран с L61 и F68 не была статистически значимой.

**Ключевые слова:** бислойные липидные мембраны, плюроник, мембранная проводимость, флуктуации мембранного тока, липидная пора

DOI: 10.31857/S0424857024050019, EDN: QOKIBM

## CHANGES IN THE CONDUCTIVITY OF BILAYER LIPID MEMBRANES UNDER THE ACTION OF PLURONICS L61 AND F68: SIMILARITIES AND DIFFERENCES

© 2024 A. A. Anosov<sup>a, b</sup>, E. D. Borisova<sup>a, \*</sup>, O. O. Konstantinov<sup>a</sup>, E. Yu. Smirnova<sup>a</sup>,  
E. A. Korepanova<sup>c</sup>, V. A. Kazamanov<sup>d</sup>, A. S. Derunets<sup>e</sup>

<sup>a</sup>I. M. Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University), Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup>Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, Moscow, 125009 Russia

<sup>c</sup>Pirogov Russian National Research Medical University, Moscow, 117997 Russia

<sup>1</sup> Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи “Изменение проводимости бислойных липидных мембран под действием плюроников L61 и F68: сходство и различие”

<sup>d</sup>MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119991 Russia  
<sup>e</sup>National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia  
\* e-mail: ryleeva\_e\_d@staff.sechenov.ru

The effect of pluronics L61 and F68 with the same length of hydrophobic poly(propylene oxide) blocks and different lengths of hydrophilic poly(ethylene oxide) blocks on the conductivity of planar bilayer lipid membranes made of azolectin was investigated. The integral conductivity of the membranes increases with increasing concentrations of both pluronics. With the same concentration of pluronics in solution, the conductivity for L61 is higher. According to the literature data [24]. At close concentrations of membrane-bound pluronics, membrane conductivities are also close. It was concluded that the appearance of identical hydrophobic parts of pluronics L61 and F68 in the membrane causes the same increase in conductivity in the first approximation. The shape of the conductivity-concentration curves is superlinear for L61 and sublinear for F68. In the presence of both pluronics, conduction spikes with an amplitude from 10 to 300 pSm and higher are observed for approximately 40% of the membranes. We associate the observed surges in conductivity with the appearance of conductive pores or defects in the membrane. The number of pores registered in the membrane was a random variable with a large variance and did not correlate with the concentration of pluronic. The difference between the average pore conductivities for membranes with L61 and F68 was not statistically significant.

**Keywords:** bilayer lipid membranes, pluronic, membrane conductivity, membrane current fluctuations, lipid pore

## ВВЕДЕНИЕ

Плюроники представляют собой симметричные триблок-полимеры поли(этиленоксид) – поли(пропиленоксид) – поли(этиленоксид) РЕО-РРО-РЕО. Амфифильная природа плюроников позволяет использовать их в биомедицинских и фармацевтических целях как перспективные переносчики лекарств и поверхностные стабилизаторы. [1–3]. Плюроники с большим содержанием гидрофильных РЕО-блоков используются для предотвращения адсорбции белков. Например, плюроники F68, F108 и F127 широко используются для формирования оболочек, обеспечивающих “скрытность” коллоидных носителей лекарственных средств [4]. Плюроники F68 и L61 с одинаковыми по длине гидрофобными участками РРО показывают способность к ингибированию Р-гликопротеинов, приводящих к снижению поглощения лекарств клетками [5]. Плюроник L61 оказался самым эффективным для доставки доксорубина в опухолевые ткани с лекарственной резистентностью [6, 7]. К свойствам плюроника F68 относят его нейропротективное действие и улучшение функционирования множества типов клеток, имеющих поврежденные или изначально негерметичные мембраны [8].

Исследования взаимодействия плюроников F68 и L61 с липидными монослоями [9–11] и бислоями липосом [12–14] показали, что гидрофобные блоки РРО внедряются в углеводородную область липидной мембраны, гидрофильные блоки РЕО остаются в водной фазе.

Гидрофобная центральная часть L61 встраивается в мембрану, гидрофильные края находятся на поверхности мембраны. В случае если плюроник F68 находится в окружающей мембрану растворе в виде капсулы, то он слабо взаимодействует с мембраной. Внешняя часть капсулы образована гидрофильными концами молекулы, внутренняя – гидрофобной центральной частью [15]. Это справедливо для подавляющего большинства молекул F68, однако часть молекул взаимодействует с мембраной аналогично L61.

Методы молекулярной динамики используются для изучения взаимодействия плюроников и липидных бислоев [16–19]. Они показывают, что полимеры могут локализоваться на границе раздела, частично или полностью включаться в структуру мембраны в зависимости от относительного размера, массовой доли и гидрофобности.

Также проводились исследования влияния плюроников на электрические свойства плоских бислоевых липидных мембран (БЛМ). В работе [20] было показано увеличение проводимости мембраны из дифитаноилфосфатидилхолина (DPhPC) при симметричной добавке L61 с обеих сторон БЛМ. При этом наблюдалось редкое появление дискретных флуктуаций тока, что предполагало появление в мембране сквозных пор. В работе [21] изучали различия в изменении проводимости мембран при добавлении плюроников L61 и F68. Было показано, что при добавлении L61 интегральная проводимость мембран возрастала, при этом наблюдалось появление допол-

нительных пор. При добавлении в окружающий раствор плуроника F68 такой же концентрации, как и L61, проводимость мембран с F68 была ниже, чем с L61. С увеличением концентрации F68 проводимость также возрастала, но на фоне высокой фоновой проводимости наблюдалось блокирование уже существующих пор.

В данной статье мы сравниваем изменение проводимости азолектиновых БЛМ при добавлении плуроников F68 и L61, имеющих одинаковое число гидрофобных PPO блоков. Мы показываем, что, если эти гидрофобные структуры оказались в мембране, то вызванное плурониками появление проводимости одинаково для обоих плуроников в первом приближении.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Липиды, плуроники и электролит*

Азолектин (Avanti Polar Lipids, США) использовали для формирования плоских БЛМ. Окружающий мембрану раствор содержал 0.1 М KCl с добавлением плуроников заданной концентрации. Использовались плуроники L61 (PEO-PPO-PEO: 2–30–2) и F68 (75–30–75) с одинаковым числом гидрофобных и разным числом гидрофильных блоков. Плуроник L61 получен от Sigma-Aldrich, Германия, плуроник F68 поставлен Gibco by Thermo Fisher Scientific, США.

### *Измерение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) плуроников*

Для нахождения ККМ был выбран метод спектрофотометрии. Измерения оптической плотности растворов плуроников L61 и F68 различных концентраций проводились при помощи спектрофотометра СФ-26 (ЛОМО, Россия) в растворе 0.1 М KCl при комнатной температуре  $21 \pm 1^\circ\text{C}$  на длине волны УФ-излучения 360 нм. В результате была получена ККМ для плуроника L61  $\sim 100$  мкМ, что в три раза больше максимальной концентрации (30 мкМ), используемой в электрических измерениях. Для F68 ККМ была выше концентрации начального раствора от производителя – 10% или 13.2 мМ, что более чем в 25 раз больше максимальной концентрации (480 мкМ), используемой в измерениях (см. дополнительные материалы).

### *Плоские липидные бислойные мембраны*

БЛМ формировались по методу Мюллера [22], использовался раствор азолектина в декане с концентрацией 30 мг/мл. Края круглого отверстия площадью  $0.5 \text{ мм}^2$  в стенке тefлоновой ка-

меры предварительно покрывались тонким слоем раствора азолектина и высушивались для формирования стабильных мембран. Азолектиновые мембраны формировались после добавления раствора 0.1 М KCl с плурониками в обе ячейки камеры. Измерения проводились при комнатной температуре  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ .

### *Электрические измерения*

Электроды Ag/AgCl помещались в оба отсека камеры. Трансмембранный ток регистрировали усилителем VA-10X (NPI Electronics GmbH, Германия) с сопротивлением обратной связи 5 Гом и постоянной времени 20 мс. Флуктуации тока регистрировали с частотой дискретизации 1 кГц на 16-разрядном АЦП (L-Card, Россия). Измерения проводились в режиме фиксации напряжения.

### *Радиусы пор*

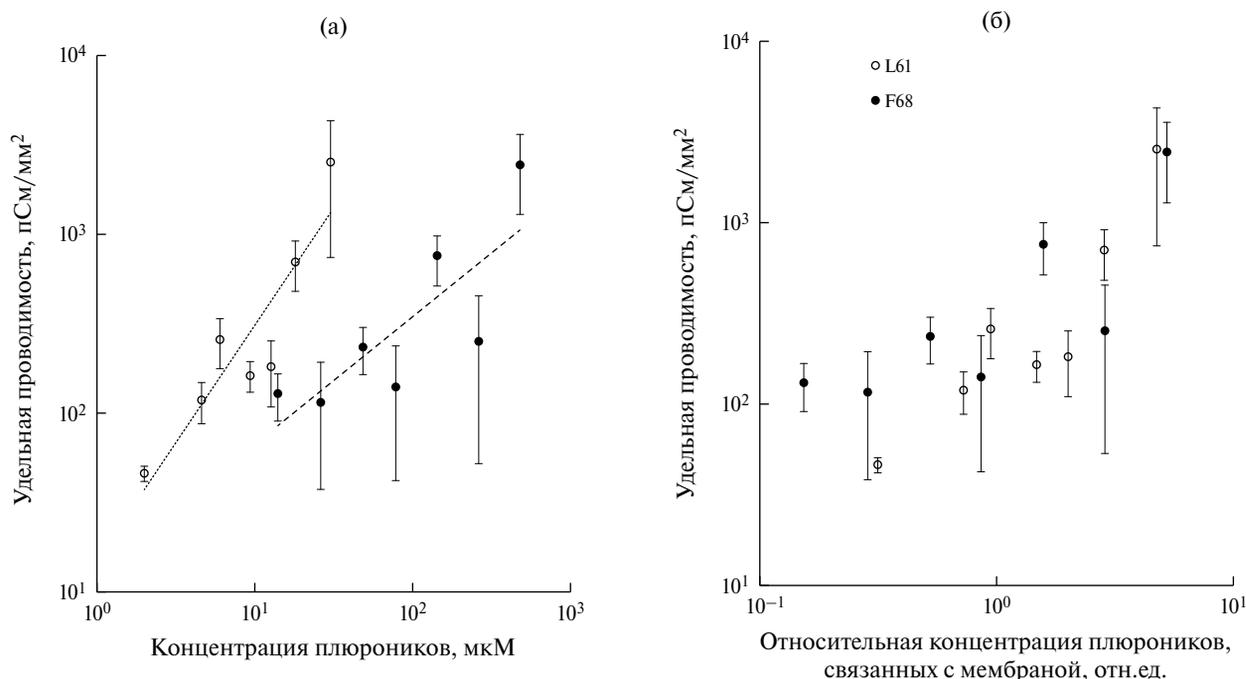
Встраивание плуроников в мембрану приводило к возрастанию ее проводимости, носившему скачкообразный характер. Мы полагали, что возрастание проводимости обусловлено возникновением проводящих пор. Если рассматривать эти поры как цилиндры и считать, что удельная проводимость в поре равна проводимости в окружающем растворе, то радиус пор  $R$  можно приближенно оценить известной формулой [23]:

$$R = \sqrt{Gh/\pi g}, \quad (1)$$

где  $h = 5$  нм – толщина мембраны,  $G$  – проводимость поры,  $g = 1.04$  См/м – удельная проводимость 0.1 М раствора KCl при комнатной температуре. Отметим, что в литературе отсутствуют точные оценки удельной проводимости электролитов в узком канале, поэтому рассчитанные по формуле (1) оценки размера пор являются приближительными.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлена зависимость удельной проводимости азолектиновых мембран от концентрации плуроников L61 и F68 в окружающем растворе. Исследовано 14 контрольных мембран, 23 мембраны с L61 и 28 мембран с F68. Обнаружено, что с увеличением концентрации плуроников увеличивается проводимость мембраны. При линейной аппроксимации экспериментальных данных в логарифмическом масштабе были получены концентрационные зависимости удельной проводимости мембран:  $g_{L61} = 15.3 \times C^{1.3}$  и  $g_{F68} = 12.9 \times C^{0.7}$  пСм/мм<sup>2</sup> для обоих плуроников. Стандартные ошибки в определении показателей степени составляют  $1.3 \pm 0.1$



**Рис. 1.** Экспериментальные зависимости удельной проводимости азолектиновых мембран (а) от концентрации L61 и F68 в окружающем растворе, (б) от относительной концентрации плуроников, связанных с мембраной; аппроксимирующие зависимости удельной проводимости  $g$  от концентрации  $C$  плуроников в растворе:  $g_{L61} = 15.3 \times C^{1.3}$  и  $g_{F68} = 12.9 \times C^{0.7}$  пСм/мм<sup>2</sup>; проводимость контрольных мембран  $42 \pm 6$  пСм/мм<sup>2</sup>. Прикладываемое напряжение не превышало 50 мВ. Окружающий раствор: 0.1 М КСl. Приведены стандартные ошибки.

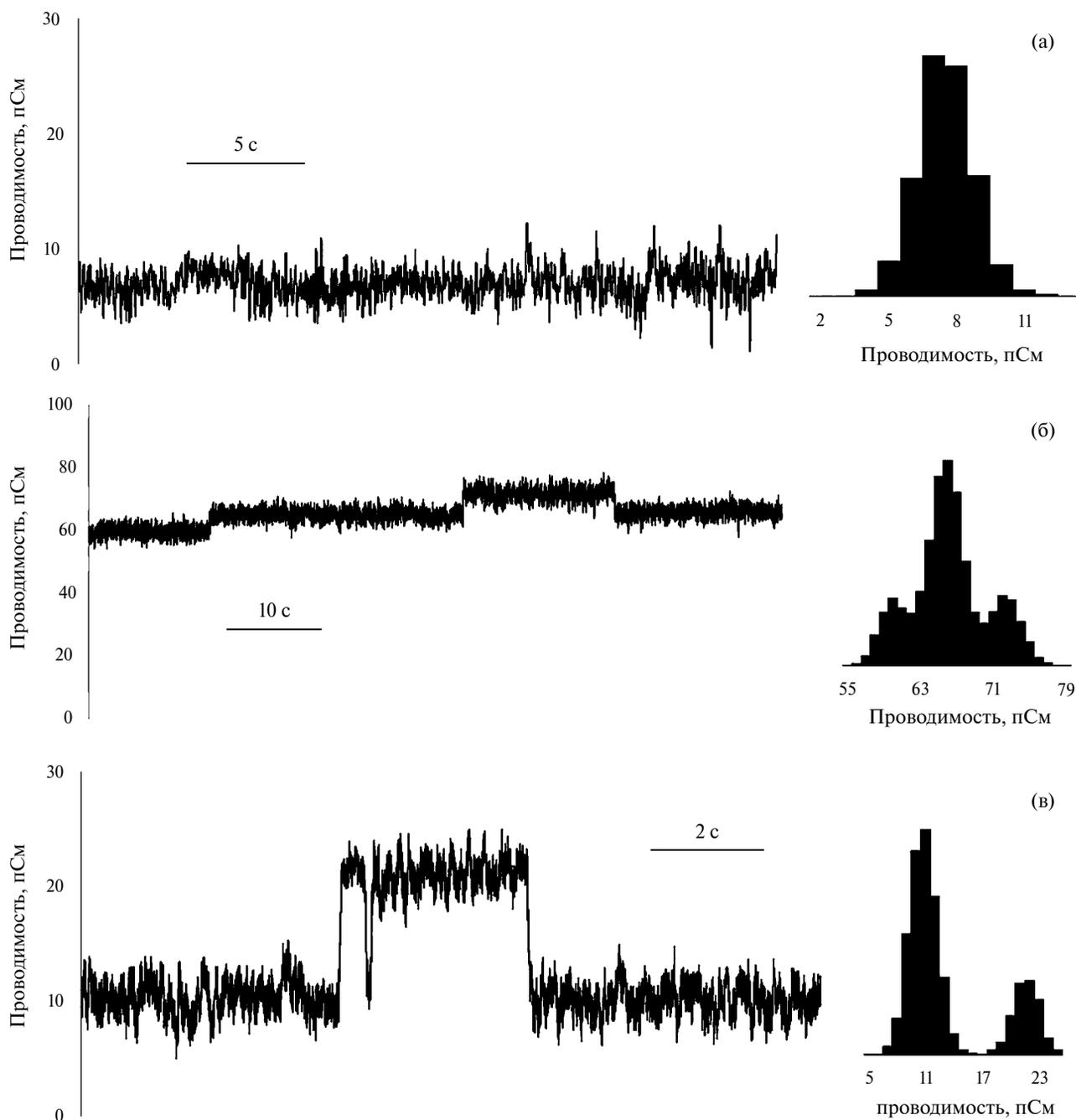
и  $0.7 \pm 0.1$  [ $\lg(\text{пСм/мм}^2)/\lg(\mu\text{М})$ ]. Эти коэффициенты близки к единице, но различаются значительно согласно критерию Стьюдента ( $p < 0.01$ ).

Плуроники L61 и F68 имеют одинаковое количество (30) гидрофобных групп РРО и различаются по количеству гидрофильных групп РЕО: 152 в F68 и 4 в L61. Мы предположили, что проводящие поры, образуемые обоими плурониками, имеют одинаковую проводимость. Как видно из рис. 1а, для достижения удельной проводимости 100 пСм/мм<sup>2</sup>, для F68 требуется примерно на порядок большая концентрация, чем для L61. Эти результаты согласуются с работой [24], в которой для L61 и F68 были получены безразмерные коэффициенты распределения, определяемые как отношение мольной доли полимера, связанного с мембраной, к мольной доле полимера в окружающем растворе. Для L61  $K \approx 1.58 \times 10^5$  и для F68  $K \approx 1.1 \times 10^4$ . На рис. 1б представлена зависимость проводимости от относительной концентрации плуроников, связанных с мембраной. Для построения зависимости использовались экспериментальные данные удельной проводимости, представленные на рис. 1а. Относительная концентрация плуроников, связанных с мембраной, рассчитана из произведения концентрации плуроников и безразмерных коэффициентов

распределения из статьи [24], выраженного в относительных единицах. Как видно из графика, при близких концентрациях связанных с мембраной плуроников удельные проводимости также близки. Это позволяет сделать вывод, что появление в мембране одинаковых гидрофобных частей обоих плуроников вызывает одинаковый рост проводимости в первом приближении.

Измерения индуцированной плуроником проводимости плоских БЛМ ранее проводились для мембран с L61 [20]. В этой работе проводимость БЛМ из DPhPC измеряли для концентраций L61 в диапазоне от 5 до 50 мкМ, что близко к нашему диапазону от 2 до 30 мкМ. Проводимость DPhPC мембран увеличивалась с увеличением концентрации плуроника. С учетом поправки на разницу в концентрации электролита, проводимость DPhPC мембран была на порядок ниже проводимости азолектиновых мембран [25].

На фоне увеличения интегральной проводимости мембран в присутствии плуроников наблюдались дискретные флуктуации тока (см. рис. 2–5). Появление этих флуктуаций можно связать с образованием в мембране проводящих дефектов или пор. Токи регистрировались при напряжении на мембране 25 мВ.

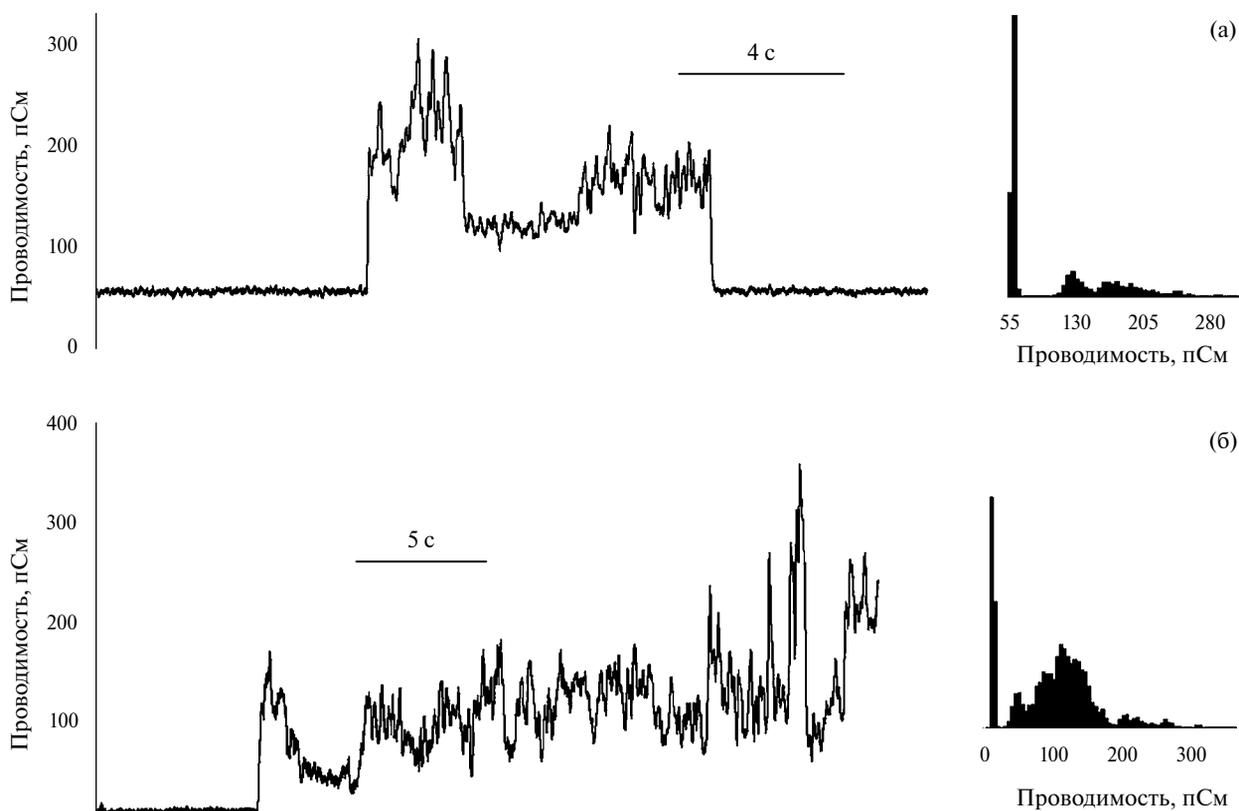


**Рис. 2.** Ступенчатые треки и гистограммы проводимости азолексиновых мембран в 0.1 М КСl: (а) контроль, (б) с добавкой 12 мкМ L61, (в) 26 мкМ F68. Напряжение на мембране 25 мВ.

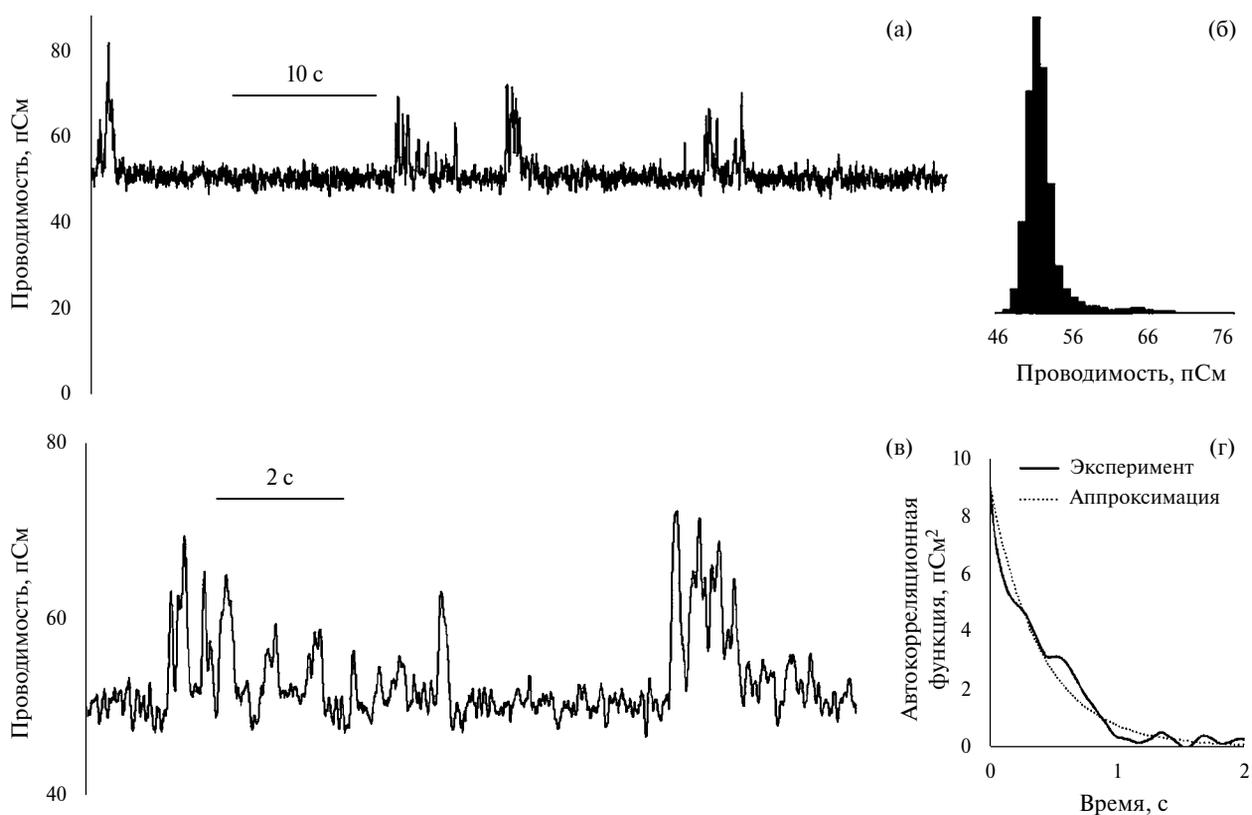
Количество зарегистрированных в мембране пор было случайной величиной с большой дисперсией. При этом число пор не коррелировало с концентрацией плуроника. Разница между средними проводимостями пор для мембран с L61 и F68 не была статистически значимой. Как и в [20], такие колебания наблюдались достаточно редко, а именно примерно у 40% мембран как с L61, так и с F68.

Полученные треки можно разделить по тому, как они выглядят: ступенчатые, двух- или трех-

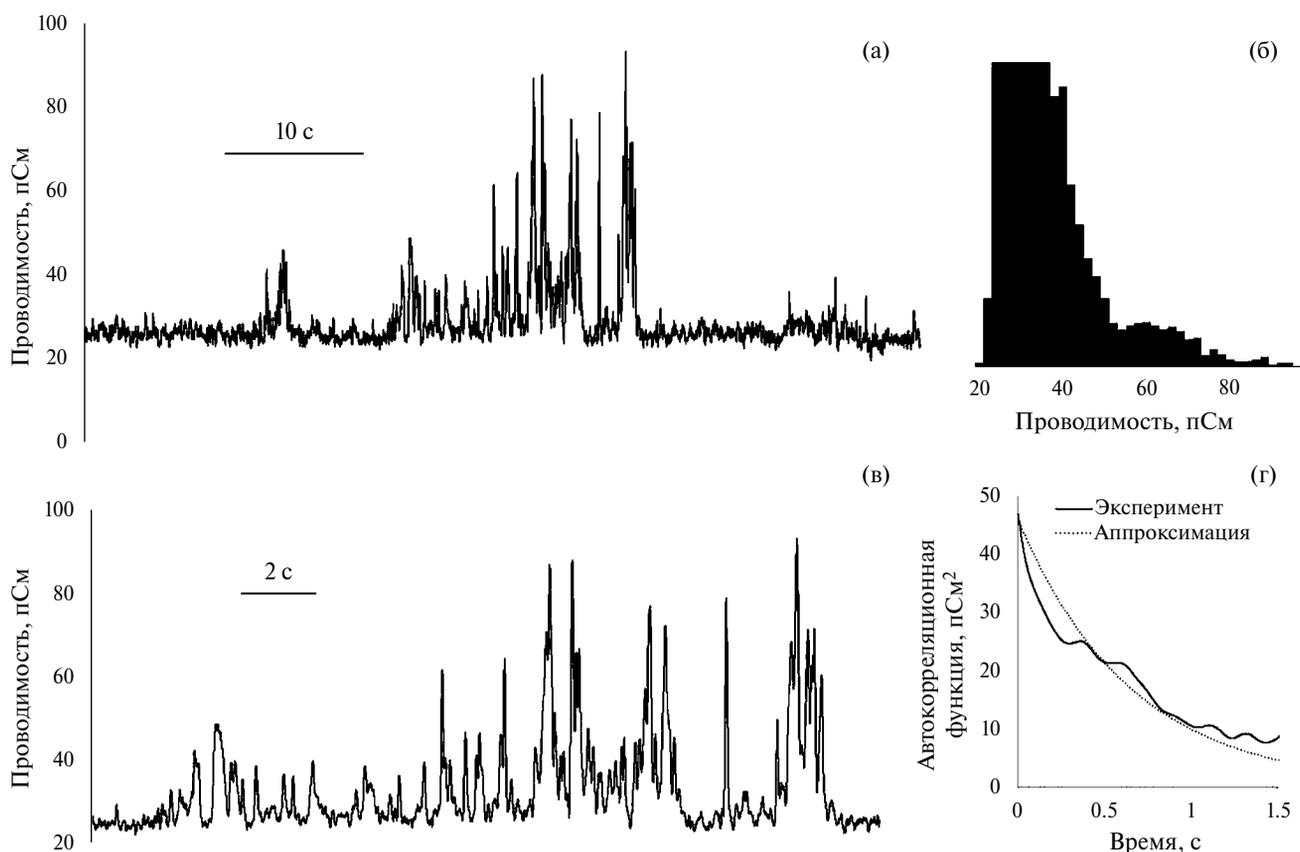
уровневые флуктуации проводимости (см. рис. 2). Присутствуют значительные (~100 пСм) скачки проводимости как вверх (рис. 3б), так и с последующим возвращением к исходному состоянию (рис. 3а); флуктуации проводимости непрямоугольной формы (рис. 4 и 5). Для последнего случая кроме гистограмм проводимости были построены автокорреляционные функции  $\psi(\tau) = \overline{g(t)g(t+\tau)} - \overline{g(t)}^2$ , где  $g(t)$  – зависимость



**Рис. 3.** Треки проводимости и гистограммы азолектиновых мембран в 0.1 М КСl: (а) с добавкой 8 мкМ L61, (б) 26 мкМ F68. Напряжение на мембране 25 мВ.



**Рис. 4.** Флуктуации проводимости азолектиновых мембран в 0.1 М КСl с добавкой 16 мкМ L61: (а) трек, (б) гистограмма, (в) участок трека в увеличенном масштабе, (г) автокорреляционная функция проводимости, рассчитанная по экспериментальным данным и приближенная экспонентой. Напряжение на мембране 25 мВ.



**Рис. 5.** Флуктуации проводимости азолектиновых мембран в 0.1 М КСl с добавкой 26 мкМ F68: (а) трек, (б) гистограмма (показан локальный максимум в районе 60 пСм, максимум гистограммы приходится на 28 пСм), (в) участок трека в увеличенном масштабе, (г) автокорреляционная функция проводимости, рассчитанная по экспериментальным данным и приближенная экспонентой. Напряжение на мембране 25 мВ.

проводимости от времени,  $\tau$  – временной сдвиг, которые были аппроксимированы экспонентами.

При построении автокорреляционных функций из проводимостей вычитали фоновую проводимость, которой соответствует максимум на гистограмме (см. рис. 4б и 5б). Для 16 мкМ L61 аппроксимирующая экспонента имела вид  $\psi(\tau) = 9 \exp(-\tau[c]/0.4 \text{ с})$  [пСм<sup>2</sup>] (рис. 4г), для 26 мкМ F68  $\psi(\tau) = 46 \exp(-\tau[c]/0.65 \text{ с})$  [пСм<sup>2</sup>] (рис. 5г). Согласно [26], экспонента описывает автокорреляционную функцию стохастического импульсного процесса. При этом параметр в знаменателе под знаком экспоненты  $\Theta$  определяет среднюю длительность импульса, а предэкспоненциальный множитель равен произведению среднего квадрата амплитуды импульса  $\overline{a^2}$  на среднее число импульсов, возникающих в единицу времени  $n_1$ , и на уже упомянутую среднюю длительность импульса  $\Theta$ :  $\psi(\tau) = \overline{a^2} n_1 \Theta \exp\left(-\frac{\tau}{\Theta}\right)$ .

Отметим, что произведение  $n_1 \Theta$  определяет среднее число одновременно существующих импуль-

сов, а также, что указанное выражение получено для прямоугольных импульсов, возникающих согласно распределению Пуассона. Для импульсов другой формы в предэкспоненциальный множитель добавляется численный коэффициент порядка единицы.

Как видно из треков в увеличенном масштабе (рис. 4в и 5в), полученные значения  $\Theta = 0.4 \text{ с}$  (L61) и  $0.65 \text{ с}$  (F68) больше среднего времени импульсов, взятого на половине высоты от максимума. Временные характеристики импульсов, представленных на рис. 4в и 5в, получены следующим образом: учитывались только импульсы, превышавшие 60 пСм (для L61) и 50 пСм (для F68). Было рассмотрено 9 (для L61) и 13 (для F68) импульсов. Средняя длительность импульсов составляла  $0.18 \pm 0.09 \text{ с}$  (для обоих пльороников), межимпульсный интервал –  $0.9 \pm 0.8 \text{ с}$  (для L61) и  $1.1 \pm 1.5 \text{ с}$  (для F68). После знака “ $\pm$ ” указаны стандартные отклонения. Полученные одинаковые значения средней длительности импульсов в 2–3 раза меньше характерного времени спада автокорреляционных функций. По-видимому, это указывает на то, что автокорреляционная

функция описывает более медленный процесс — процесс появления пачек импульсов. Это хорошо видно на рис. 4а: за 60 с появилось 4–6 пачек импульсов. Характерный интервал между пачками составляет 10–15 с, в самой пачке импульсы возникают приблизительно раз в секунду.

Амплитуду импульсов можно оценить с помощью гистограмм (рис. 4б и 5б). Разницу между глобальным максимумом гистограммы (фоновой проводимостью) и локальным максимумом, составляющую 13 (для L61) и 32 (для F68) пСм, будем считать средней амплитудой импульса  $\bar{a}$ . Предположим, что  $\overline{a^2} \approx \bar{a}^2$ , что справедливо только для случая, когда все импульсы имеют одинаковую амплитуду. В результате можно оценить средние частоты импульсов  $n_1 \approx \psi(0)/\bar{a}^2 \Theta = 0.13$  (для L61) и 0.07 (для F68) 1/с. Эти оценки на порядок ниже полученных при анализе импульсов. Это говорит о том, что автокорреляционная функция описывает медленный процесс возникновения пачек импульсов.

Если приближенно оценить по формуле (1) радиусы возможных цилиндрических пор, соответствующих наблюдаемым скачкам проводимости, то получаются поры с радиусами от 0.13 до 0.7 нм. Структуру радиусом 0.13 нм сложно назвать порой. Скорее, это возникший проводящий дефект в бислое. Наши результаты (см. рис. 2б, 2в) показывают, что такие дефекты стабильны (время существования — от 0.5 до 20 с), возникают скачкообразно. Они имеют, по крайней мере, три уровня (рис. 2б), изменения проводимости которых соответствует отношению 1:2:3. Указанные свойства характерны для проводящих пор. Отметим, что поры радиусом менее 0.5 нм считаются гидрофобными. В классических работах [27–29] гидрофобные поры считались нестабильными и непроводящими, но, согласно нашему исследованию, эти проводящие поры метастабильны. В работах [30–33] заполненные водой гидрофобные поры рассматривались как промежуточные структуры, обеспечивающее образование крупных гидрофильных пор. Возможность существования проводящих гидрофобных пор обсуждалась в [34]. В [35] увеличение дисперсии тока, связанное с появлением гидрофобных дефектов при фазовом переходе, наблюдалось еще до появления первых крупных пор. В последнее время появились модели, учитывающие возможность образования метастабильных, частично гидрофобных пор без необходимости значительных перестроек головных групп липидов [36–39]. Из наших измерений нельзя однозначно определить, какие

именно проводящие структуры, образующиеся в мембране (гидрофильные и гидрофобные поры, короткоживущие дефекты), определяют рост интегральной проводимости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены общие черты во взаимодействии гидрофобного L61 и гидрофильного плуроников F68 с бислойными липидными мембранами, вызывающих повышение проводимости мембран. Несмотря на то, что при одной и той же концентрации плуроников L61 и F68 в растворе проводимости азолектиновых мембран разные, при одинаковой концентрации связанных с мембраной плуроников проводимости не различаются. Этот результат получен на основе наших экспериментальных данных и литературных данных [24], которые позволяют оценить концентрацию плуроников, связанных с мембраной. Сходство проводимостей мембран при добавке разных плуроников связано с одинаковым числом гидрофобных блоков в центральных частях обоих полимеров. При появлении гидрофобных структур в мембране происходит одинаковый рост проводимости мембраны в первом приближении. Различие в действии плуроников — суб- и суперлинейная зависимости проводимости от концентрации — является эффектом второго порядка, оказывающим меньшее влияние на проводимость мембран.

Для обоих плуроников с ростом интегральной проводимости наблюдаются редкие флуктуации проводимости с амплитудой от 10 до 300 пСм и выше. Такие эффекты связывают с возникновением в мембране проводящих пор или дефектов. Зарегистрированные флуктуации имеют различную форму, но характерны при добавлении обоих плуроников.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда No 23-12-00125, <https://rscf.ru/project/23-12-00125/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В дополнительных материалах авторами представлен график зависимости оптической плотности раствора 0.1 М KCl от концентрации плуроника L61.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fusco, S., Borzacchiello, A., and Netti, P.A., Perspectives on: PEO-PPO-PEO triblock copolymers and their biomedical applications, *J. Bioact. Compat. Polym.*, 2006, vol. 21, p. 149.  
<https://doi.org/10.1177/0883911506063207>
- Rey-Rico, A. and Cucchiari, M., PEO-PPO-PEO tri-block copolymers for gene delivery applications in human regenerative medicine – an overview, *Intern. J. Mol. Sci.*, 2018, vol. 19, p. 775.  
<https://doi.org/10.3390/ijms19030775>
- Zarrintaj, P., Ramsey, J.D., Samadi, A., et al., Ploxamer: A versatile tri-block copolymer for biomedical applications, *Acta Biomater.*, 2020, vol. 110, p. 37.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.04.028>
- Frey, S.L. and Lee, K.Y.C., Temperature dependence of poloxamer insertion into and squeeze-out from lipid monolayers, *Langmuir*, 2007, vol. 23, p. 2631.  
<https://doi.org/10.1021/la0626398>
- Yu, J., Qiu, H., Yin, S., Wang, H., and Li, Y., Polymeric Drug Delivery System Based on Pluronics for Cancer Treatment, *Molecules*, 2021, vol. 26, p. 3610.  
<https://doi.org/10.3390/molecules26123610>
- Prado-Audelo, J.J., Magaña, B.A., et al., In vitro cell uptake evaluation of curcumin-loaded PCL/F68 nanoparticles for potential application in neuronal diseases, *J. Drug Delivery Sci. and Technol.*, 2019, vol. 52, p. 905.
- Venne, A., Li, S., Mandeville, R., Kabanov, A., and Alakhov, V., Hypersensitizing effect of pluronic L61 on cytotoxic activity, transport, and subcellular distribution of doxorubicin in multiple drug-resistant cells, *Cancer Res.*, 1996, vol. 56(16), p. 3626.
- Huang, J., Si, L., Jiang, L., Fan, Z., Qiu, J., and Li, G., Effect of pluronic F68 block copolymer on P-glycoprotein transport and CYP3A4 metabolism, *Intern. J. Pharm.*, 2008, vol. 356, p. 351.
- Chang, L.C., Lin, C.Y., Kuo, M.W., et al., Interactions of Pluronics with phospholipid monolayers at the air-water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, vol. 285, p. 640.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.11.011>
- Wu, G., Majewski, J., Ege, C., et al., Interaction between lipid monolayers and poloxamer 188: an X-ray reflectivity and diffraction study, *Biophys. J.*, 2005, vol. 89, p. 3159.  
<https://doi.org/10.1529/biophysj.104.052290>
- Maskarinec, S.A., Hannig, J., Lee, R.C., et al., Direct observation of poloxamer 188 insertion into lipid monolayers, *Biophys. J.*, 2002, vol. 82, p. 1453.  
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(02\)75499-4](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(02)75499-4)
- Krylova, O.O., Melik-Nubarov, N.S., Badun, G.A., Ksenofontov, A.L., Menger, F.L., and Yaroslavov, A.A., Pluronic L61 accelerates flip-flop and transbilayer doxorubicin permeation, *Chemistry*, 2003, vol. 9 (16), p. 3930.
- Zhirnov, A.E., Demina, T.V., Krylova, O.O., Grozdova, I.D., and Melik-Nubarov, N.S., Lipid composition determines interaction of liposome membranes with Pluronic L61, *Biochim. Biophys. Acta*, 2005, vol. 1720(1–2), p. 73.
- Erukova, V.Y., Krylova, O.O., Antonenko, Y.N., and Melik-Nubarov, N.S., Effect of ethylene oxide and propylene oxide block copolymers on the permeability of bilayer lipid membranes to small solutes including doxorubicin, *Biochim. Biophys. Acta*, 2000, vol. 1468(1–2), p. 73.
- Cheng, C.Y., Wang, J.Y., Kausik, R., et al., Nature of interactions between PEO-PPO-PEO triblock copolymers and lipid membranes:(II) role of hydration dynamics revealed by dynamic nuclear polarization, *Bio-macromolecules*, 2012, vol. 13, p. 2624.  
<https://doi.org/10.1021/bm300848c>
- Ileri Ercan, N., Stroeve, P., Tringe, J.W., et al., Understanding the interaction of pluronics L61 and L64 with a DOPC lipid bilayer: an atomistic molecular dynamics study, *Langmuir*, 2016, vol. 32, p. 10026.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02360>
- Hezaveh, S., Samanta, S., De Nicola, A., et al., Understanding the interaction of block copolymers with DMPC lipid bilayer using coarse-grained molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B*, 2012, vol. 116, p. 14333.  
<https://doi.org/10.1021/jp306565e>
- Rabbel, H., Werner, M., and Sommer, J.U., Interactions of amphiphilic triblock copolymers with lipid membranes: modes of interaction and effect on permeability examined by generic Monte Carlo simulations, *Macromolecules*, 2015, vol. 48, p. 4724.
- Zaki, A.M. and Carbone, P., How the incorporation of Pluronic block copolymers modulates the response of lipid membranes to mechanical stress, *Langmuir*, 2017, vol. 33, p. 13284.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02244>
- Krylova, O.O. and Pohl, P., Ionophoric activity of pluronic block copolymers, *Biochemistry*, 2004, vol. 43, p. 3696.  
<https://doi.org/10.1021/bi0357681>
- Anosov, A. A., Smirnova, E. Y., Korepanova, E. A., Kazamanov, V. A., and Derunets, A. S., Different effects of two Poloxamers (L61 and F68) on the conductance of bilayer lipid membranes, *Europ. Phys. J. E*, 2023, vol. 46(3), p. 14.  
<https://doi.org/10.1140/epje/s10189-023-00270-1>
- Mueller, P., Rudin, D.O., Tien, H. T., and Wescott, W. C., Reconstitution of excitable cell membrane structure in vitro, *Circulation*, 1962, 26:1167.
- Antonov, V.F., Smirnova, E.Y., Anosov, A.A., et al., PEG blocking of single pores arising on phase transitions in unmodified lipid bilayers, *Biophys. J.*, 2008, vol. 95 (5), p. 390.  
<https://doi.org/10.1134/S0006350908050126>
- Grozdova, I.D., Badun, G.A., Chernysheva, M.G., et al., Increase in the length of poly (ethylene oxide) blocks in amphiphilic copolymers facilitates their cellular uptake, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, vol. 134, p. 45492.  
<https://doi.org/10.1002/app.45492>

25. Tristram-Nagle, S., Kim, D.J., Akhuznada, N., et al., Structure and water permeability of fully hydrated diphytanoylPC, *Chem. Phys. Lipids*, 2010, vol. 163, p. 630. <https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2010.04.011>
26. РЫТОВ, С. М. *Введение в статистическую радиофизику*. М.: Наука, 1976. С. 36–41. [Rytov, S.M., *Introduction to Statistical Radiophysics* (in Russian), Moscow: Science, 1976, p. 36–41.]
27. Abidor, I.G., Arakelyan, V.B., Chernomordik, L.V., et al., Electric breakdown of bilayer lipid membranes: I. The main experimental facts and their qualitative discussion, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1979, vol. 104, p. 37. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)81006-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)81006-2)
28. Glaser, R.W., Leikin, S.L., Chernomordik, L.V., et al., Reversible electrical breakdown of lipid bilayers: formation and evolution of pores, *Biochim. Biophys. Acta, Biomembr.*, 1988, vol. 940, p. 275. [https://doi.org/10.1016/0005-2736\(88\)90202-7](https://doi.org/10.1016/0005-2736(88)90202-7)
29. Weaver, J.C. and Chizmadzhev, Y.A., Theory of electroporation: a review, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 1996, vol. 41, p. 135. [https://doi.org/10.1016/S0302-4598\(96\)05062-3](https://doi.org/10.1016/S0302-4598(96)05062-3)
30. Böckmann, R.A., De Groot, B.L., Kakorin, S., et al., Kinetics, statistics, and energetics of lipid membrane electroporation studied by molecular dynamics simulations, *Biophys. J.*, 2008, vol. 95, p. 1837. <https://doi.org/10.1529/biophysj.108.129437>
31. Kirsch, S.A. and Böckmann, R.A., Membrane pore formation in atomistic and coarse-grained simulations, *Biochim. Biophys. Acta, Biomembr.*, 2016, vol. 1858, p. 2266. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2015.12.031>
32. Bennett, W.D., Sapay, N., and Tieleman, D.P., Atomistic simulations of pore formation and closure in lipid bilayers, *Biophys. J.*, 2014, vol. 106, p. 210. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2013.11.4486>
33. Melikov, K.C., Frolov, V.A., Shcherbakov, A., et al., Voltage-induced nonconductive pre-pores and metastable single pores in unmodified planar lipid bilayer, *Biophys. J.*, 2001, vol. 80, p. 1829. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(01\)76153-X](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(01)76153-X)
34. Dehez, F., Delemotte, L., Kramar, P., et al., Evidence of conducting hydrophobic nanopores across membranes in response to an electric field, *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, p. 6752. <https://doi.org/10.1021/jp4114865>
35. Anosov, A.A., Smirnova, E.Y., Sharakshane, A.A., et al., Increase in the current variance in bilayer lipid membranes near phase transition as a result of the occurrence of hydrophobic defects, *Biochim. Biophys. Acta, Biomembr.*, 2020, vol. 1862, p. 183147. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2019.183147>
36. Akimov, S.A., Volynsky, P.E., Galimzyanov, T.R., et al., Pore formation in lipid membrane I: Continuous reversible trajectory from intact bilayer through hydrophobic defect to transversal pore, *Sci. Rep.*, 2017, vol. 7, p. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12127-7>
37. Hub, J.S. and Awasthi, N., Probing a continuous polar defect: A reaction coordinate for pore formation in lipid membranes, *J. Chem. Theory Comput.*, 2017, vol. 13, p. 2352. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00106>
38. Ting, C.L., Awasthi, N., Müller, M., et al., Metastable prepores in tension-free lipid bilayers, *Phys. Rev. Lett.*, 2018, vol. 120, p. 128103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.128103>
39. Bubnis, G. and Grubmüller, H., Sequential water and headgroup merger: Membrane poration paths and energetics from MD simulations, *Biophys. J.*, 2022, vol. 119, p. 2418. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2020.10.037>

УДК 544.03, 544.057, 544.63, 544.65

## ПРОЦЕССЫ НА ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СПИРТОВОМ РАСТВОРЕ АЗОТНОКИСЛОГО ЭРБИЯ

© 2024 г. С. А. Волчек<sup>a, \*</sup>, В. А. Яковцева<sup>a, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Минск, Беларусь

\* e-mail: volchek@bsuir.by

\*\* e-mail: yakovtseva@yahoo.com

Поступила в редакцию 19.06.2023 г.

После доработки 23.10.2023 г.

Принята к публикации 27.10.2023 г.

Обсуждаются процессы, происходящие на платиновых электродах при катодной поляризации в спиртовом растворе нитрата эрбия. Установлено, что максимумы плотности тока на катодной ветви вольтамперограмм соответствуют потенциалам реакций восстановления водорода. Показано, что формирующийся в процессе катодной обработки гелеобразный осадок состава  $\text{Er}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_y(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $x + y + z = 3$ , не является продуктом электронного обмена между катодом и компонентами раствора. Предложен следующий механизм формирования эрбийсодержащего осадка. Сначала реализуется электрохимический процесс катодного восстановления водорода. Этот процесс приводит к ионному дисбалансу и вызывает подщелачивание прикатодного пространства. Тем самым создаются условия для реализации химического процесса формирования гелеобразной гидроокиси эрбия, которая физически адсорбируется на поверхности катода в виде осадка.

**Ключевые слова:** катодная поляризация, платиновый электрод, спиртовой раствор нитрата эрбия, эрбийсодержащий осадок, механизм формирования эрбийсодержащего осадка

DOI: 10.31857/S0424857024050021, EDN: QONHTM

## PROCESSES AT PLATINUM ELECTRODES DURING THE CATHODE POLARIZATION IN ALCOHOL ERBIUM NITRATE SOLUTION

© 2024 S. A. Volchek<sup>a, \*</sup>, V. A. Yakovtseva<sup>a, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus

\*e-mail: volchek@bsuir.by

\*\*e-mail: yakovtseva@yahoo.com

**Abstract** – The processes at platinum electrodes during the cathode polarization in an alcohol solution of erbium nitrate are discussed. The current density maxima on the cathode branch of voltammograms were found to correspond to the potentials of the hydrogen reduction reactions. The gel-like deposit  $\text{Er}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_y(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $x + y + z = 3$ , formed during the cathode treatment was shown to be not a product of the electron exchange between the cathode and the solution components. The following formation mechanism of the erbium-containing deposit has been suggested. First, the electrochemical process of the hydrogen cathode reduction is implemented. This process leads to the ionic unbalance and causes the alkalization of the cathode space. This creates conditions for the chemical process of the gel-like erbium hydroxide formation, which is physically adsorbed on the cathode surface as a precipitate.

**Keywords:** cathode polarization, platinum electrode, alcohol solution of erbium salt, erbium-containing deposit, formation mechanism of erbium-containing deposit

## ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что монокристаллический кремний является непрямозонным полупроводниковым материалом с очень низкой эффективностью межзонной излучательной рекомбинации. Придание кремнию люминесцентных свойств является актуальной задачей интегральной оптоэлектроники. Одним из возможных решений этой проблемы является введение в кремний редкоземельных элементов (РЗЭ). В этом случае люминесценция возникает за счет внутризонных переходов между  $4f$ -состояниями ионов РЗЭ в кристаллическом поле. Поскольку  $4f$ -электроны хорошо экранируются внешними  $5s$ - и  $5p$ -электронами, длина волны излучения слабо зависит как от природы кристаллической матрицы, в которую введен РЗЭ, так и от температуры [1].

Среди редкоземельных элементов особый интерес вызывает эрбий. В спектре люминесценции центра, содержащего трехзарядный ион эрбия  $\text{Er}^{3+}$ , наблюдается узкая температурно-независимая линия на длине волны 1.54 мкм, соответствующей минимуму оптических потерь и дисперсии в волокнах из кварцевого стекла [2]. Свет с длиной волны 1.54 мкм также хорошо распространяется в кремнии. Это открывает широкие перспективы использования легированных эрбием кремниевых структур Si:Er для оптоэлектронных применений.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по введению эрбия в кремний различными методами. Показано, что для создания структур Si:Er могут быть использованы методы ионной имплантации [3, 4] и термодиффузии [5]. Однако для реализации этих методов требуются дорогостоящее энергоемкое специализированное оборудование и большие временные затраты. Кроме того, из-за низкого коэффициента диффузии эрбия в кремнии толщина слоев Si:Er, формируемых методами ионной имплантации и термодиффузии, не превышает 0.5–1 мкм, в то время как для обеспечения эффективного распространения света в слоях Si:Er на длине волны люминесценции Er она должна быть более 1.54 мкм.

Процесс легирования кремния РЗЭ можно активировать, если создать в монокристалле кремния развитую сеть пор, т. е. сформировать на поверхности монокристаллической подложки слой пористого кремния (ПК). Слои пористого кремния можно создавать путем анодной электрохимической обработки монокристаллических кремниевых пластин в растворах на основе

фтористоводородной кислоты. Изменяя условия анодной обработки, можно получать слои ПК толщиной до 100 мкм с объемной плотностью 0.7–2.1 г/см<sup>3</sup> при диаметре пор от десятков нанометров до 0.1–0.5 мкм. Развитая поверхность пор облегчает глубокое проникновение примесей в пористый слой по сравнению с объемным кремнием, что позволяет формировать толстые слои Si:Er.

Еще в 1994 г. впервые была показана возможность введения эрбия в ПК в процессе электрохимической обработки [6]. После катодной обработки в спиртовых растворах соли  $\text{ErCl}_3$  с последующим отжигом при высоких (~1000°C) температурах слои ПК демонстрировали люминесценцию на длине волны 1.54 мкм, что убедительно подтверждало присутствие эрбия в материале. Однако известно, что электрохимическое восстановление ионов эрбия из растворов их солей практически невозможно, поскольку равновесный электродный потенциал соответствующих реакций восстановления составляет –2.296 В [7]. При попытках обеспечить катодную поляризацию кремния до этого потенциала, в растворах происходит опережающее электрохимическое разрушение растворителей. Поэтому несомненный интерес представляет как изучение процессов, протекающих при катодной электрохимической обработке кремния в растворах солей РЗЭ, так и выяснение механизма образования эрбий-содержащего осадка на кремниевых подложках.

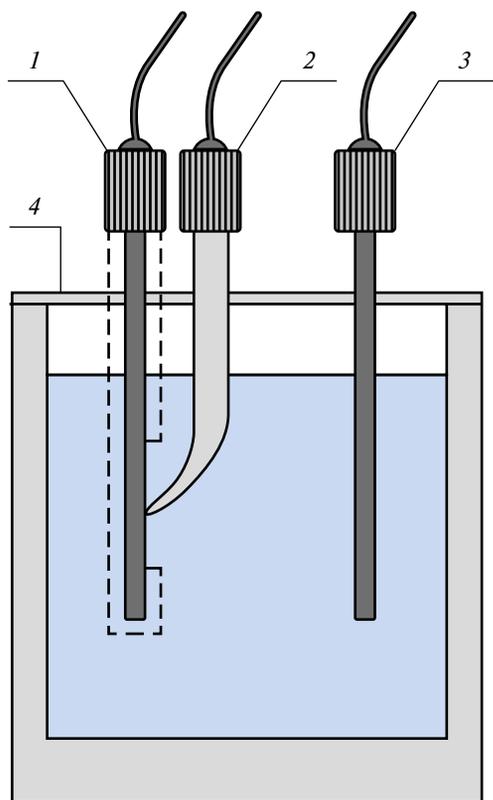
Однако кремний как полупроводниковый материал является достаточно сложным объектом при изучении электрохимических обработок по следующим причинам. Во-первых, при контакте с раствором в приповерхностной области кремния возникает область пространственного заряда (ОПЗ), на которой падает часть напряжения поляризации, прикладываемого к исследуемой системе. Зависимость тока поляризации от напряжения поляризации является нелинейной функцией, что приводит к искажению информации об электрохимических процессах на электродах. Во-вторых, на поверхности полупроводника существуют поверхностные состояния, которые осложняют интерпретацию процессов на исследуемой границе раздела. В-третьих, количество свободных электронов в полупроводнике, по крайней мере, на несколько порядков меньше, чем в металле, что приводит к осложнению осуществления электрохимических реакций на электроде. Это приводит к тому, что важная информация об электрохимических реакциях может быть искажена или потеряна. В этой связи исследованию катодных

процессов в эрбийсодержащих растворах на пористом кремнии предшествовало изучение этих процессов на плоских непористых платиновых электродах. Платину выбирали по следующим соображениям. Во-первых, платина химически и электрохимически не вступает в окислительно-восстановительные реакции. Во-вторых, электрохимические свойства поверхности платины хорошо воспроизводимы от опыта к опыту.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения катодных процессов на платиновых электродах использовалась электрохимическая ячейка, конструкция которой представлена на рис. 1.

Ячейка состоит из рабочего электрода (катода) 1, электрода сравнения с капилляром Луггина 2, вспомогательного электрода (анода) 3 и стеклянного стакана 4. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, заправленный одномолярным раствором хлористого калия. Анодом служила пластина спектрально чистого графита. Напряжение на электродах задавали с помощью импульсного



**Рис. 1.** Конструкция электрохимической ячейки для изучения катодных процессов на платиновых электродах: 1 – рабочий электрод (катод), 2 – электрод сравнения, 3 – вспомогательный электрод (анод), 4 – стеклянный стакан.

потенциостата и программатора. Ток, генерируемый в системе, измеряли между рабочим и вспомогательным электродами, а напряжение – между рабочим электродом и электродом сравнения.

Для приготовления рабочего 0.1 М раствора  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  использовали этиловый спирт (95%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 5\% \text{H}_2\text{O}$ ) и пятиводную азотнокислую соль эрбия 99.9% “х. ч.”  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Для исследования электрохимических процессов, происходящих на границе раздела электрод/раствор, использовали вольтамперометрию с однократной линейной и циклической развертками потенциала. По вольтамперограммам (ВА) можно получить информацию о кинетике переноса заряда, обратимости электрохимических реакций, окислительно-восстановительных потенциалах электроактивных веществ, адсорбции и химической иммобилизации веществ.

Наблюдаемая плотность тока при вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала является суммой нефарадеевской  $i_{\text{nf}}$  и фарадеевской  $i_{\text{f}}$  компонент, что соответствует априорному разделению этих компонент тока в виде:

$$i = i_{\text{nf}} + i_{\text{f}} = C_d \frac{dE}{dt} + i_{\text{f}}, \quad (1)$$

где  $C_d$  – емкость двойного слоя,  $E$  – истинный электродный потенциал,  $t$  – время. Емкость двойного слоя зависит от потенциала, поэтому нефарадеевская компонента не является постоянной. В вольтамперометрии с медленной разверткой (т. е., со скоростью развертки напряжения меньше  $1 \text{ В с}^{-1}$ ) плотности нефарадеевского тока обычно малы по сравнению с фарадеевскими. При более высоких скоростях развертки нефарадеевская компонента может стать довольно большой и оказывать значительное влияние на форму ВА.

Для обратимого катодного процесса переноса электрона типа  $\text{O} + ne \leftrightarrow \text{R}$  плотность фарадеевского тока:

$$i_{\text{f}} = i_{\text{p}} + i_{\text{s}}, \quad (2)$$

где  $i_{\text{p}}$  – плотность тока на плоском электроде и  $i_{\text{s}}$  – поправка на его сферичность. Фарадеевская плотность тока на плоском электроде связана со скоростью  $\nu$  развертки напряжения в катодном направлении соотношением:

$$i_{\text{p}} = \frac{(nF)^{3/2} c_{\text{O}}^0 (\nu D_{\text{O}})^{1/2} W_{\text{p}}}{(RT)^{1/2}}, \quad (3)$$

где  $c_{\text{O}}^0$  – объемная концентрация частиц  $\text{O}$ ,  $D_{\text{O}}$  – коэффициент диффузии этих частиц,  $W_{\text{p}}$  – функция электродного потенциала. Для  $W_{\text{p}}$  трудно

дать точное выражение, однако имеются таблицы численных значений [8]. Поправка на сферичность также представлена в этой работе.

На рис. 2 показана теоретическая вольтамперограмма при линейной развертке потенциала в случае обратимого переноса заряда.

Форма ВА для процесса обратимого переноса заряда в основном определяется множителем  $W_p$ , который проходит через максимум по мере смещения потенциала в катодном направлении. Потенциал максимального тока равен

$$E_m = E_{1/2} - \frac{(1.11)RT}{nF} = E_{1/2} - \frac{(1.11)kT}{ne}, \quad (4)$$

где  $E_{1/2}$  – потенциал полуволны,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $F$  – число Фарадея,  $n$  – число электронов,  $k$  – постоянная Больцмана,  $e$  – заряд электрона.

Потенциал максимального тока не зависит от скорости развертки, что дает возможность экспериментальной проверки обратимости процесса. Потенциал полуволны  $E_{1/2}$  можно определить по ВА, соответствующей обратимому случаю, поскольку этот потенциал имеет место при  $I = 0.852i_m$ , где  $i_m$  – пиковая плотность тока [8]. Величина  $i_m$  зависит от скорости развертки и в случае плоского электрода равна

$$(i_p)_m = \frac{0.447 (nF)^{3/2} c_O^0 (vD_O)^{1/2}}{(RT)^{1/2}}, \quad (5)$$

Таким образом, по ВА можно определить число электронов, участвующих в элементарном акте (см. рис. 2):

$$\Delta E = E_{1/2} - E_m = 1.1 \frac{RT}{nF}, \quad (6)$$

На основе вышеописанной методики определяли количество электронов, принимающих участие в элементарном акте электрохимических реакций, исследуемых в работе.

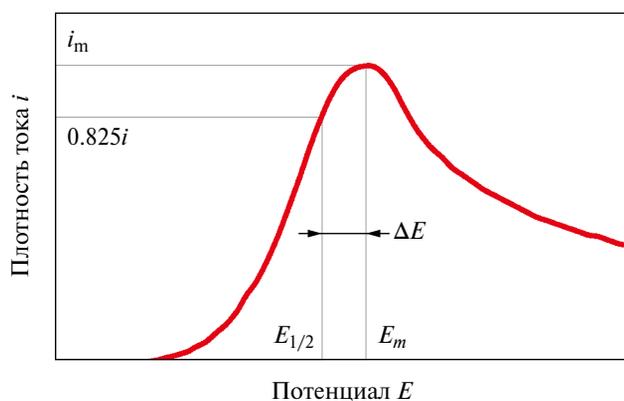
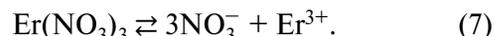


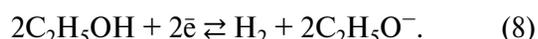
Рис. 2. Вольтамперограмма при линейной развертке потенциала в случае обратимого переноса заряда.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

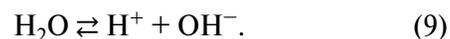
Как указывалось выше, рабочий 0.1 М спиртовой раствор  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  содержит этиловый спирт (95%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  + 5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) и азотнокислый эрбий  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Как соль сильной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ), азотнокислый эрбий при растворении в воде диссоциирует на положительно заряженные ионы  $\text{Er}^{3+}$  и отрицательно заряженные ионы  $\text{NO}_3^-$ :



Электролиз этилового спирта происходит по реакции:



Вода – слабый амфотерный электролит, и в растворе имеет место ее одноступенчатая диссоциация:



При погружении платинового электрода в раствор, содержащий заряженные частицы, происходят следующие процессы. Отрицательно заряженная поверхность платинового электрода адсорбирует положительно заряженные ионы эрбия  $\text{Er}^{3+}$  и водорода  $\text{H}^+$ . На границе металл/раствор происходит эквивалентный обмен зарядами. Со временем количество зарядов, переносимых в раствор и обратно, выравнивается и устанавливается на вполне определенном значении. В установившемся стационарном состоянии потенциал определяется равновесием между адсорбированным на платиновом электроде и растворенным веществом. Условием образования стационарного потенциала является равенство скоростей переноса зарядов в прямом и обратном направлениях, т. е. баланс зарядов. При этом ток электронов из металла в раствор равен их току из раствора в металл. Силу этого тока, отнесенную к единице поверхности электрода, называют током обмена.

Для определения времени достижения платиновым электродом стационарного значения катодного потенциала была исследована зависимость потенциала платинового электрода от времени в рабочем растворе без приложения внешнего напряжения (рис. 3).

Как видно из рис. 3, время установления потенциала до стационарного значения ( $E \sim 320$  мВ) составляет 4 мин. В течение этого времени устанавливается равновесие токов обмена между платиновым электродом и раствором, а также происходит процесс сорбции положительно заряженных ионов из раствора.

Проанализируем процессы, происходящие при приложении катодного потенциала к платиновому

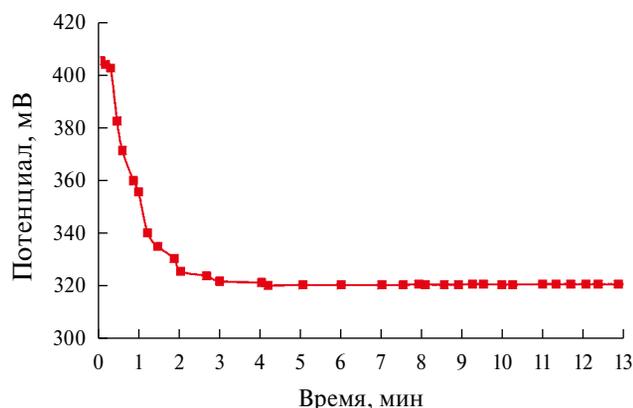


Рис. 3. Временная зависимость потенциала платинового электрода в 0.1 М спиртовом растворе  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  без приложения внешнего потенциала.

электроду. На рис. 4 представлена вольтамперограмма платинового катода в 0.1 М спиртовом растворе  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ . Видно, что на прямой катодной ветви наблюдаются два небольших максимума плотности тока при потенциалах примерно +50 и -400 мВ. При потенциале -650 мВ плотность тока значительно возрастает. На обратной катодной ветви наблюдается один максимум плотности тока при потенциале примерно -250 мВ.

В ходе исследований было обнаружено, что при потенциалах от -400 до -500 мВ на платиновом катоде наблюдается выделение единичных пузырьков газа. При дальнейшем увеличении потенциала до -650 мВ и выше на катоде происходит бурное газообразование. Предполагается, что максимумы плотности тока на прямой катодной ветви соответствуют потенциалам реакций восстановления водорода. Водород является продуктом диссоциации как этилового спирта (константа автопротолиза  $10^{-19.1}$ ), так и воды (константа автопротолиза  $10^{-14}$ ) [9]. Вода

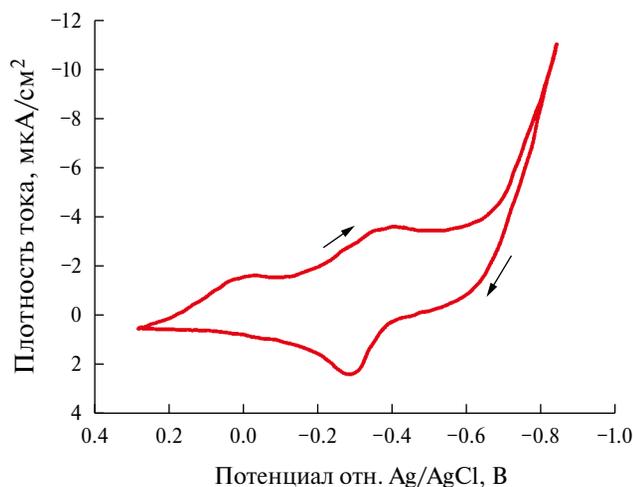
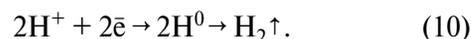


Рис. 4. Вольтамперограмма платинового электрода в 0.1 М спиртовом растворе  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ .

поступает в раствор из двух источников: этилового спирта (95%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 5\% \text{H}_2\text{O}$ ) и пятиводной азотнокислой соли эрбия  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Для подтверждения этого предположения были проведены дополнительные исследования. На рис. 5 представлены циклические ВА платинового электрода в 0.1 М спиртовом растворе  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ , снятые в диапазоне от +400 до -800 мВ при различных скоростях развертки потенциала.

Как видно из рис. 5, на ВА наблюдается один пик тока. Расчеты, проведенные по методике [8], показывают, что полуширина данного пика при токе  $I = 0.852 I_{\text{max}}$  составляет ~28 мВ. Это свидетельствует о том, что при потенциале -400 мВ протекает реакция с участием одного электрона в элементарном акте [8].

Анализ анионного и катионного состава рабочего раствора и стандартных электродных потенциалов для возможных катодных реакций с их участием [10], а также учитывая, что при данном потенциале на платиновом электроде наблюдается образование единичных пузырьков газа, позволил сделать следующие выводы. Пик плотности тока при 50 мВ на рис. 3 соответствует разряду и адсорбции атомарного водорода по реакции:



Малая амплитуда данного пика свидетельствует о небольшом количестве адсорбированного водорода на поверхности платинового электрода.

При потенциале -400 мВ реализуется реакция восстановления молекулярного водорода:

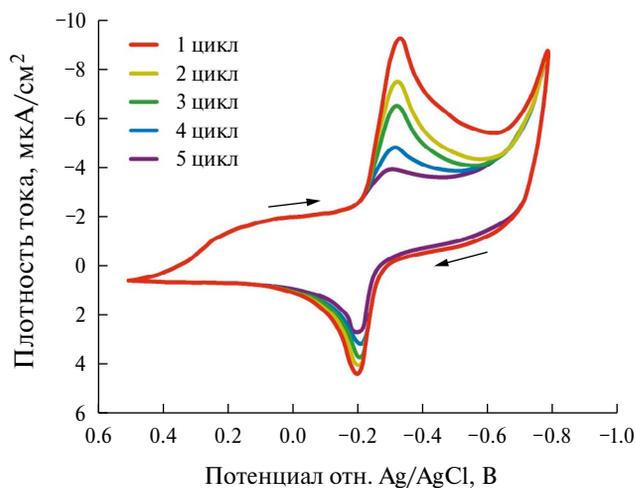
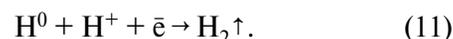


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы платинового электрода в 0.1 М спиртовом растворе  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ , снятые в диапазоне от +400 до -800 мВ при различных скоростях развертки потенциала.

Значительное возрастание плотности тока при потенциалах выше  $-650$  мВ и наблюдаемое при этом бурное газообразование связано с процессом прямого электролиза этилового спирта и воды с образованием молекулярного водорода.

В результате катодной обработки в  $0.1$  М спиртовом растворе  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  поверхность платинового электрода покрывалась прозрачным осадком гелеобразной консистенции. Химическое исследование осадка показало, что он хорошо растворяется в разбавленных соляной и азотной кислотах, но практически нерастворим в воде. Рентгеновский микроанализ обнаружил присутствие эрбия в составе осадка. Однако на ВА в катодной области не обнаруживаются никаких других пиков, кроме водородных. Это означает, что на поверхности платинового катода не происходит никаких других электрохимических реакций, кроме восстановления атомарного и молекулярного водорода, и непосредственно на электроде не образуется никаких других продуктов.

На обратной катодной ветви (см. рис. 4 и 5) платинового электрода зафиксирован пик плотности тока при потенциале примерно  $-250$  мВ. По расположению пика на ВА и величине его полуширины при  $I = 0.852 I_{\text{max}}$ , равной  $\sim 27$  мВ, можно утверждать, что этот пик соответствует реакции окисления молекулярного водорода [8]. Как видно, пик окисления водорода смещен относительно пика восстановления. Причиной сдвига может быть наличие осадка на поверхности электрода, что приводит к изменению потенциала реакции окисления водорода.

Как видно из циклических ВА, амплитуда пикового тока, соответствующая окислению-восстановлению молекулярного водорода, уменьшается с каждым последующим циклом. Хорошо известно, что амплитуда пикового тока пропорциональна коэффициенту диффузии ионов, вовлеченных в реакцию электронного обмена. С увеличением толщины осадка доставка ионов водорода к поверхности платинового электрода затрудняется. Поэтому амплитуда пика, соответствующая реакции окисления-восстановления водорода, уменьшается с каждым последующим циклом. Промывка платинового электрода в кислотах или механическое удаление осадка восстанавливают амплитуду пикового тока при потенциале  $-400$  мВ.

Однако в анодной области на ВА не обнаруживаются никаких других пиков, кроме водородных. Это свидетельствует о том, что процесс образования, равно как и разрушения осадка, не связан непосредственно с электронным обменом между электродом и раствором.

Рассмотрим реакции, происходящие во время электрохимической катодной обработки платинового электрода. Единственно возможная окислительно-восстановительная реакция эрбия



имеет стандартный потенциал  $-2.296$  В. В то же время электрохимическая стабильность этилового спирта ограничена областью потенциалов  $-1 \dots -1.5$  В. Поэтому очевидно, что реакция катодного восстановления эрбия (12) оказывается нереализуемой в спиртовом растворе.

Как было показано выше, при катодной поляризации на поверхности электрода происходит восстановление водорода по реакциям (10) и (11). При этом прикатодная область обедняется ионами  $\text{H}^+$  и ионное равновесие в растворе сдвигается в сторону избытка групп  $\text{OH}^-$ . Иначе говоря, происходит подщелачивание прикатодного пространства. Тем самым создаются условия для протекания химической реакции образования гидроокиси эрбия, поскольку известно, что при равновесных условиях в растворах с  $\text{pH}$   $6.8-7.5$  наблюдается химическая реакция образования гидроокисей лантаноидов  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  [11, 12]:



Кроме того, появляется избыток спиртовых радикалов по отношению к ионам водорода  $\text{H}^+$ . При этом происходит реакция объединения ионов  $\text{Er}^{3+}$  с радикалами спирта. Данная реакция проходит без участия свободных электронов, т. е. является химической реакцией:



Таким образом, при достижении определенного значения кислотности раствора в прикатодной области начинает формироваться соединение  $\text{Er}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$  по реакции (14). Эта реакция реализуется не только непосредственно у поверхности катода, но и в толще раствора на некотором удалении от катода. При этом концентрация эрбийсодержащих молекул будет максимальной у поверхности электрода и уменьшается с увеличением расстояния от электрода вглубь раствора.

По достижении определенной концентрации эрбийсодержащих молекул у поверхности электрода происходит образование геля. Этот гель, в последующем физически адсорбируясь на поверхности электрода, формирует эрбийсодержащий осадок.

Для исследования состава осадка были измерены ИК-спектры пропускания образцов и проведен ВИМС-анализ. Оба метода подтвердили наличие эрбия в составе осадка. На ИК-спектрах

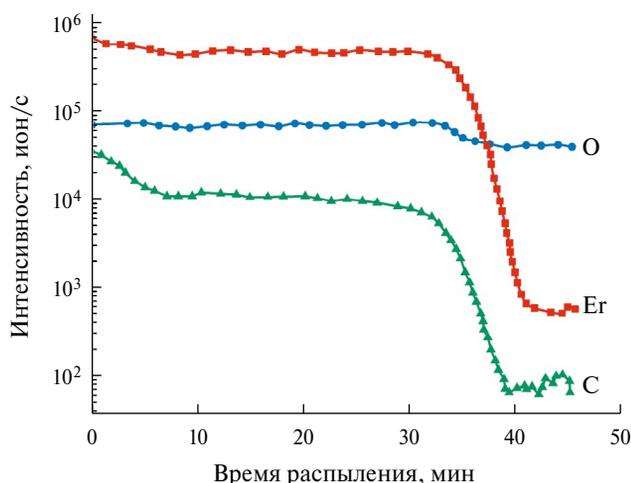


Рис. 6. ВИС-профили распределения элементов в эрбийсодержащей пленке.

пропускания наблюдались полосы поглощения, соответствующие координационно-связанным (би- или монодетантно в симметрии  $C_{2v}$  и  $C_s$  соответственно) группам  $NO_3^-$ . Кроме того, в ИК-спектрах присутствовали полосы поглощения, связанные с наличием групп  $CH_3$  и  $CH_2$ , характеризующих спиртовый радикал  $C_2H_5O^-$ . При проведении ВИС-распыление образца осуществляли ионами азота. На рис. 6 представлен профиль распределения элементов в осажденной пленке от времени распыления ионами азота.

Как видно из рисунка, по всей толщине пленки в значительном количестве регистрируются эрбий, кислород и углерод. Профили распределения азота не приведены, поскольку распыление образца при регистрации ВИС-спектра проводили ионами азота. Присутствие углерода в осадке подтверждает предположение о включении спиртового радикала ( $C_2H_5O^-$ ) в состав эрбийсодержащего осадка.

Таким образом, результаты химического, ИК- и ВИС-анализа осадка, полученного при катодной поляризации платинового электрода в спиртовом растворе азотнокислого эрбия, показывают, что осадок содержит  $Er^{3+}$ ,  $OH^-$  и  $NO_3^-$  – группы и спиртовый радикал  $C_2H_5O^-$ . Состав осадка можно представить как  $Er(OH)_x(NO_3)_y(C_2H_5O)_z \cdot nH_2O$ . Поскольку в соединениях степень окисления эрбия 3+, стехиометрические коэффициенты будут равны  $x + y + z = 3$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при катодной обработке платиновых электродов в 0.1 М  $Er(NO_3)_3$  спиртовом растворе происходят реакции окисления

восстановления водорода и образуется гелеобразный осадок, содержащий эрбий. Установлено, что формирующийся осадок не является продуктом электронного обмена между катодом и компонентами раствора. Предложен следующий механизм формирования эрбийсодержащего осадка. Сначала реализуется электрохимический процесс катодного восстановления водорода на платиновых катодах. Этот процесс формирует ионный дисбаланс в прикатодной области и обуславливает увеличение щелочности раствора в прикатодном пространстве. Тем самым создаются условия для протекания химической реакции образования гидроксида эрбия. Физическая адсорбция геля на поверхности катода и формирует эрбийсодержащий осадок. Установлено, что эрбийсодержащий осадок имеет состав  $Er(OH)_x(NO_3)_y(C_2H_5O)_z \cdot nH_2O$ , где  $x + y + z = 3$ .

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую признательность доценту БГУИР кандидату технических наук В. А. Петровичу за ценные замечания при написании статьи.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной поддержке Государственных программ научных исследований Республики Беларусь “Материаловедение, новые материалы и технологии”, подпрограмма “Многофункциональные и композиционные материалы”, задание № 4.1.5, и “Фотоника и электроника для инноваций”, подпрограмма “Микро- и нанoeлектроника”, задание № 3.6.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reisfeld, R., Application of luminescence spectroscopy in new materials for solar energy utilization, *Online Elsevier Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11688-9>
2. Kenyon, A.J., Erbium in silicon, *Semicond. Sci. Technol.*, 2005, vol. 20, p. R65.
3. Феклистов, К.В., Абрамкин, Д.С., Ободников, В.И., Попов, В. П. Легирование кремния эрбием методом имплантации атомов отдачи. *Письма в ЖТФ*. 2015. Т. 41. № 16. С. 52. [Feklistov, K.V., Abramkin, D.S., Obodnikov, V.I., and Popov, V.P.,

- Doping silicon with erbium by recoil implantation, *Techn. Phys. Lett.*, 2015, vol. 41 (8), p. 788.]  
<https://doi.org/10.1134/S1063785015080209>
4. Kukharchyk, N., Pal, S., Rödiger, J., Ludwig, A., Probst, S., Ustinov, A.V., Bushev, P., and Wieck, A.D., Photoluminescence of focused ion beam implanted Er<sup>3+</sup>: Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> crystals, *Phys. Status Solidi (RRL) – Rapid Res. Lett.*, 2014, vol. 8 (10), p. 880.  
<https://doi.org/10.1002/pssr.201409304>
  5. Drozdov, M.N., Latukhina, N.V., Stepikhova, M.V., Pokoeva, V.A., and Surin, M.A., Oxygen and erbium distribution in diffusion doped silicon, *Modern Electronic Mater.*, 2016, vol. 2, p. 7.  
<https://doi.org/10.1016/j.moem.2016.08.001>
  6. Kimura, T., Yokoi, A., Horiguchi, H., and Saito, R., Electrochemical Er doping of porous silicon and its room-temperature luminescence, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, vol. 65, p. 983.  
<https://doi.org/10.1063/1.112169>
  7. Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Second English Edition. National Association of Corrosion Engineer, 1974, 645 p.
  8. *Методы измерения в электрохимии: в 2 т.*, под ред. Ю. А. Чизмаджева. М.: Мир, 1977. Т. 1. 588 с.
  9. Фритц, Дж., Шенк, Г. *Количественный анализ*. Пер. с англ. Т. Н. Шеховцовой, О. А. Шпигуна; под ред. Ю. А. Золотова. М.: Мир, 1978. 557 с.
  10. Bard, A.J. and Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; New York: Wiley, 2001, 850 p.
  11. *The Rare Earth Elements Fundamentals and Applications*, Atwood D. A., Ed., John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, UK, 2012, 629 p.
  12. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths, vol.01*, Gschneidner K. A., Jr. et al. Eds., Elsevier, 1978, 900 p.

УДК 544.654.2+544.643.076.2

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЛИТИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2024 г. С. С. Алпатов<sup>a</sup>, Ф. А. Васильев<sup>a</sup>, В. Х. Алешина<sup>b</sup>,  
Т. А. Ваграмян<sup>b</sup>, О. А. Семенихин<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет,  
Москва, Россия

<sup>b</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

\* e-mail: osemenik@elch.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 20.08.2023 г.

После доработки 30.08.2023 г.

Принята к публикации 01.11.2023 г.

Целью работы являлось исследование возможности подавления образования дендритов металлического лития в процессе работы вторичных литиевых источников тока, в том числе с металлическим литиевым анодом. Методами транзиентов тока и электрохимического импеданса исследовано электрохимическое осаждение лития на электроды из меди и лития в присутствии и в отсутствие двух поверхностно-активных веществ, бромида цетилтриметиламмония и бромида гексадецилпиридиния. Использовался типичный для литий-ионных аккумуляторов электролит на основе гексафторфосфата лития и смеси этиленкарбоната (ЕС) и диэтилкарбоната (DEC). Было показано, что существенное влияние на процесс электроосаждения оказывает присутствие так называемого слоя SEI (solid electrolyte interphase, твердоэлектролитная интерфаза) на поверхности электродов. Также было показано, что механизмы электроосаждения лития на медном и литиевом электродах отличаются. Можно предположить, что наблюдаемый эффект поверхностно-активных веществ на дендритообразование связан не с адсорбцией поверхностно-активных веществ на литии и блокированием роста осадков, а с влиянием поверхностно-активных веществ на свойства слоя SEI, образующегося на этих металлах.

**Ключевые слова:** литий-ионные аккумуляторы, литиевые источники тока с металлическим анодом, дендритообразование, электроосаждение

DOI: 10.31857/S0424857024050037, EDN: QNTSGQ

## ELECTRODEPOSITION OF LITHIUM IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS

© 2024 S. S. Alpatov<sup>a</sup>, F. A. Vasiliev<sup>a</sup>, V. Kh. Aleshina<sup>b</sup>, T. A. Vagramyan<sup>b</sup>, O. A. Semенихин<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>M. V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

<sup>b</sup>D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia

\* e-mail: osemenik@elch.chem.msu.ru

The aim of the work was to study the possibility of suppressing the formation of dendrites of metallic lithium during the operation of secondary lithium batteries, including those with a metallic lithium anode. The electrochemical deposition of lithium on copper and lithium substrates in the presence and absence of two surfactants, cetyltrimethylammonium bromide and hexadecylpyridinium bromide was studied by current transient and electrochemical impedance methods. A typical lithium-ion battery electrolyte based on lithium hexafluorophosphate and a mixture of ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC) was used. It was shown that the presence of the so-called SEI (solid electrolyte interphase) layer on the electrode surface has a significant effect on the electrodeposition process. It was also shown that the mechanism of lithium electrodeposition on copper and lithium substrates is different. It can be assumed that the observed effect of surfactants on the dendrite formation is associated not with the adsorption of surfactants on lithium and blocking the growth of deposits, but with the effect of surfactants on the properties of the SEI layer formed on these substrates.

**Keywords:** lithium-ion batteries, lithium power sources with a metal anode, dendrite formation, electro-deposition

## ВВЕДЕНИЕ

Электроосаждение лития из неводных электролитов является ключевым процессом, протекающим при заряде вторичных литиевых источников тока с металлическим литиевым анодом. Этим такие источники принципиально отличаются от широко распространенных в настоящее время литий-ионных аккумуляторов, где в процессе зарядки на аноде протекает интеркаляция ионов лития в другой материал, например в графит или LTO (lithium titanium oxide, титанат лития), или, в случае, например, кремниевых, алюминиевых и других сплавобразующих анодов, – выделение лития в сплав. Более того, известно, что ранние литиевые источники тока имели как раз металлический литиевый анод, и они не использовались в качестве аккумуляторов именно из-за сложностей при осуществлении равномерного и безопасного электроосаждения лития в процессе их заряда.

Широкое внедрение литий-ионных источников тока на время снизило интерес к этой проблематике, однако в последнее время она опять вышла на передний край (см., например, недавние обзоры [1–3]), по двум причинам:

1. Обострившееся внимание к проблемам безопасности, которые в значительном числе случаев связаны с некорректным протеканием процессов интеркаляции лития и образованием в этом случае дендритообразных осадков металлического лития, которые в процессе их роста приводят к короткому замыканию аккумулятора.

2. Усилившееся стремление повысить удельную емкость и мощность электрохимических накопителей электрической энергии (включая повышенную скорость заряда) и приблизиться к показателям, демонстрируемым двигателями внутреннего сгорания. Это, в частности, необходимо для широкого внедрения электромобилей и другого электротранспорта и решения экологических проблем, связанных со сжиганием ископаемого топлива, что является очень важной и актуальной задачей. Широко используемые сейчас материалы, такие как графит, не позволяют повышать скорость заряда свыше определенного предела без риска образования дендритов металлического лития, которые опять-таки приводят к проблемам с безопасностью.

Таким образом, можно заключить, что решение проблемы повышения емкости и особенно мощности литиевых источников тока, как в случае графитовых, так и металлических литиевых анодов, невозможно без решения проблемы дендритообразования в процессе осаждения/

интеркаляции лития. Электроосаждение лития необходимо либо подавить совсем в случае традиционных анодов, либо проводить упорядоченным образом с образованием компактных равномерных осадков, с исключением возможности образования дендритов. Обе эти задачи хорошо известны в классической гальванотехнике и они успешно решаются, в том числе за счет введения в состав электролита разнообразных добавок, в частности, добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые тем или иным образом блокируют рост кристаллитов осаждаемого металла и препятствуют образованию дендритов. Однако, что весьма удивительно, в литературе практически отсутствуют какие-либо данные о влиянии поверхностно-активных веществ на процесс электроосаждения лития. Более того, как правило, отсутствуют даже данные об адсорбции различных веществ на литиевом электроде. Вероятно, это связано с известными сложностями при экспериментальной работе с литием; однако, тем не менее, это делает выбор веществ-кандидатов для исследования весьма сложной задачей.

Удалось найти в литературе только две статьи, которые описывают эффект поверхностно-активных добавок на электроосаждение лития из органических электролитов, аналогичных используемым в практических литиевых аккумуляторах. Одна из них, статья Besenhard и др. 1987 г. [4] описывает использование некоторых неполярных органических ПАВ на основе углеводородов для защиты от коррозии литиевых электродов и улучшения морфологии электроосажденного лития из электролитов на основе пропиленкарбоната. Это утверждение было сделано исключительно на основе микроскопических изображений осадка; результатов каких-либо электрохимических измерений не приведено, только упомянуто, что добавка не привела к улучшению циклируемости литиевых источников тока. В то же время изменение морфологии было заметным и весьма положительным.

Вторая, относительно недавняя статья Dai и др. 2018 г. [5] была посвящена исследованию эффекта добавки некоторых катионных ПАВ на электроосажденные литиевые осадки в литиевых источниках тока непосредственно с целью обеспечить безопасное и эффективное функционирование вторичных литиевых источников тока с металлическим литиевым анодом. Были проведены как визуальные (микроскопические), так и электрохимические исследования (такие, как гальваностатическое циклирование), которые показали существенный положительный эффект

добавки хорошо известного катионного ПАВ гексадецил (триметил) хлорида аммония, также известного как цетилтриметиламмонийхлорид (СТАС). Было также показано, что эффект зависит от длины цепи углеводородной группы у четвертичной аммониевой соли. В то же время объяснение полученного эффекта (так называемый эффект литофобного электростатического отталкивания), данное авторами цитируемой статьи, не выдерживает никакой критики, поскольку оно фактически игнорирует присутствие на литиевом электроде двойного электрического слоя. Также весьма удивительно, что в литературе не удалось найти статей, которые бы развивали полученные результаты. В частности, из более 150 статей, которые цитируют статью [5], ни одна не приводит результаты исследования эффектов других ПАВ.

Таким образом, можно заключить, что использование ПАВ для подавления роста дендритов в процессе электроосаждения металлического лития может быть весьма перспективным как с научной, так и с практической точек зрения. В то же время протекающие в присутствии ПАВ процессы практически не исследованы; так и не удалось, несмотря на некоторые обещающие результаты, добиться успешного использования этого подхода для практических устройств.

Для нашей работы мы выбрали два поверхностно-активных соединения, которые обладали достаточной растворимостью в используемом нами типичном электролите для литий-ионных аккумуляторов. Использование типичного электролита крайне желательно с точки зрения практического применения, ибо нестандартные электролиты делают переход на новую технологию весьма трудным и затратным процессом. Хорошая растворимость желательна, поскольку она может потенциально обеспечить высокую скорость адсорбции и тем самым эффективное подавление роста дендритов на больших плотностях тока. В то же время слишком высокая концентрация может влиять на процессы, протекающие, например, на катоде, и тем самым иметь отрицательный эффект. Одно из выбранных веществ являлось аналогом использованного в статье [5] цетилтриметиламмонийхлорида (СТАС), но имело в качестве аниона бромид-ион. Другое вещество имело в своем составе вместо катиона четвертичной аммониевой соли катион пиридиния, также замещенный углеводородной группой с длиной цепи в 16 атомов углерода.

В качестве основного метода исследования в данной работе мы выбрали измерения транзитов тока при наложении ступеньки потенци-

ала, а также, в качестве вспомогательного метода, — измерения электрохимического импеданса до и после измерения транзитов. Исследование морфологии получаемых осадков планируется в ближайшем будущем. Измерения транзитов тока является хорошо известным и широко применяемым методом исследования процессов электроосаждения и, в более широком смысле, зарождения (нуклеации) и роста новых фаз [6, 7]. Однако в подавляющем большинстве случаев эти измерения проводятся на достаточно малых временах и используются главным образом для исследования процессов нуклеации и роста образующихся зародышей. В большинстве систем нуклеация и рост/слияние зародышей (перекрывание полей диффузии вокруг растущих зародышей) происходят весьма быстро и на больших временах транзиты малоинформативны и соответствуют котрелловскому спаду тока при планарной диффузии к поверхности растущего осадка. Однако в данном случае важную роль играет наличие на поверхности электрода так называемого слоя SEI (solid electrolyte interphase), связанного с термодинамической нестабильностью компонентов раствора в контакте с поверхностью активного металла, тем более при потенциалах, используемых для электроосаждения [8, 9].

Этому слою посвящено очень много работ, и подробный обзор его свойств не входит в рамки настоящей статьи. Здесь мы подчеркнем, что этот слой весьма не воспроизводим и характеризуется переменным составом, толщиной и другими свойствами, которые к тому же постоянно изменяются в процессе работы литиевого электрода. Он также механически непрочен и имеет большое количество дефектов. Что важно для нас тут — это тот факт, что первичная нуклеация и рост зародышей протекают под слоем SEI на поверхности электрода. Образование дендритов происходит позже, в то время когда растущий осадок проникает через непрочный слой SEI и приходит в контакт непосредственно с раствором электролита. Это происходит случайным образом и только в отдельных местах, где слой SEI был менее прочен, имел определенные дефекты и пр. Следует также учесть, что образование полностью сформированного слоя SEI занимает довольно значительное время [8] и в первое время на участках осадка, проникших через существующий слой, его не будет, либо он будет очень тонким. В результате после выхода осадка на поверхность распределение линий тока становится крайне неравномерным, поскольку проводимости слоя SEI и электроосажденного металла

сильно различаются. Линии тока и, соответственно, протекание процесса электроосаждения будут сконцентрированы непосредственно на участках осадка, проникших через существующий слой SEI, которые таким образом будут далее быстро расти, образуя опасные дендриты. Этот рост можно подавить, используя быстро протекающую адсорбцию ПАВ на поверхности растущего осадка, при наличии в достаточном количестве соответствующих компонентов в составе электролита.

Целью настоящей работы является поиск условий именно для такого эффекта, подавления образования дендритов металлического лития в процессе работы вторичных литиевых источников тока за счет адсорбции ПАВ. Проблема может быть также решена за счет создания “искусственного” SEI, т. е. покрытия электрода различными пленками, имитирующими “реальный” SEI и, в частности, препятствующими реакциям электрода и компонентов электролита, приводящим к образованию такого “реального” SEI (см., например, недавние обзорные статьи [10, 11]). Это тоже потенциально интересная стратегия, которая, однако, находится за рамками данной статьи.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Электроды

Для исследования влияния основного металла, а также нуклеации на чужеродной поверхности, исследования проводились на электродах из металлической меди и металлического лития. Кроме того, использование медных электродов позволяло оценить кулоновскую эффективность процессов анодного растворения лития после электроосаждения. Также следовало ожидать, что строение слоев SEI, а также адсорбция компонентов электролита будут отличаться для медного и литиевого электродов.

Электроды изготавливали из меди (лист марки M1, 99.9%Cu) и металлического лития (лента толщиной 1.5 мм, 99.9% Li, Sigma-Aldrich). В перчаточном боксе в инертной атмосфере с помощью вальцов литиевую ленту раскатывали в тонкую фольгу, затем вырубали диски диаметром 16 мм. Поверхность лития очищали механически. Медные диски вырубали диаметром 16 мм, поверхность травили в 20%-ной натриевой щелочи в течение 20 мин. После диски были промыты три раза бидистиллированной водой, высушены в сушильном шкафу при  $t = 60^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и внесены в перчаточный бокс. Для того чтобы удалить следы оксидов меди, которые могли при-

существовать на поверхности электрода после его обработки на воздухе, перед началом измерений медные электроды потенциостатировались при потенциале +0.2 В относительно литиевого электрода в течение 24 ч.

### Ячейки

Использовались стандартные двухэлектродные ячейки типа “coin cell” с сепараторами из стекловолокна толщиной 0.5 мм. В качестве рабочего электрода использовались диски из меди или из лития, описанные выше. В качестве противоиэлектрода использовались диски из металлического лития диаметром 16 мм. В качестве электролита использовался стандартный электролит производства компании Riol Chemie, состоящий из 1М раствора  $\text{LiPF}_6$  в 1:1 смеси EC:DEC, как без добавления, так и с добавлением ПАВ. Объем электролита в ячейке составлял 0.125 мл. Ячейки собирались в перчаточном боксе MBraun Unilab в атмосфере аргона.

### ПАВ

В качестве поверхностно-активных добавок использовались следующие вещества: бромид цетилтриметиламмония ( $\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{Br}$ )  $\geq 98\%$  и бромид гексадецилпиридиния ( $\text{C}_{16}\text{PyBr}$ )  $\geq 97.0\%$ . Вещества были поставлены компанией Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной очистки. Растворы электролита готовились добавлением к 1 мл стандартного электролита 5.4 мг  $\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{Br}$  и 3.5 мг  $\text{C}_{16}\text{PyBr}$ . Структурные формулы использованных ПАВ приведены на рис. 1.

### Электрохимические измерения

Электрохимические измерения проводились в двухэлектродной конфигурации с использованием потенциостата/гальваностата Biologic VMP-3 с пакетом программного обеспечения EC-Lab. Электродные потенциалы измерялись и везде приводятся относительно литиевого про-

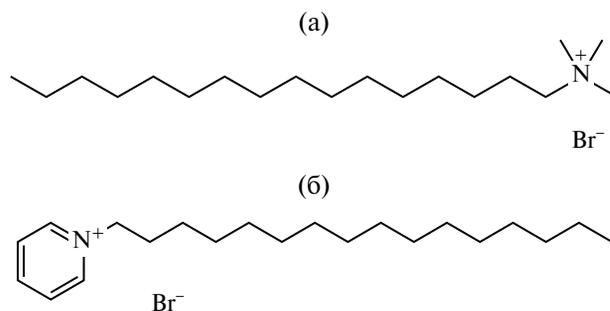


Рис. 1. Структурные формулы использованных ПАВ: (а) бромид цетилтриметиламмония; (б) бромид гексадецилпиридиния.

тивноэлектрода. Транзиенты тока измерялись при наложении ступеньки потенциала от потенциала +0.2 В до потенциала электроосаждения лития, который в основном находился в диапазоне от -0.04 до -0.1 В. Спектры импеданса снимались в диапазоне частот от 200 кГц до 100 мГц с использованием модуляции потенциала амплитудой 5 мВ. Импеданс измерялся при потенциале разомкнутой цепи, который устанавливался на электроде после соответствующего эксперимента, и выдержке при разомкнутой цепи в течение 1 мин.

Была принята следующая процедура измерений для всех электродов. Сперва электрод потенциостатировался в течение 30 мин при начальном потенциале +0.2 В. Затем проводилось измерение спектра электрохимического импеданса электрода при этом потенциале. Затем проводилось электроосаждение в потенциостатическом режиме при наложении ступеньки потенциала от начального потенциала до потенциала электроосаждения лития. Электроосаждение проводилось до протекания количества электричества равного 1, 3, 5 и 10 Кл. После каждого цикла электроосаждения проводилось измерение спектра электрохимического импеданса электрода, а затем производилось анодное растворение электроосажденного лития путем наложения обратной ступеньки потенциала до +0.2 В. Анодное растворение проводилось до протекания того же количества электричества или пока ток анодного растворения не падал до нуля. После анодного растворения опять производилось измерение спектра электрохимического импеданса электрода при потенциале +0.2 В. Измерения повторялись несколько раз

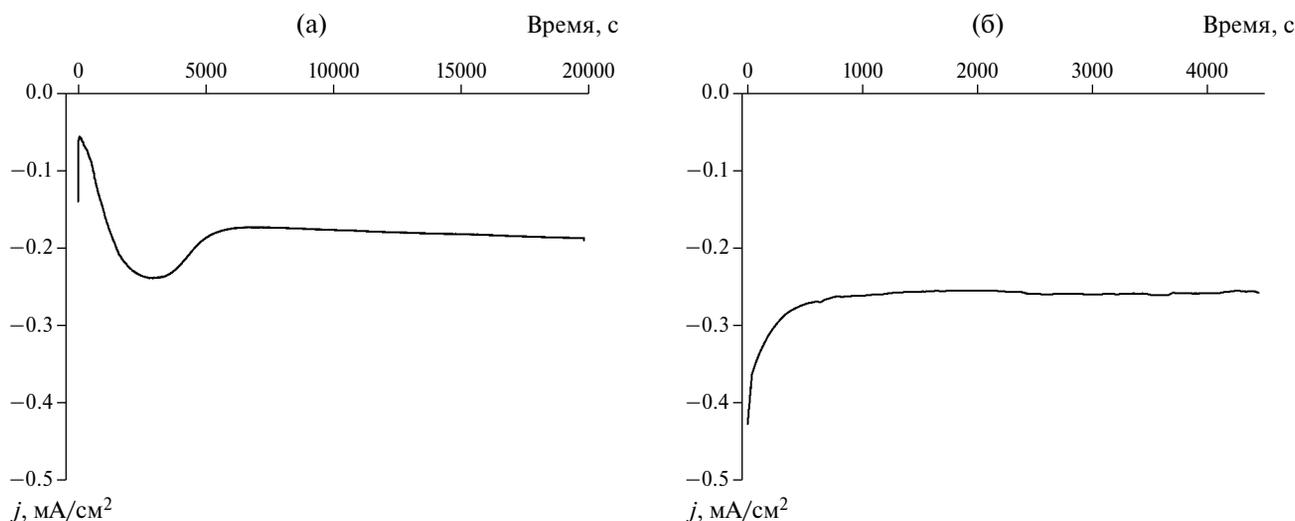
и при разных количествах электричества. Затем процедура повторялась для следующего потенциала. Потенциалы увеличивали в отрицательную сторону с шагом 0.005 В.

Плотности тока на графиках рассчитывались на геометрическую поверхность электродов. Соответственно, при увеличении истинной поверхности осадка кажущаяся плотность тока, приведенная на графиках, также увеличивалась.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из-за наличия слоя SEI транзиенты плотности тока при наложении ступеньки потенциала в область электроосаждения лития имеют сложный вид, отличающийся от вида транзиентов при “обычном” электроосаждении. Такие типичные транзиенты в растворах без добавления ПАВ приведены на рис. 2а для электроосаждения лития на медный электрод и рис. 2б для электроосаждения лития на электрод из лития.

Для медного электрода на транзiente рис. 2а ясно видны характерные процессы на малых временах, соответствующие нуклеации и росту зародышей под слоем SEI и проявляющие себя как минимум на транзиентах плотности тока (связанный со спадом плотности тока заряжения) с последующим характерным увеличением тока (по абсолютной величине), соответствующим росту отдельных участков осадка внутри дефектного слоя SEI и приближению этих участков к поверхности этого слоя. Рост тока при этом связан как с увеличением поверхности осадка (рост индивидуальных зародышей), так и со снижением омических потерь внутри слоя SEI. В процессе дальнейшего роста зародышей ток сперва проходит



**Рис. 2.** Характерный вид транзиентов плотности тока для электроосаждения лития на электроды из (а) меди и (б) лития. Потенциал -0.04 В (Cu) и -0.06 В (Li). Электролит без добавок ПАВ.

через максимум, также присутствующий на транзiente рис. 2а, а затем начинает уменьшаться в результате уменьшения истинной поверхности осадка при слиянии зародышей в более или менее компактный осадок, а также котрелловского поведения (перекрывания полей диффузии и перехода от сферической диффузии к нестационарной диффузии к плоской поверхности). Далее возможны три сценария:

(1) Плотность тока выходит на плато. Плато может быть связано со следующими ситуациями: (а) Равномерный рост осадка под слоем SEI и не выход его на поверхность; при этом ток соответствует диффузии через слой SEI постоянной толщины; (б) равномерный рост осадка на поверхности SEI; при этом ток соответствует диффузии через неперемешиваемый слой в электролите к планарному электроду, относительно равномерно покрытому осадком. Возможен также случай (в) – слабый рост плотности тока по абсолютной величине, если толщина слоя SEI над осадком уменьшается в процессе его роста (уменьшение толщины диффузионного слоя и омических потерь). Важно, что во всех указанных случаях наличие протяженного плато указывает на равномерный рост осадка без образования дендритов.

(2) Плотность тока выходит на плато и в какой-то момент начинает в большей или меньшей степени расти опять. Такая ситуация говорит о неравномерном росте осадка и увеличении его поверхности либо за счет увеличения шероховатости (слабый рост), либо за счет образования дендритов (быстрый иррегулярный рост). В последнем случае ток также будет расти за счет снижения IR компоненты в электролите.

(3) После выхода на плато, соответствующего выходу осадка на поверхность слоя SEI, плотность тока начинает уменьшаться. Такой эффект должен быть связан с тормозящим эффектом ПАВ на рост осадка в контакте с электролитом за счет их адсорбции на поверхности растущего осадка. В принципе, возможно также представить торможение роста внутри слоя SEI, если ПАВ там находится в достаточном количестве.

Различить эти ситуации возможно с помощью микроскопии *in situ* растущих осадков; такие эксперименты запланированы в ближайшем будущем. Но можно заключить, что в обоих случаях падение плотности тока на больших временах после выхода на плато говорит о тормозящем эффекте ПАВ на рост дендритов.

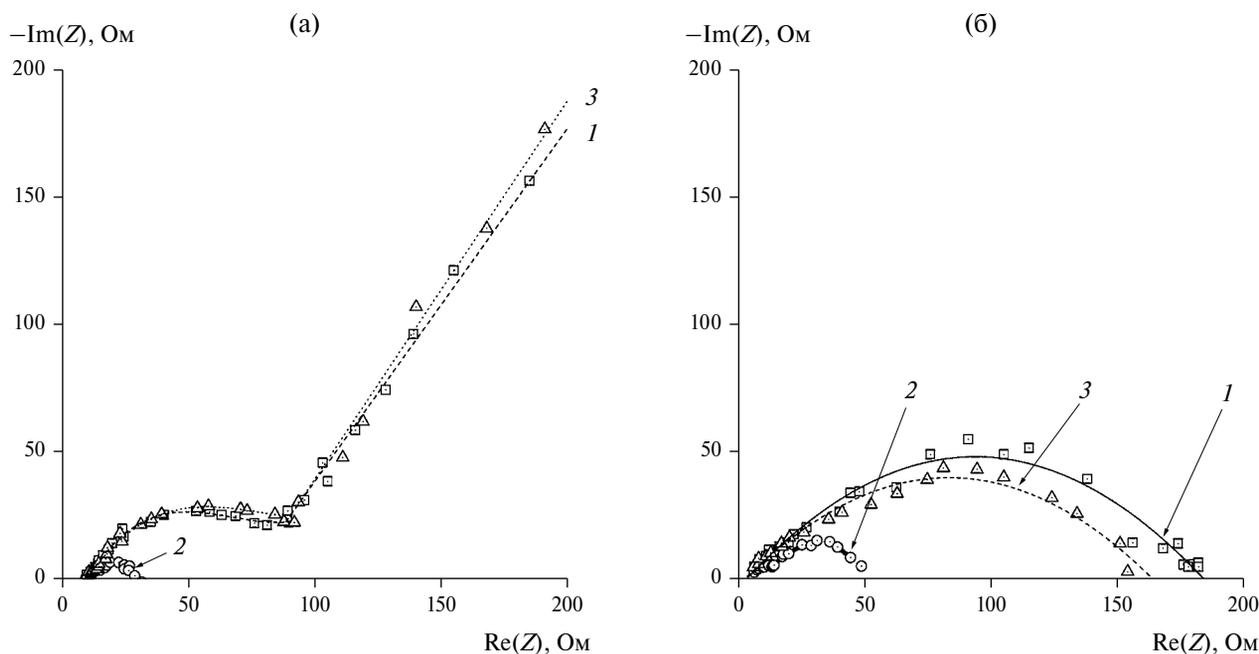
Конкретно для транзientа рис. 2а реализуется вариант (1в) или (2) – слабый рост тока по абсолютной величине, связанный, по всей види-

мости, с увеличением площади поверхности осадка за счет роста шероховатости и/или ростом компактного осадка с уменьшением толщины и сопротивления слоя SEI над ним.

В случае, если нуклеация и рост зародышей протекают очень быстро, возможно отсутствие начальных участков на транзientах плотности тока, измеренных с недостаточным временным разрешением. Такая ситуация наблюдается на литиевом электроде (рис. 2б). При этом сразу наблюдается спад плотности тока, а далее могут происходить процессы, описанные выше: выход на плато, медленный или быстрый рост, медленный спад. Конкретно для транзientа рис. 2б реализуется вариант (1) – протяженное плато, говорящее о более или менее равномерном росте осадка без образования дендритов.

Таким образом, характер зависимостей плотности тока от времени на больших временах может служить индикатором как эффекта ПАВ на процессы электроосаждения металлического лития и их способности подавлять образование дендритов, так и наличия в данной системе процессов дендритообразования вообще. Если плотность тока после выхода на плато падает со временем – ПАВ тормозит процесс электроосаждения и роста дендритов. Если плато стабильно или наблюдается медленный плавный рост плотности тока – в системе происходит образование равномерного осадка. Если же плотность тока быстро и нерегулярно растет, например скачками, – в системе происходит дендритообразование. Необходимо заметить, что начало формирования дендритов в принципе имеет случайную природу, возникновение неоднородности любого типа, которая затем амплифицируется за счет концентрации линий тока. Поэтому, если ПАВ не эффективно для подавления роста дендритов, такие процессы могут протекать не сразу, а после некоторого времени после выхода тока на плато, или не на всех циклах. Такие случаи тоже наблюдались в нашей работе (см. далее).

Описанное выше изменение поверхности растущего осадка и его проникновение сквозь слой SEI также можно наблюдать с помощью спектроскопии электрохимического импеданса как изменение параметра, соответствующего эффективному импедансу слоя SEI, в процессе или после роста осадка. Такие спектры приведены на рис. 3а, 3б для осаждения на меди и литии соответственно. Видно, что спектры электрохимического импеданса имеют типичный вид, демонстрирующий характерную дугу при средних частотах, связанную в основном с импедансом слоя SEI. Кроме этой дуги, спектры импеданса



**Рис. 3.** Характерный вид годографов импеданса для электроосаждения лития на электродах из (а) меди и (б) лития. Кривая 1 измерена до электроосаждения, 2 – после электроосаждения, и 3 – после анодного травливания осадка. Потенциал  $-0.055$  В (Cu) и  $-0.075$  В (Li). Электролит без добавок ПАВ.

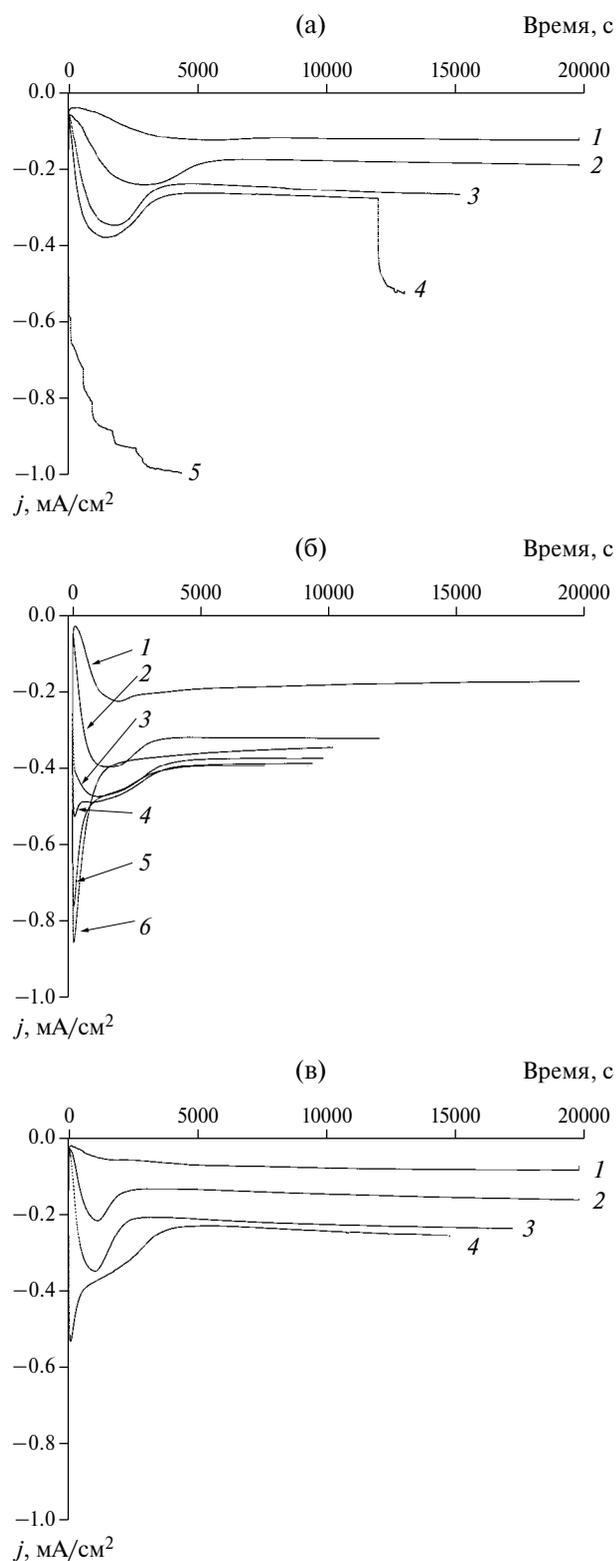
на электроде из меди, не имеющем осадка лития (кривые 1 и 3, соответствующие ситуации до осаждения и после анодного травливания) имеют характерный участок при низких частотах, связанный с блокирующим характером электрода в этих условиях. Характерно, что спектры импеданса литиевого электрода (рис. 3б), а также осадка лития на меди (рис 3а, кривая 2), такого участка не содержат, что соответствует фарадеевскому характеру импеданса в этих случаях.

Необходимо заметить, что в данной работе мы не проводили количественного анализа измеренных спектров электрохимического импеданса с использованием эквивалентных схем или подобных методов. Очевидно, что кроме ионного транспорта через слой SEI, импеданс в области дуги будет иметь и другие компоненты, например фарадеевское сопротивление стадии разряда-ионизации и пр. Но в этой работе мы ограничились только качественной оценкой импеданса слоя SEI, базируясь на размерах этой дуги и считая вклад именно этой компоненты определяющим. При этом очевидно, что прораствание осадка сквозь слой SEI будет приводить к уменьшению данного импеданса за счет уменьшения толщины слоя SEI, находящегося между поверхностью осадка и электролитом. Выход осадка на поверхность слоя SEI и образование дендритов также приведет к уменьшению этого импеданса из-за концентрации линий тока и его эффективного увеличения при том же потенциале. В силу этого

импедансные измерения являются хорошим инструментом для подтверждения выводов, сделанных на основе транзиентов плотности тока.

Спектры импеданса на рис 3а, 3б как раз демонстрируют ожидаемое поведение. После электроосаждения размер дуги в области средних частот заметно снижается как на медном, так и на литиевом электродах. После анодного травливания осадка импедансы возвращаются к исходным кривым до осаждения, демонстрируя обратимость протекающих процессов.

На рис. 4 приведена эволюция транзиентов плотности тока на медном электроде в процессе электроосаждения лития в зависимости от потенциала ступеньки, на котором проводилось электроосаждение. Рисунок 4а описывает поведение в электролите без добавок ПАВ, а рис. 4б и 4в – поведение в электролите с добавками  $C_{16}Me_3Vg$  и  $C_{16}PuVg$  соответственно. Видно, что изменение потенциала в отрицательную сторону (увеличение перенапряжения по абсолютной величине) приводит к более быстрому протеканию процессов нуклеации, роста и слияния зародышей; при этом на больших временах наблюдается выход на плато. Однако в этой области ясно видно различие между поведением в присутствии и в отсутствие ПАВ. В электролите без ПАВ при относительно больших перенапряжениях мы наблюдаем характерный иррегулярный рост тока, который мы связали с образованием дендритов (рис. 4а, кривые 4 и 5). В то же время такое поведение на



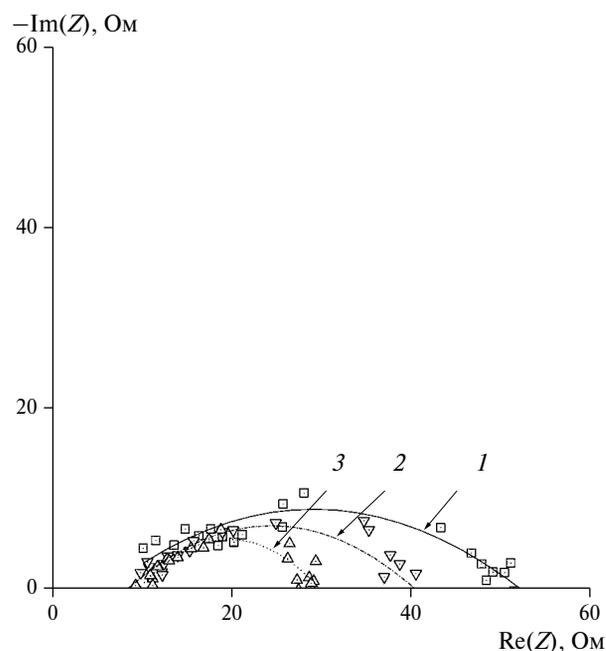
**Рис. 4.** Эволюция транзиентов плотности тока от потенциала для электроосаждения лития на электрод из меди. (а) Электролит без добавок ПАВ; (б) с добавкой  $C_{16}Me_3Br$ ; (в) с добавкой  $C_{16}RuBr$ . Потенциалы: (а) 1 –  $-0.03$  В, 2 –  $-0.04$  В, 3 –  $-0.05$  В, 4 –  $-0.055$  В, 5 –  $-0.065$  В; (б) 1 –  $-0.03$  В, 2 –  $-0.04$  В, 3 –  $-0.05$  В, 4 –  $-0.055$  В, 5 –  $-0.07$  В, 6 –  $-0.09$  В; (в) 1 –  $-0.03$  В, 2 –  $-0.04$  В, 3 –  $-0.05$  В, 4 –  $-0.09$  В.

рис 4б, 4в не наблюдается, а скорее наблюдается дополнительное уменьшение тока, вероятно, связанное с ингибирующим действием ПАВ. Также привлекает внимание тот факт, что во всех случаях виден заметный рост плотности тока плато при увеличении перенапряжения, что говорит о том, что на медном электроде, как в отсутствие, так и в присутствии ПАВ имеет место кинетический контроль процесса электроосаждения.

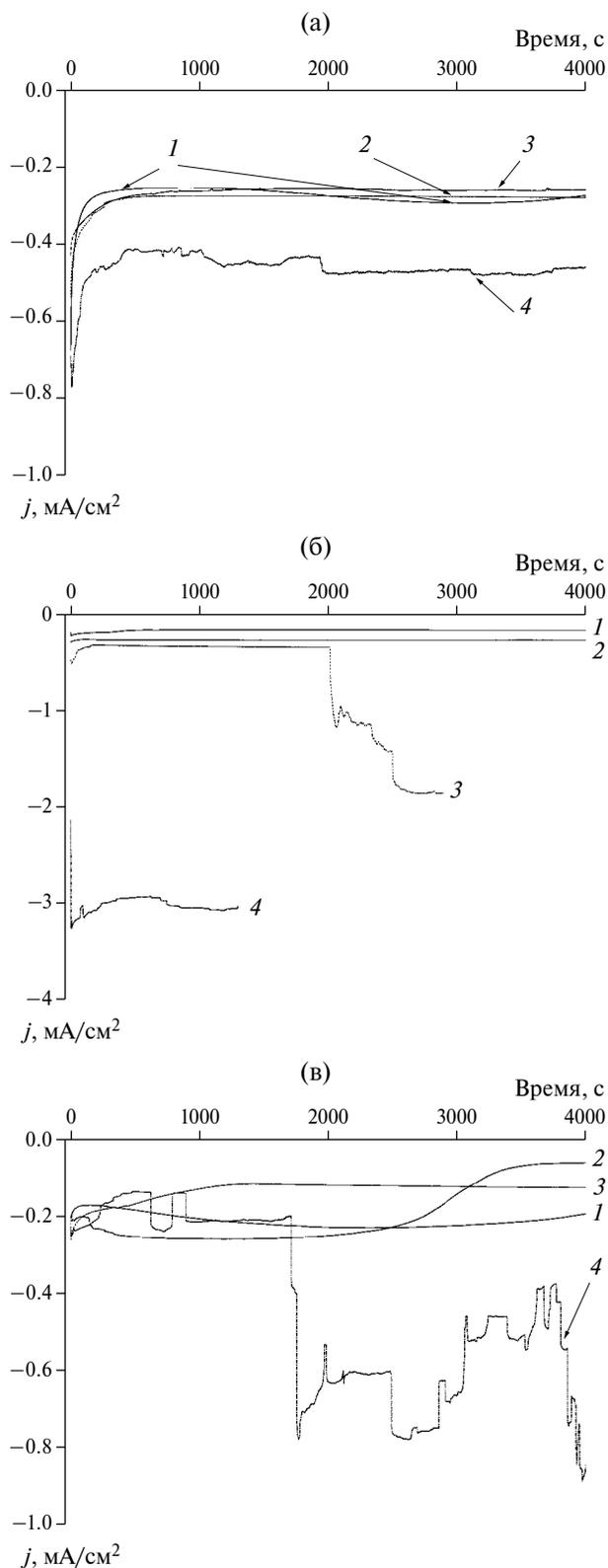
Это также подтверждается импедансными данными. Рисунок 5 приводит соответствующую эволюцию спектров электрохимического импеданса, измеренных после образования осадка лития. Данные приведены для электролита без ПАВ; электролиты с ПАВ демонстрировали схожее поведение. Видно, что с увеличением перенапряжения размер характерной дуги снижается, что можно связать с более энергичным ростом осадка. Об этом же говорит увеличение (по абсолютной величине) плотности тока плато в тех же условиях (см. рис. 4а).

Данные для электроосаждения на литиевый электрод приведены на рис. 6, 7. Видно, что поведение существенным образом отличается.

(1) Рост плотности тока плато при увеличении перенапряжения без ПАВ, а также в присутствии  $C_{16}RuBr$  отсутствует (рис. 6а, 6в). Также отсутствует выраженная зависимость диаметра дуги на спектрах электрохимического импеданса (рис 7а, 7в).



**Рис. 5.** Эволюция годографов импеданса для электроосаждения лития на электрод из меди. Электролит без добавок ПАВ. Импедансы измерены после электроосаждения при потенциалах: 1 –  $0.03$  В, 2 –  $0.04$  В, 3 –  $0.055$  В.



**Рис. 6.** Эволюция транзиентов плотности тока от потенциала для электроосаждения лития на электроде из лития. (а) Электролит без добавок ПАВ; (б) с добавкой  $C_{16}Me_3Br$ ; (в) с добавкой  $C_{16}PuBr$ . Потенциалы: (а) 1 – -0.04 В, 2 – -0.06 В, 3 – -0.07 В, 4 – -0.085 В; (б) 1 – -0.04 В, 2 – -0.055 В, 3 – -0.06 В, 4 – -0.07 В; (в) 1 – -0.04 В, 2 – -0.05 В, 3 – -0.065 В, 4 – -0.07 В.

(2) В присутствии  $C_{16}Me_3Br$  (рис. 6б и 7б) ситуация менее ясная, но в любом случае плотность тока плато/диаметр дуги зависят от потенциала существенно слабее, чем в таких же условиях на медном электроде.

(3) Во всех случаях как без ПАВ, так и в их присутствии при повышении перенапряжения выше определенного уровня наблюдается образование дендритов. Это видно как из появления иррегулярного роста плотности тока на транзидентах (кривые 4 рис. 6а, кривые 3 и 4 рис. 6б, кривые 4 рис. 6в), так и очень сильного снижения импеданса, измеренного после осаждения (логографы 4 рис. 7б и 3, 4 рис. 7в).

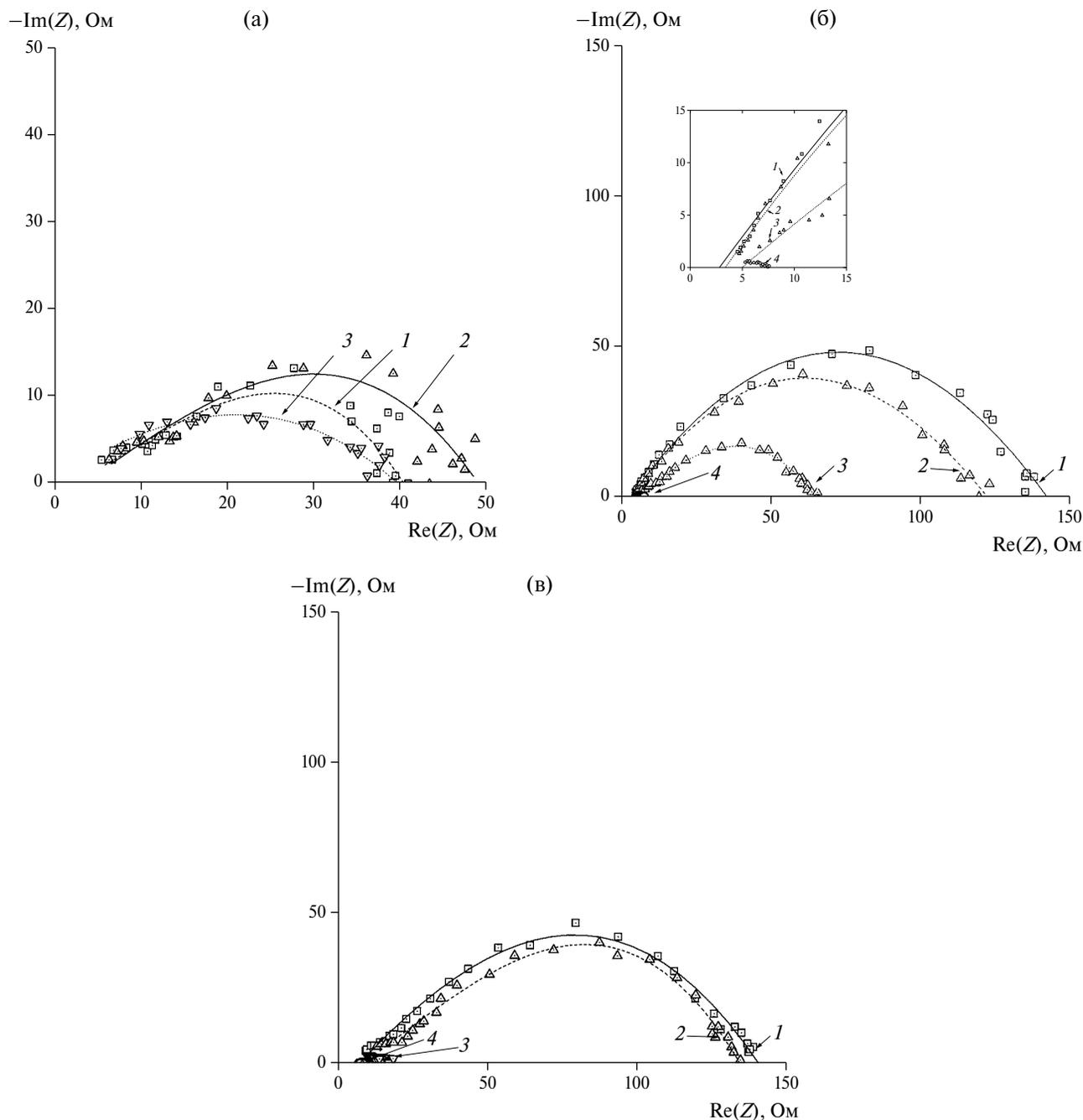
В то же время при низких перенапряжениях образования дендритов не наблюдалось во всех случаях. Это проиллюстрировано на рис. 8а, где производится сравнение транзиентов плотности тока в этих условиях в присутствии и отсутствие ПАВ. В частности, видно, что добавление ПАВ приводит к определенному снижению плотности тока плато, особенно в случае  $C_{16}Me_3Br$ . В то же время при больших перенапряжениях во всех случаях наблюдается рост дендритов (рис. 8б). При этом явная зависимость плотности тока плато до начала дендритообразования от природы электролита при этих перенапряжениях не видна.

Таким образом, наши результаты позволяют заключить следующее:

1. Как механизмы электроосаждения, так и влияние ПАВ существенным образом отличаются на медном и литиевом электродах. При этом на меди наблюдается ожидаемая зависимость плотности тока плато/импеданса от приложенного перенапряжения. На литиевом электроде такое поведение отсутствует или не выражено.

2. Добавлением ПАВ удалось исключить появление образования дендритов на медном электроде, по крайней мере в исследованных нами условиях. В то же время на литиевом электроде это удалось сделать только при сравнительно низких перенапряжениях.

Такие закономерности позволяют предположить, что механизмы электроосаждения на меди и на литии отличаются. На медном электроде скорость осаждения зависит от приложенного потенциала, что говорит о кинетическом контроле. В этих условиях добавка ПАВ, очевидно, способна влиять на скорость осаждения и тем самым предотвращать образование дендритов, по крайней мере в исследованных нами условиях. В то же время кинетический контроль на литиевом электроде отсутствует, что позволяет предполагать осаждение лития на предельном диффузионном

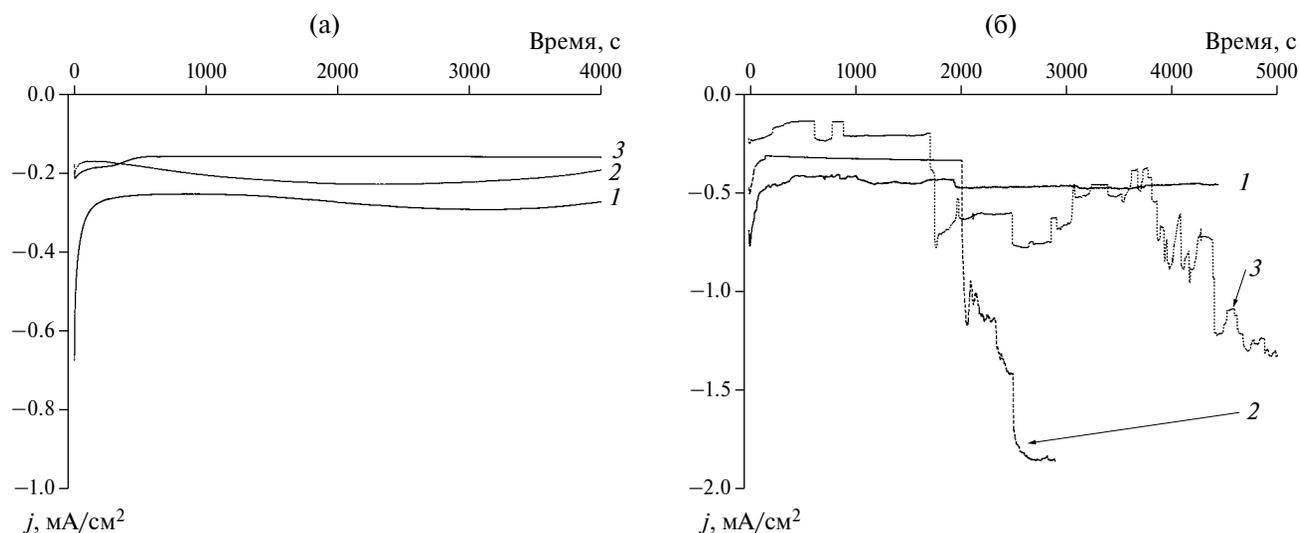


**Рис. 7.** Эволюция годографов импеданса для электроосаждения лития на электроде из лития. (а) Электролит без добавок ПАВ; (б) с добавкой  $C_{16}Me_3Br$ ; (в) с добавкой  $C_{16}PuBr$ . Потенциалы: (а) 1 –  $-0.07$  В, 2 –  $-0.075$  В, 3 –  $-0.11$  В; (б) 1 –  $-0.03$  В, 2 –  $-0.035$  В, 3 –  $-0.05$  В, 4 –  $-0.06$  В; (в) 1 –  $-0.06$  В, 2 –  $-0.065$  В, 3 –  $-0.07$  В, 4 –  $-0.08$  В. Импедансы измерены после электроосаждения лития. На врезке рис. 7 (б) показана увеличенная область начала годографов в области высоких частот.

токе (контроль скоростью диффузии ионов лития сквозь пленку SEI). При этом при увеличении перенапряжения происходит пробой слоя SEI с последующим неконтролируемым ростом тока, соответствующим образованию дендритов.

Наблюдаемые эффекты не могут быть связаны с адсорбцией ПАВ на растущем осадке металлического лития, поскольку в этом случае

влияние материала электрода должно было бы отсутствовать. Поэтому представляется, что отмеченное отличие в эффекте ПАВ связано с их влиянием на строение слоя SEI на поверхности медного и литиевого электродов. Можно предполагать, что ПАВ будут сильнее адсорбироваться на поверхности меди и приведут к образованию более прочного слоя SEI, который будет



**Рис. 8.** Сравнение транзиентов плотности тока для электролитов без добавки и с добавками ПАВ при (а) небольших перенапряжениях и (б) значительных перенапряжениях. (1) Электролит без добавок ПАВ; (2) с добавкой C<sub>16</sub>Me<sub>3</sub>Br; (3) с добавкой C<sub>16</sub>RuBr. Потенциалы: (1, а) -0.04 В, (1, б) -0.06 В, (2, а) -0.04 В, (2, б) -0.06 В, (3, а) -0.04 В, (3, б) -0.07 В.

сдерживать образование дендритов. Такой слой также будет способен снижать скорость электрохимической реакции на поверхности металла, переводя процесс под кинетический контроль. На литиевой подложке такие эффекты отсутствуют или менее выражены, в результате чего сохраняется способность пробоя слоя SEI растущим осадком с последующим образованием дендритов.

Эти выводы нуждаются в дальнейшем обосновании с применением оптических и спектроскопических методов, а также измерений емкости двойного электрического слоя, которые сейчас планируются. Также необходимо продолжить поиск других типов добавок, способных к эффективной адсорбции на поверхности литиевых осадков, в том числе и при высоких перенапряжениях. Также возможно, что данные эффекты будут зависеть от концентрации ПАВ в растворе. Поэтому следует продолжить исследования влияния концентрации ПАВ на протекающие при электроосаждении лития процессы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Строение слоя SEI и механизмы электроосаждения лития на медном и литиевом электродах существенным образом отличаются.

2. Адсорбция использованных в данной работе ПАВ, бромид цетилтриметиламмония и бромид гексадецилпиридиния также может замет-

но отличаться на меди и на литии. Вероятно, что указанные ПАВ хорошо адсорбируются на меди, но хуже или только в ограниченном диапазоне потенциалов – на литии. Этот вывод нуждается в дополнительном подтверждении независимыми измерениями.

3. Вероятно, что на литии процесс электроосаждения происходит на предельном диффузионном токе (слабая или отсутствующая зависимость от потенциала) даже в присутствии указанных ПАВ. В то же время на меди очевиден кинетический контроль.

4. Наблюдаемый эффект добавки указанных ПАВ на дендритообразование следует связать не с адсорбцией ПАВ на литии и с блокированием роста дендритов, как первоначально предполагалось, а с влиянием ПАВ на свойства слоя SEI.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность профессору, заведующему кафедрой коллоидной химии Химического факультета МГУ В. Г. Сергееву за предоставленные образцы ПАВ.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00512, <https://rscf.ru/project/22-23-00512/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen, S.R., Dai, F., and Cai, M., Opportunities and Challenges of High-Energy Lithium Metal Batteries for Electric Vehicle Applications, *ACS Energy Lett.*, 2020, vol. 5, p. 3140.
2. Liu, D.H., Bai, Z.Y., Li, M., Yu, A.P., Luo, D., Liu, W.W., Yang, L., Lu, J., Amine, K., and Chen, Z.W., Developing high safety Li-metal anodes for future high-energy Li-metal batteries: strategies and perspectives, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, vol. 49, p. 5407.
3. Qin, K., Holguin, K., Mohammadiroudbari, M., Huang, J., Kim, E. Y. S., Hall, R., and Luo, C., Strategies in Structure and Electrolyte Design for High-Performance Lithium Metal Batteries, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31, p. 2009694.
4. Besenhard, J.O., Gürtler, J., Komenda, P., and Paxinos, A., Corrosion protection of secondary lithium electrodes in organic electrolytes, *J. Power Sources*, 1987, vol. 20, p. 253.
5. Dai, H.L., Xi, K., Liu, X., Lai, C., and Zhang, S.Q., Cationic Surfactant-Based Electrolyte Additives for Uniform Lithium Deposition via Lithiophobic Repulsion Mechanisms, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, vol. 140, p. 17515.
6. Scharifker, B. and Hills, G., Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochim. Acta*, vol. 28, p. 879.
7. Scharifker, B.R., Mostany, J., Palomar-Pardavé, M., and González, I., On the Theory of the Potentiostatic Current Transient for Diffusion-Controlled Three-Dimensional Electrocrystallization Processes, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 1005.
8. Heiskanen, S.K., Kim, J., and Lucht, B.L., Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries, *Joule*, 2019, vol. 3, p. 2322.
9. Wu, H., Jia, H., Wang, C., Zhang, J.-G., and Xu, W., Recent Progress in Understanding Solid Electrolyte Interphase on Lithium Metal Anodes, *Adv. Energy Mater.*, 2021, vol. 11, p. 2003092.
10. Fedorov, R. G., Maletti, S., Heubner, C., Michaelis, A., and Ein-Eli, Y., Molecular Engineering Approaches to Fabricate Artificial Solid-Electrolyte Interphases on Anodes for Li-Ion Batteries: A Critical Review, *Adv. Energy Mater.*, 2021, vol. 11, p. 2101173.
11. Kang, D.M., Xiao, M.Y., and Lemmon, J.P., Artificial Solid-Electrolyte Interphase for Lithium Metal Batteries, *Batteries & Supercaps*, 2021, vol. 4, p. 445.

УДК 544.654.2+544.643.076.2

## АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА И СТРОЕНИЯ ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ИНТЕРФАЗЫ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОМ МЕТАЛЛИЧЕСКОМ ЛИТИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ

© 2024 г. С. С. Алпатов<sup>a</sup>, Ф. А. Васильев<sup>a</sup>, В. Х. Алешина<sup>b</sup>,  
Т. А. Ваграмян<sup>b</sup>, О. А. Семенихин<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

<sup>b</sup>Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

\* e-mail: osemenik@elch.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 20.08.2023 г.

После доработки 30.08.2023 г.

Принята к публикации 01.11.2023 г.

Целью данной работы являлось подтверждение сделанного нами ранее вывода, что наблюдаемые при электроосаждении металлического лития на медных и литиевых электродах закономерности можно связать с различиями в свойствах так называемой твердоэлектролитной интерфазы (solid electrolyte interphase, SEI), которая образуется на этих электродах в контакте с электролитом. Для этого мы провели анализ измеренных в ходе вышеуказанных процессов спектров электрохимического импеданса методом распределения времен релаксации, также известном как distribution of relaxation times (DRT). Было показано, что добавление в состав электролита поверхностно-активных веществ, таких как бромид цетилтриметиламмония и бромид гексадецилпиридиния, приводит к значительному изменению свойств слоев SEI и заметному возрастанию величин компонентов импеданса, связанных с фарадеевскими процессами на данных электродах, что говорит о торможении процессов электроосаждения лития и связанных с ними процессов дендритообразования в этих условиях. В то же время на свежобразованном осадке таких компонентов импеданса не наблюдалось, что подтверждает сделанный нами ранее вывод о том, что указанный эффект поверхностно-активных веществ на дендритообразование связан не с адсорбцией поверхностно-активных веществ на литии и блокированием роста осадков, а с влиянием поверхностно-активных веществ на свойства слоев SEI.

**Ключевые слова:** литиевые источники тока с металлическим анодом, электрохимическая импедансная спектроскопия, распределение времен релаксации, distribution of relaxation times (DRT), твердоэлектролитная интерфаза, solid electrolyte interphase (SEI)

DOI: 10.31857/S0424857024050041, EDN: QNPWOR

## ANALYSIS OF THE ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTRA AND THE STRUCTURE OF THE SOLID ELECTROLYTE INTERPHASE ON ELECTRODEPOSITED METALLIC LITHIUM USING THE DISTRIBUTION OF RELAXATION TIMES METHOD

© 2024 S. S. Alpatov<sup>a</sup>, F. A. Vasiliev<sup>a</sup>, V. Kh. Aleshina<sup>b</sup>, T. A. Vagramyan<sup>b</sup>, O. A. Semikhin<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Lomonosov Moscow State University M. V. Lomonosov, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia

<sup>b</sup>Russian University of Chemical Technology DI. Mendeleev, Moscow, Russia

\* e-mail: osemenik@elch.chem.msu.ru

The goal of this work was to confirm our earlier conclusion that the regularities observed during the electrodeposition of metallic lithium on copper and lithium electrodes can be associated with differences in the properties of the so-called solid electrolyte interphase (SEI), which is formed on these electrodes in contact with

the electrolyte. To do this, we analyzed the electrochemical impedance spectra measured during the above processes by the method of distribution of relaxation times (DRT). It was shown that the addition of surfactants to the electrolyte such as cetyltrimethylammonium bromide and hexadecylpyridinium bromide lead to a significant change in the properties of the SEI layers and a noticeable increase in the values of the impedance components associated with the Faradaic processes on these electrodes, which indicates inhibition of the lithium electrodeposition processes and the related process of dendrite formation under these conditions. At the same time, no such impedance components were observed on the freshly formed deposit, which confirms our earlier conclusion that the effects of surfactants on dendrite formation are associated with the changes in the properties of SEI layers in the presence of surfactants rather than the surfactants adsorbing on lithium and blocking the dendrite growth.

**Keywords:** lithium batteries with a metal anode, electrochemical impedance spectroscopy, distribution of relaxation times (DRT), solid electrolyte interphase (SEI)

## ВВЕДЕНИЕ

В нашей предыдущей работе [1] мы исследовали методами транзиентов тока и электрохимической импедансной спектроскопии процессы, протекающие на медном и литиевом электродах в процессе электроосаждения лития из неводных электролитов, аналогичных используемым в коммерческих литий-ионных аккумуляторах. В частности, мы пришли к выводу, что наблюдаемые при введении в состав электролита добавок некоторых поверхностно-активных веществ закономерности можно связать с различиями в свойствах так называемого слоя SEI (solid electrolyte interphase, твердоэлектролитная интерфаза), который образуется на этих электродах в контакте с электролитом. Однако этот вывод был сделан на основе качественных изменений спектров электрохимического импеданса без их детального анализа. В этой статье мы дополняем сделанные нами выводы и приводим результаты анализа спектров электрохимического импеданса, полученных на медном и литиевом электродах, а также на осадках металлического лития, полученных на этих электродах, с использованием метода распределения времен релаксации, distribution of relaxation times (DRT).

Спектроскопия электрохимического импеданса является мощным инструментом исследования строения межфазных границ и кинетики электрохимических процессов в самых разнообразных системах. Однако зачастую возможности метода используются не в полной мере из-за затруднений с анализом получаемых экспериментальных данных. Метод электрохимического импеданса является интегральным методом, то есть, получаемый в его рамках отклик системы представляет собой сумму откликов ее индивидуальных компонентов по всему частотному спектру. В то же время целью анализа, как правило, является именно нахождение откликов отдельных компонентов системы на внешнее

воздействие, то есть, необходимо решать задачу реконструкции составляющих сигнала из интегральной кривой.

Такая задача более-менее успешно решается, если указанные составляющие, их число, а также их параметры могут быть оценены из независимых данных. Тогда применяется следующая процедура. Выбирается эквивалентная схема, или схема замещения, элементы которой соответствуют известным или предполагаемым компонентам системы. Далее с помощью методов нелинейной многомерной оптимизации (также известной под англоязычным термином фитинг) осуществляется подгонка параметров этих элементов с целью получения наилучшего соответствия (наименьшей суммы среднеквадратичных отклонений) экспериментальных данных и интегральной кривой, рассчитанной в соответствии с выбранной эквивалентной схемой. Если удовлетворительной подгонки достигнуть не удастся, выбирают другую эквивалентную схему, и весь процесс повторяется.

Подобная процедура работает, если нам с достаточной степенью точности известна эквивалентная схема. Однако, это резко сужает рамки использования метода. Если же нам необходимо использовать электрохимическую импедансную спектроскопию для анализа поведения системы, эквивалентная схема для которой точно не известна, и мы хотим ее определить или как минимум уточнить на основе тех же самых импедансных данных, а именно такова ситуация на практике в огромном большинстве случаев, то мы сталкиваемся с существенными ограничениями.

Первое, поскольку подгоняемая кривая является интегральной, она недостаточно чувствительна к варьированию вкладов ее составляющих. Эту ситуацию также называют некорректно поставленной задачей (ill-defined problem). В результате один и тот же интегральный отклик может удовлетворительно описываться несколькими

значительно различающимися эквивалентными схемами. Соответственно, однозначно судить о системе на основании импедансных измерений с помощью такой процедуры не удастся. Второе ограничение связано с природой изучаемых систем, которые в большом числе случаев представляют системы с распределенными параметрами, частотные отклики которых в значительной степени перекрываются. Соответственно, зачастую наилучшей эквивалентной схемой будет являться схема, включающая один или несколько так называемых элементов постоянной фазы, появление которых и отвечает отклику систем с распределенными параметрами. Однако физический смысл таких элементов, которые сами являются интегральными по своей сути, а также их параметров, как правило, остаются недоступными для удовлетворительной интерпретации с точки зрения их соответствия протекающим в системе конкретным процессам. В результате импедансные измерения в значительной степени обесцениваются, поскольку физический смысл определяемых из них параметров остается не раскрытым.

Таким образом, для значительного числа практических систем метод эквивалентных схем не подходит, и желательно иметь альтернативную процедуру анализа импедансных данных, которая позволила бы однозначно и независимо, без подключения априорной информации, определять как минимум количество (и тип, если возможно) имеющихся в системе элементов, дающих наблюдаемый интегральный отклик. Как уже отмечалось, указанная проблема представляет собой некорректно поставленную задачу, решение которой обычной подгонкой не представляется возможным. Однако в литературе был разработан ряд подходов для решения некорректно поставленных задач с помощью так называемой регуляризации, в частности, регуляризации Тихонова [2]. Суть метода регуляризации состоит в том, что плохо определенный локальный минимум среднеквадратичного отклонения амплифицируется с использованием специально задаваемого параметра регуляризации, значение которого далее оптимизируется после решения проблемы оптимизации основной задачи. Использование метода регуляризации позволяет однозначно определять число компонентов определенного типа, дающих данный интегральный отклик. В частности, можно отметить метод распределения времен релаксации (distribution of relaxation times, DRT), развиваемый работающим в Гонконге итальянским исследователем Ф. Сиуччи (F Ciucci) [3–5].

В рамках этого метода отклик системы представляется в виде суммы так называемых элементов Фойгта (Voigt elements), представляющих собой параллельно соединенные резистор и конденсатор и обладающих временами релаксации  $\tau = RC$ , а также величины  $R_\infty$ , соответствующей мгновенному отклику системы ( $\tau = 0$ ). При этом указанные времена релаксации распределены некоторым образом по временному диапазону. Метод распределения времен релаксации использует регуляризацию Тихонова для нахождения вида распределения по временному диапазону в логарифмическом масштабе,  $\gamma(\ln\tau)$ , где  $\gamma$  – интенсивность элемента распределения с характерным временем  $\tau$  [3–5]. При этом ищется такой вид распределения, при котором достигается минимум среднеквадратичного отклонения от экспериментально измеренных значений действительной и мнимой частей импеданса системы при частоте  $f$  следующей функции [4]:

$$Z_{DRT}(f) = R_\infty + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\gamma(\ln\tau)}{1 + i2\pi f\tau} d\ln\tau \quad (1)$$

Далее ищется вид функции распределения  $\gamma(\ln\tau)$ , соответствующий минимуму среднеквадратичного отклонения по всем экспериментальным точкам. Необходимо еще раз подчеркнуть, что эта задача представляет собой некорректно поставленную проблему, и такой минимум должен находиться с помощью регуляризации Тихонова или другого схожего метода. С практической точки зрения, указанный подход позволяет вычлени из интегрального отклика системы компоненты, доминирующие в определенном диапазоне времен/частот посредством нахождения зависимости функции распределения  $\gamma(\ln\tau)$  от частоты/времени. Метод позволяет определить число таких компонент (пиков функции распределения) и их относительные интенсивности.

В принципе, на основе данной информации можно предлагать более обоснованные эквивалентные схемы и продолжать анализ экспериментальных данных методом эквивалентных схем, однако даже без такого анализа вид распределения времен релаксации позволяет делать ценные заключения об электрохимической системе и протекающих в ней процессах. Например, его можно использовать для сравнения систем между собой, их эволюции в определенных условиях и пр. Часто представляет значительный интерес сам факт наличия определенных процессов в данном диапазоне времен релаксации. Например, в электрохимических системах, как правило, процессы при высокой частоте включают в себя заря-

жение двойного электрического слоя, а при низкой — диффузионный импеданс и фарадеевское сопротивление стадии переноса заряда. Среднечастотная область может включать в себя, например, транспорт частиц в ионных проводниках. Также общий вид кривых распределения можно использовать в качестве “отпечатков пальцев”, как это делается, например, в случае ИК-спектров сложных систем. Важным достоинством метода является тот факт, что в лаборатории Ф. Сиуччи был разработан программный код [6] для имплементации метода распределения времен релаксации на основе программной среды Matlab. Этот код является открытым и доступным для всех исследователей.

В настоящей работе мы использовали метод распределения времен релаксации для анализа спектров электрохимического импеданса, полученных в ходе исследования процессов электроосаждения металлического лития на медный и литиевый электроды. Данное исследование проводилось с целью определения влияния добавок некоторых поверхностно-активных веществ на процессы дендритообразования в таких системах. Само исследование с помощью электрохимических методов было описано в нашей предыдущей статье [1]; здесь мы сосредоточимся на дополнительном анализе импедансных данных с целью подтверждения сделанных в работе [1] выводов. В частности, мы подтвердили сделанный нами вывод, что наблюдаемые при электроосаждении металлического лития на медных и литиевых электродах закономерности можно связать с различиями в свойствах так называемого слоя SEI (solid electrolyte interphase, твердоэлектролитная интерфаза), которые образуются на этих электродах в контакте с электролитом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Электроды*

Исследования проводились на электродах из металлической меди и металлического лития. Электроды изготавливали из меди (лист марки M1, 99.9%Cu) и металлического лития (лента толщиной 1.5 мм, 99.9% Li, Sigma-Aldrich). В перчаточном боксе в инертной атмосфере с помощью вальцов литиевую ленту раскатывали в тонкую фольгу, затем вырубали диски диаметром 16 мм. Поверхность лития очищали механически. Медные диски вырубали диаметром 16 мм, поверхность травили в 20%-ной натриевой щелочи в течение 20 мин. После диски были промыты три раза бидистиллированной водой, высушены в сушильном шкафу при  $t = 60^\circ\text{C}$  в течение 30 мин

и внесены в перчаточный бокс. Для того чтобы удалить следы оксидов меди, которые могли присутствовать на поверхности электрода после его обработки на воздухе, перед началом измерений медные электроды потенциостатировались при потенциале +0.2 В относительно литиевого электрода в течение 24 ч.

### *Ячейки*

Использовались стандартные двухэлектродные ячейки типа “coin cell” с сепараторами из стекловолокна толщиной 0.5 мм. В качестве рабочего электрода использовались диски из меди или из лития, описанные выше. В качестве противоэлектрода использовались диски из металлического лития диаметром 16 мм. В качестве электролита использовался стандартный электролит производства компании Riol Chemie, состоящий из 1М раствора  $\text{LiPF}_6$  в 1:1 смеси EC:DEC, как без добавления, так и с добавлением ПАВ. Объем электролита в ячейке составлял 0.125 мл. Ячейки собирались в перчаточном боксе MBraun Unilab в атмосфере аргона.

### *ПАВ*

В качестве поверхностно-активных добавок использовались следующие вещества: бромид цетилтриметиламмония ( $\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{Br}$ )  $\geq 98\%$  и бромид гексадецилпиридиния ( $\text{C}_{16}\text{PyBr}$ )  $\geq 97.0\%$ . Вещества были поставлены компанией Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной очистки. Растворы электролита готовились добавлением к 1 мл стандартного электролита 5.4 мг  $\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{Br}$  и 3.5 мг  $\text{C}_{16}\text{PyBr}$ .

### *Электрохимические измерения*

Электрохимические измерения проводились в двухэлектродной конфигурации с использованием потенциостата/гальваностата Biologic VMP-3 с пакетом программного обеспечения EC-Lab. Электродные потенциалы измерялись и везде приводятся относительно литиевого противоэлектрода. Спектры импеданса снимались в диапазоне частот от 200 кГц до 100 мГц с использованием модуляции потенциала амплитудой 5 мВ. Импеданс измерялся при потенциале разомкнутой цепи, который устанавливался на электроде после соответствующего эксперимента и выдержке при разомкнутой цепи в течение 5 мин. Измерения проводились как на медном и литиевом электродах без какого-либо осадка, так и после электроосаждения металлического лития на этих электродах при различных потенциалах. Более детально процедура электро-

осаждения металлического лития и измерения импедансных и электрохимических данных описана в нашей предыдущей статье [1].

#### *Обработка спектров электрохимического импеданса*

Анализ спектров электрохимического импеданса методом распределения времен релаксации осуществлялся с использованием программы DRTtools [6], разработанной в лаборатории Ф. Сиуччи. Программа была написана для среды Matlab и имела открытый исходный код. Использовалась версия программы от 9.12.2021. Использовались следующие значения основных параметров: метод дискретизации – гауссовский; вид данных – комбинированный, действительная и мнимая части, без использования индуктивных параметров; тип производной для регуляризации – второй порядок; параметр регуляризации – как правило,  $5 \times 10^{-4}$ ; контроль формы пика – полуширина.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Сравнение результатов анализа с использованием метода распределения времен релаксации и метода эквивалентных схем*

Мы начнем со сравнения результатов анализа импедансных спектров методом распределения времен релаксации с результатами анализа, проведенного традиционным методом эквивалентных схем. На рис. 1а приведены типичные спектры электрохимического импеданса, измеренные на осадке из металлического лития, электроосажденного из базового электролита без добавления поверхностно-активных веществ (ПАВ) (кривая 2) и из базового электролита в присутствии одного из использованных ПАВ, бромид гексадецилпиридиния (кривая 1). На первый взгляд годографы импеданса имеют схожую форму и могут быть описаны одной и той же эквивалентной схемой, также приведенной на рис. 1а. Указанная эквивалентная схема является типичной для фарадеевских процессов, осложненных массопереносом, и представляет собой модифицированную схему Эршлера–Рэндлса со слегка измененным смыслом основных параметров.

Параметры  $R1$  и  $C1$  традиционны и имеют смысл высокочастотного (омического) сопротивления, отвечающего за мгновенный отклик системы, и емкости двойного электрического слоя на электроде, который при этом покрыт слоем твердоэлектролитной интерфазы (SEI). Параметр  $R2$  здесь будет также иметь традиционный смысл

фарадеевского сопротивления стадии переноса заряда, а параметры  $Q3$  и  $R3$  – некоего комплексного импеданса  $Q3$  ионного транспорта через слой SEI вида

$$Q3(f) = \frac{1}{A3(j2\pi f)^{\alpha3}} \quad (2)$$

где  $f$  – частота модуляции потенциала, шунтированного омическим (низкочастотным) сопротивлением  $R3$  указанного слоя SEI, поскольку из годографов видно, что электроды не являются блокирующими (в пределе низких частот мнимая составляющая импеданса стремится к нулю). Последний факт говорит о том, что слой SEI является проводящим (имеет ионную проводимость, как известно из литературы [7, 8]) и в системе реализуется относительно быстрый обмен ионами лития между раствором электролита и металлическим литиевым осадком. Следует еще раз подчеркнуть, что указанные годографы были измерены не непосредственно в процессе электроосаждения, а после него, на электроосажденном осадке, после выдержки при потенциале разомкнутой цепи в течение 5 мин.

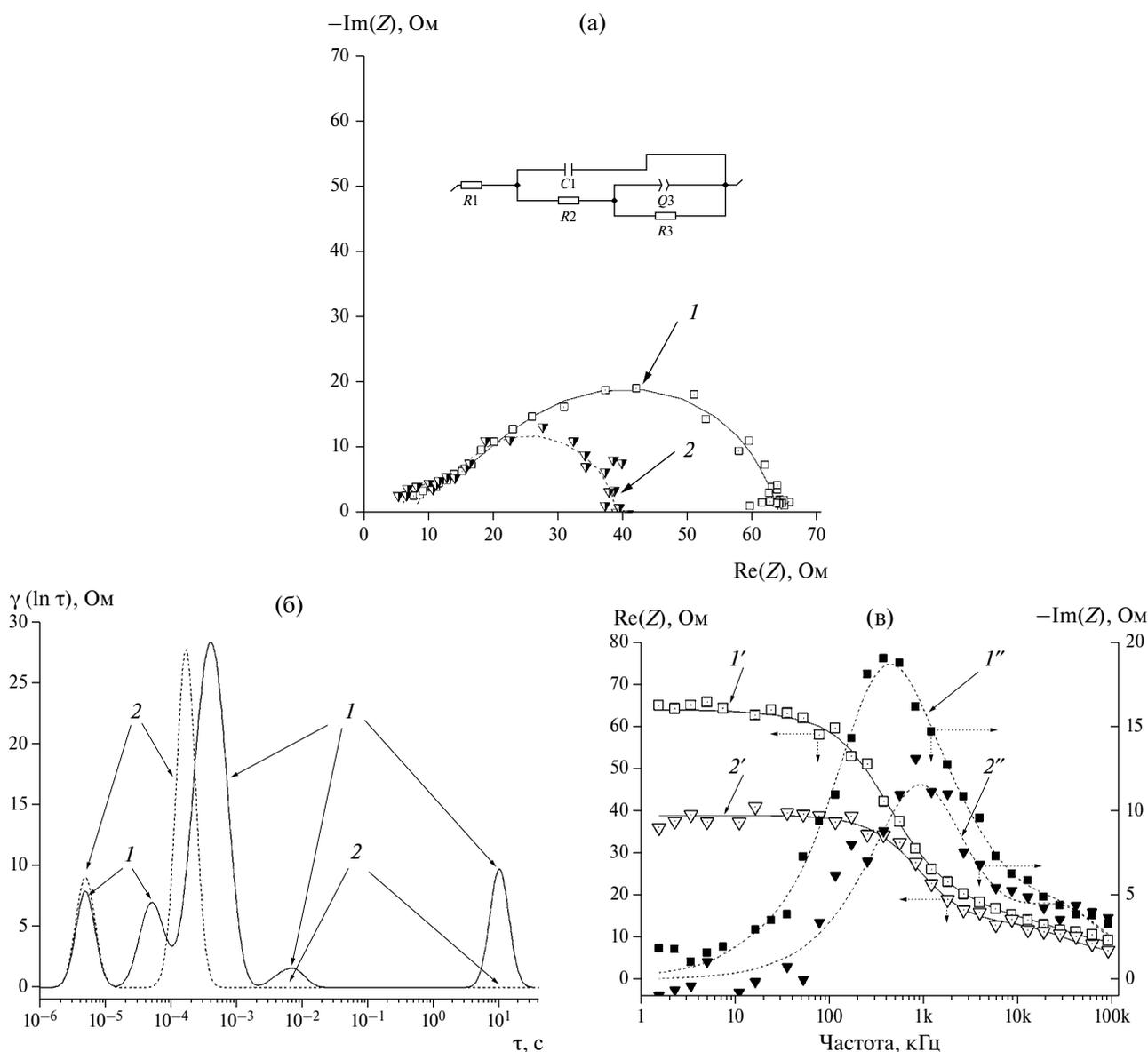
Значения указанных параметров, определенных традиционным методом фитинга, реализованным в программном пакете EC-Lab (метод симплексной многомерной оптимизации), приведены в табл. 1.

Соответственно, используя традиционный анализ методом эквивалентных схем, можно сделать следующие выводы:

1. Оба процесса удовлетворительно описываются одной и той же эквивалентной схемой и, следовательно, имеют схожие механизмы.
2. Добавление ПАВ не приводит к существенному изменению механизма процесса, а только к изменению параметров слоя SEI  $Q3$  и  $R3$ . В частности, сопротивление переноса заряда  $R2$  практически не изменяется.

**Таблица 1.** Значения параметров эквивалентной схемы, определенных традиционным методом фитинга для годографов импеданса рис. 1а

Параметр	Значения	
	годограф 1	годограф 2
$R1$ , Ом	7.97	5.26
$C1$ , мкФ	0.55	0.42
$R2$ , Ом	8.85	8.81
$A3$ , мкФ · $C^{(\alpha3-1)}$	28.0	7.18
$\alpha3$	0.818	0.991
$R3$ , Ом	47.4	22.9



**Рис. 1.** (а) Типичные годографы электрохимического импеданса, измеренные на электроосажденном металлическом литии, осаждение которого было проведено (кривая 1) в базовом электролите с добавлением бромида гексадецилпиридиния и (кривая 2) в базовом электролите без добавления ПАВ. Измерения проводились при потенциале разомкнутой цепи в тех же электролитах, что и электроосаждение. Условия электроосаждения: (1) литиевый электрод, потенциал  $-0.07 \text{ В}$ ; (2) медный электрод, потенциал  $-0.055 \text{ В}$ . Линии представляют собой результаты расчета по модели, полученной методом распределения времен релаксации. На врезке показана эквивалентная схема, использованная при анализе методом эквивалентных схем. (б) Распределение времен релаксации, полученное анализом годографов рис. 1а. Осаждение было проведено (1) в базовом электролите с добавлением бромида гексадецилпиридиния и (2) в базовом электролите без добавления ПАВ. (в) Частотные зависимости действительной ( $I'$ ,  $2'$ ) и мнимой ( $I''$ ,  $2''$ ) компонент импеданса зависимостей рис. 1а. Линии представляют собой результаты расчета по модели, полученной методом распределения времен релаксации.

3. С добавлением ПАВ ионное сопротивление слоя SEI  $R_3$  растет. Также изменяются параметры комплексного импеданса ионного транспорта через слой SEI  $Q_3$ , однако смысл этих изменений остается недостаточно ясным, поскольку недостаточно ясен физический смысл этого параметра эквивалентной схемы вообще.

4. Обращает на себя внимание то, что значения емкости двойного электрического слоя практически не изменяются с добавлением ПАВ. Это должно быть связано с наличием на поверхности металлического электрода слоя SEI, который образуется в обоих случаях как с ПАВ, так и без ПАВ, и представляет собой некоторую органиче-

скую пленку с относительно низкой диэлектрической проницаемостью, состоящую из продуктов реакции компонентов раствора электролита с металлическим электродом [7, 8]. Полученные значения  $\sim 0.4 - \sim 0.5$  мкФ грубо соответствуют емкости двойного электрического слоя металлических электродов в органических электролитах, покрытых полимерными слоями [9–12]. Так, значение емкости, вычисленное по формуле плоского конденсатора для электрода, покрытого пленкой толщиной 20 нм с относительной диэлектрической постоянной, равной 10, будет составлять  $0.44$  мкФ/см<sup>2</sup>.

Посмотрим теперь на результаты анализа тех же данных рис. 1а методом распределения времен релаксации. Соответствующие кривые распределения приведены на рис. 1б. Они имеют вид ряда пиков различной интенсивности и ширины, имеющих максимумы при определенных значениях времени релаксации  $\tau$ . Такой вид следует из выбранного метода дискретизации функции распределения по гауссовским радиальным функциям [3–5]. Каждый из пиков кривых распределения рис. 1б соответствует имеющемуся в системе процессу с определенным характерным временем. Интенсивность пика отвечает относительному вкладу данного процесса в общий импеданс системы.

Таким образом, анализ методом распределения времен релаксации, в отличие от метода эквивалентных схем, позволяет независимо и объективно оценивать количество протекающих в системе процессов и сравнивать их интенсивности. Показательно также, что среднечастотный пик, отвечающий импедансу слоя SEI, имеет большую ширину и дополнительные сателлитные пики в случае системы с добавлением ПАВ. Это, по-видимому, коррелирует с более низким значением параметра  $\alpha_3$ , полученного методом анализа эквивалентных схем, что соответствует более широкому распределению параметров, описываемых элементом постоянной фазы.

Анализируя кривые распределения рис. 1б, можно заключить, что выводы, сделанные на основании анализа методом эквивалентных схем, были не совсем верны. Так, в системе без добавления ПАВ видны только два основных процесса, соответствующие, судя по их характерным значениям времен/частот, зарядению двойного электрического слоя и ионному транспорту через слой SEI. Эти процессы также присутствуют на эквивалентной схеме рис. 1а, но вклад третьего процесса, соответствующего фарадеевской стадии разряда-ионизации ионов лития, на спектре распределения времен релаксации отсутствует. В то

же время соответствующие пики при временах около 0.01 и 10 с ясно видны на кривой распределения, измеренной в присутствии ПАВ. Скорее всего, эти пики просто не промеряются в системе без добавления ПАВ, поскольку там фактически реализуется быстрое равновесие между осадком из металлического лития (имеющим свежую непассивированную поверхность) и ионами лития в растворе электролита. Добавление ПАВ снижает скорость обмена ионами лития и делает заметным присутствие соответствующих процессов на кривой распределения времен релаксации.

Следует подчеркнуть, что анализ методом эквивалентных схем не давал нам оснований говорить о таком изменении механизма процесса. Мы видели, что и те, и другие данные хорошо описывались одной и той же эквивалентной схемой, а параметры, хоть и отличались, но не в такой значительной степени. Более того, с учетом неизбежного разброса экспериментальных точек, измеренные данные не давали нам никакого обоснования для добавления/исключения элементов использованной эквивалентной схемы. Без проведения анализа методом распределения времен релаксации, мы бы так и оставались в неведении относительно отмеченного выше ключевого эффекта ПАВ на кинетику процесса разряда-ионизации ионов лития на поверхности электрода.

Также является важным то, что анализ методом распределения времен релаксации дает хорошее согласие между экспериментальными данными и рассчитанными по модели значениями. Это проиллюстрировано на рис. 1в, где приведены частотные зависимости действительной и мнимой частей импеданса кривых рис. 1а наряду с зависимостями, рассчитанными из кривых распределения рис. 1б. Видно, что метод распределения времен релаксации хорошо описывает экспериментальные данные в обоих случаях, несмотря на заметную зашумленность импедансных данных в области низких и средних частот. Также из рисунка видно, что общий вид частотных зависимостей для данных, полученных в отсутствии и в присутствии ПАВ, весьма схож, и на основании только частотных зависимостей, без использования метода распределения времен релаксации, мы не смогли бы увидеть принципиальное различие между интенсивностями протекающих процессов.

#### *Влияние добавок ПАВ на характер распределения времен релаксации*

Таким образом, с использованием метода распределения времен релаксации мы увидели, что добавление ПАВ в раствор электролита оказыва-

ет заметное влияние на интенсивности протекающих в системе процессов, как показывает метод распределения времен релаксации. В этом разделе мы проанализируем такие закономерности на примере осадков металлического лития, полученных на медном и литиевом электродах как в базовом электролите без добавления ПАВ, так и в присутствии двух катионных ПАВ.

На рис. 2 представлены спектры времен релаксации, полученные обработкой импедансных данных для осадков металлического лития, электроосажденных на медный и литиевый электроды. Зависимости для медного электрода представлены на рис. 2а, а для литиевого – на рис. 2б. Электроосаждение проводилось в присутствии двух поверхностно-активных веществ, бромид гексадецилпиридиния (кривые 1) и бромида цетилтриметиламмония (кривые 2), а также в базовом электролите в отсутствие ПАВ (кривые 3). Видно, что, как и в случае, рассмотренном выше, добавление ПАВ приводит к появлению низкочастотных компонент для осадков лития, полученных как на медном, так и на литиевом электродах, что говорит о торможении в присутствии ПАВ процессов разряда-ионизации ионов лития. При этом такое торможение более выражено в случае добавления бромида гексадецилпиридиния по сравнению с добавлением бромида цетилтриметиламмония. Также видно, что положение низкочастотных пиков различается для этих двух ПАВ.

Причина такого поведения пока не совсем ясна и может быть связана с различными кинетическими параметрами этих процессов, приводящими к различиям в их постоянных времени. Также видны различия между литиевым и медным элект-

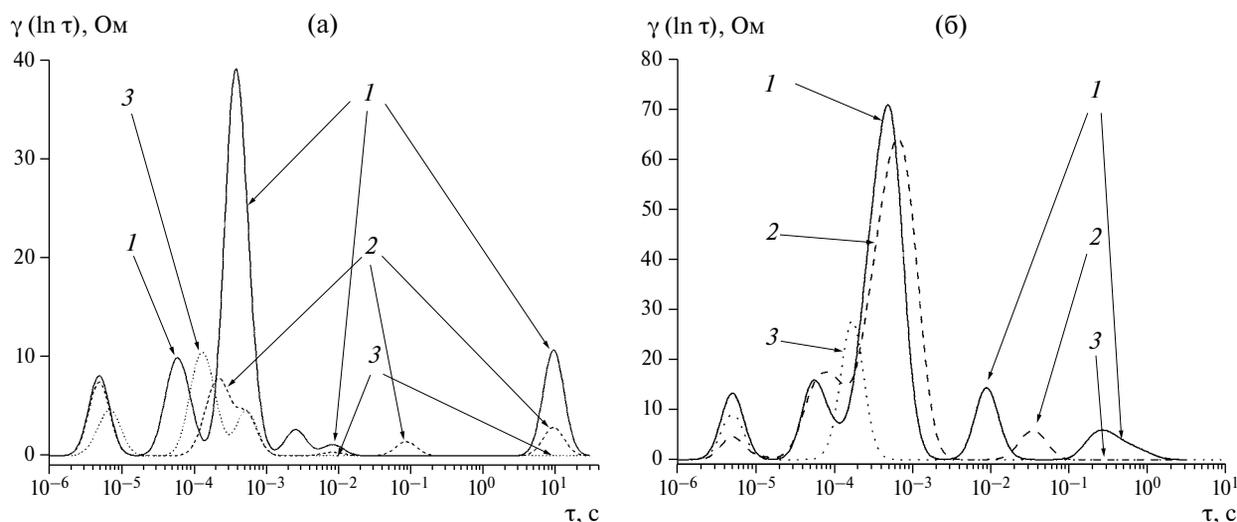
родами в наиболее низкочастотной области, при самых больших временах. Возможно, они связаны с различным строением слоев SEI на этих электродах (см. ниже). Кривые, полученные без ПАВ, таких процессов не демонстрировали вообще, что, как уже было отмечено, говорит о высокой скорости обмена ионами лития в таких условиях.

Таким образом, результаты, полученные из спектров электрохимического импеданса и спектров распределения времен релаксации, можно суммировать следующим образом:

(1) Низкочастотная область спектров импеданса/пики спектров времен релаксации в области 0.01–10 с соответствуют фарадеевским процессам осаждения-растворения металлического лития под слоем SEI. Эти процессы протекают очень быстро без добавления ПАВ, но тормозятся при их присутствии.

(2) Среднечастотная область спектров импеданса/пики спектров времен релаксации в области  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  с соответствуют ионной проводимости пленки слоя SEI на электроде. Эти частоты-времена соответствуют дуге на спектрах импеданса, которая ассоциируется в литературе с ионной проводимостью разнообразных органических ионных проводников/ион-проводящих полимеров.

(3) Высокочастотная область спектров импеданса/пики спектров времен релаксации в области  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  с ассоциируются с процессами, имеющими достаточно малую величину параметра RC. Соответствующую этому диапазону емкость можно оценить из анализа электрохимического импеданса методом эквивалентных схем. Она составляла около  $0.25 \text{ мкФ/см}^2$ . Похожее значение получалось из оценки с использовани-



**Рис. 2.** Спектры времен релаксации, полученные обработкой импедансных данных для осадков металлического лития, электроосажденных на (а) медный и (б) литиевый электроды в присутствии бромида гексадецилпиридиния (кривые 1) и бромида цетилтриметиламмония (кривые 2), а также в базовом электролите в отсутствие ПАВ (кривые 3).

ем времени релаксации, отвечающего пикам при наиболее коротких временах. Таким образом, данную компоненту следует связать с зарядением емкости двойного электрического слоя на металлическом электроде с учетом наличия слоя SEI.

Однозначной зависимости высоты пика в этой области от условий эксперимента выявить не удается. Это, вероятно, связано с тем, что поверхность такого активного металла, как литий, не всегда хорошо воспроизводима. Однако следует отметить, что положение этой компоненты хорошо воспроизводится во всех случаях.

*Влияние добавок ПАВ и материала электрода на свойства твердоэлектролитной интерфазы (слоев SEI)*

Анализ спектров времен релаксации в среднечастотной области 2 позволяет судить о свойствах твердоэлектролитной интерфазы/слоев SEI, образованных в соответствующих условиях. На рис. 3 выделены участки спектров времен релаксации, соответствующие этой области. При этом приведены как спектры, полученные из импедансных данных после электроосаждения металлического лития на медном и на литиевом электродах, так и спектры, измеренные на соответствующих электродах до начала экспериментов по электроосаждению, то есть, на оригинальной поверхности меди и лития, покрытых слоями SEI. Рассматривались слои SEI, полученные в базовом электролите без добавления ПАВ (рис. 3а) и в электролите при добавлении бромида гексадецилпиридиния (рис. 3б). Детальный анализ процессов, отвечающий тем или иным пикам, в этой

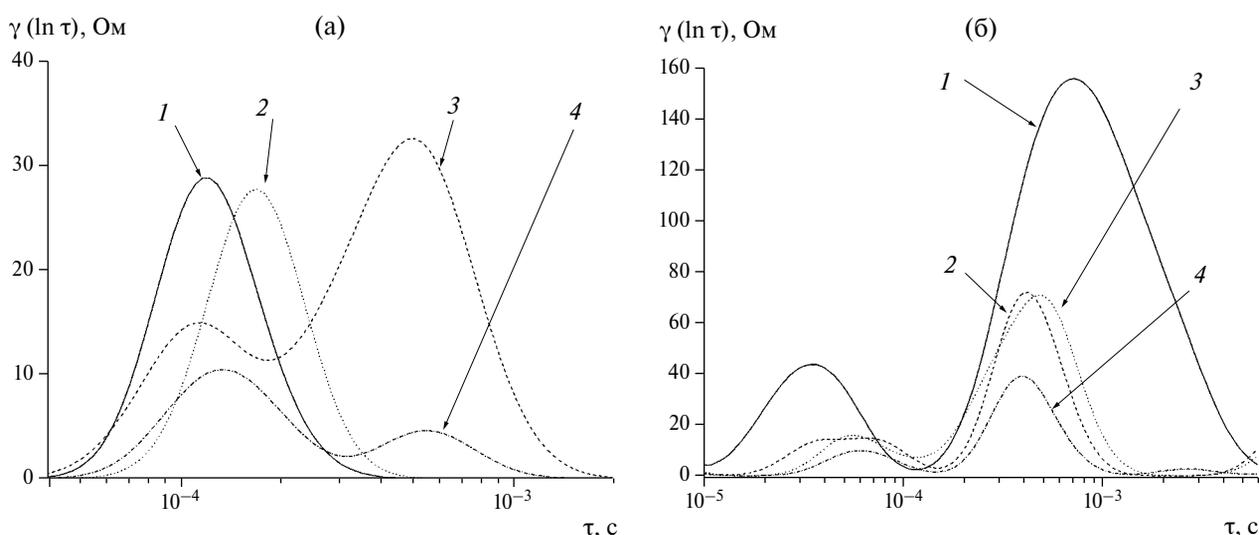
работе не проводится; анализируется общий вид спектров распределения в этой области (метод “отпечатков пальцев”).

Видно, что в электролите без добавления ПАВ спектры слоев SEI, образованных на медном и на литиевом электродах, существенно различаются. Спектры слоев SEI на литиевом электроде (кривые 1 и 2) имеют один хорошо выраженный пик в области около  $10^{-4}$  с, в то время как на медном электроде имеются два пика, один менее интенсивный – в той же области времен, и другой более интенсивный – с максимумом около  $4 \times 10^3$  с. Причем, что было достаточно неожиданно, спектры слоев SEI, измеренные на медном электроде до осаждения лития имели тот же вид, что и спектры слоев SEI, полученные на медном электроде после электроосаждения металлического лития, т. е. на поверхности совершенно другого металла. При этом спектры такого же литиевого осадка, но осажденного на литиевый электрод, отличались и соответствовали спектрам, полученным на том же литиевом электроде до электроосаждения металлического лития. Это говорит о следующем:

(1) Электроосаждение протекает на поверхности электрода, но под слоем SEI.

(2) Слой SEI формируется на поверхности электрода до начала электроосаждения, и поэтому его свойства зависят от природы основного материала электрода даже тогда, когда на поверхности электрода образован осадок из другого материала – электроосажденного металлического лития.

(3) Отсюда также вытекает, что свойства слоя SEI на одном и том же материале – электроосажденном литии – будут отличаться в зависимости



**Рис. 3.** Спектры времен релаксации в среднечастотной области, соответствующей импедансу твердоэлектролитной интерфазы/слоев SEI, полученные (а) в базовом электролите без добавления ПАВ и (б) в электролите при добавлении бромида гексадецилпиридиния. (1, 3) Спектры (1) литиевого и (3) медного электрода до электроосаждения; (2, 4) спектры осадков металлического лития, электроосажденных на (2) литиевый и (4) медный электроды.

от материала электрода, на который производилось электроосаждение.

(4) Следовательно, слой SEI на свежесформованном осадке не формируется в полной мере.

В то же время в присутствии ПАВ различия между свойствами слоев SEI, образованных на медном и литиевом электродах, в значительной степени стираются (рис. 3б) и спектры слоев SEI, образованных в этих условиях, напоминают свойства слоев SEI, образованных на медном электроде.

Соответственно, из материалов данного раздела можно сделать следующие заключения: слой SEI формируется не на свежесформованном осадке, а на поверхности электрода до начала электроосаждения и сохраняется на этом электроде в ходе электроосаждения. При этом его свойства будут изменяться с введением ПАВ в состав раствора. Без введения ПАВ компоненты раствора по-разному взаимодействуют с материалом электрода (по крайней мере, для таких материалов, как медь и литий). В присутствии ПАВ это различие стирается. Электроосаждение протекает под слоем SEI.

*Адсорбция компонентов электролита при электроосаждении лития и подавление дендритообразования*

В нашей предыдущей работе [1] мы отмечали, что добавки ПАВ, против ожидания, не были способны подавить процессы дендритообразования при осаждении лития при достаточно больших отрицательных потенциалах. Анализ спектров импеданса методом распределения времен релаксации позволяет пролить свет на причины такого поведения. На рис. 4 приведена эволюция спектров времен релаксации, полученных при осаждении лития на литиевом электроде в присутствии двух ПАВ. Видно (рис. 4а, 4б), что при повышении потенциала в отрицательную сторону наблюдается снижение пиков спектров времен релаксации в области, соответствующей импедансу слоя SEI ( $10^{-4}$ – $10^{-3}$  с), что необходимо связать, по всей видимости, с ростом осадка внутри слоя SEI и соответствующего уменьшения толщины слоя SEI над осадком. Интересно, что при этом пики, соответствующие собственно фарадеевскому процессу (область времен 0.01–0.1 с), изменялись мало. В то же время, при дальнейшем увеличении отрицательного потенциала наблюдалось резкое снижение всех пиков, сопровождаемое качественным изменением спектров времен релаксации. В частности, импеданс слоя SEI становился практически ненаблюдаемым. Более того, пропадают так-

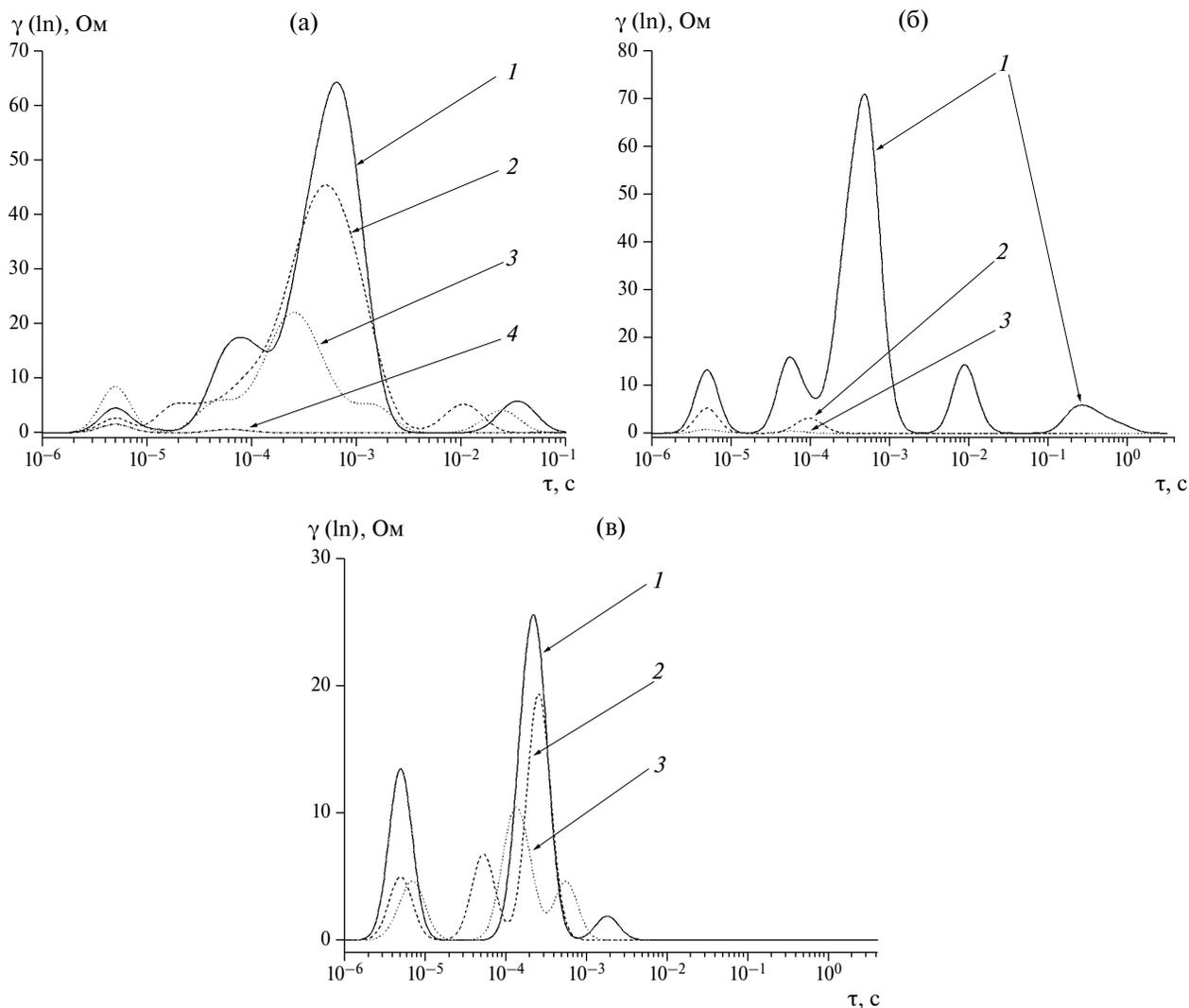
же пики фарадеевских процессов, которые ранее наблюдались в присутствии ПАВ (рис. 2).

Такое поведение необходимо связать с проращением осадка сквозь слой SEI с выходом осадка на его поверхность. При этом значительно возрастает риск дендритообразования, о котором свидетельствует резкое увеличение тока, наблюдаемое в этих условиях в присутствии обоих использованных ПАВ (см. статью [1]). При протекании дендритообразования не только резко снижается импеданс, соответствующий сопротивлению слоя SEI, но и полностью исчезают пики в низкочастотной области, соответствующие замедленному протеканию фарадеевского процесса осаждения-растворения лития. Это, в частности, говорит о том, что добавки ПАВ сами по себе не способны тормозить этот процесс, например за счет адсорбции на растущем осадке. Также очевидно, как уже отмечалось, что образования развитых слоев SEI на свежесформованном металлическом литии не происходит, поскольку образование полностью сформированных слоев SEI занимает довольно значительное время [7, 8].

О том же говорит и отмеченное выше отсутствие зависимости емкости двойного электрического слоя при добавлении ПАВ. ПАВ не адсорбируются на электроде из металлического лития, и, соответственно, емкость не изменяется. В то же время на спектрах времен релаксации рис. 4 ясно видно снижение высоты наиболее высокочастотного пика, говорящее о повышении емкости в этой области (импеданс обратно пропорционален емкости) при проращении осадка сквозь слой SEI, что опять-таки говорит об отсутствии адсорбции ПАВ на свежесформованном осадке.

Соответственно, наблюдаемое влияние ПАВ необходимо связать не с их адсорбцией на литиевом осадке, а с изменением свойств уже существующих слоев SEI, образованных до проведения процессов электроосаждения металлического лития. В начале процесса электроосаждения или в течение всего времени осаждения, в том случае, когда образованный слой SEI достаточно прочен, осаждение металлического лития происходит под слоем SEI, который оказывает влияние на кинетику электроосаждения, тормозя ее и препятствуя дендритообразованию. Если же осадок выходит на поверхность слоя SEI, такое торможение исчезает, и наблюдается дендритообразование.

При этом вероятность возникновения дендритообразования будет связана со свойствами слоя SEI, образующегося на электроде в данных условиях. Как следует из данных рис. 3, такие свойства отличаются для слоев SEI, сформирован-



**Рис. 4.** Эволюция спектров времен релаксации, полученных обработкой импедансных данных для лития, электроосажденного при различных потенциалах на подложку из (а, б) лития и (в) меди. Электролит (а) с добавкой бромид цетилтриметиламмония; (б) с добавкой бромид гексадецилпиридиния; (в) без добавок ПАВ. Потенциалы: (а) 1 – –0.03 В, 2 – –0.035 В, 3 – –0.05 В, 4 – –0.06 В; (б) 1 – –0.065 В, 2 – –0.07 В, 3 – –0.08 В; (в) 1 – –0.03 В, 2 – –0.04 В, 3 – –0.055 В. Импедансы измерены при потенциале разомкнутой цепи после электроосаждения лития.

ных на медном и на литиевом электродах. Более того, спектры времен релаксации показывают, что при последующем осаждении металлического лития на медный электрод свойства слоя SEI, характерные для медного электрода, сохраняются и на получаемом осадке из металлического лития. Именно с этим может быть связан отмеченный нами в нашей предыдущей работе [1] факт, что добавлением ПАВ удается исключить образование дендритов на медном электроде, в то время как на литиевом электроде это удалось сделать только при сравнительно низких перенапряжениях; при росте потенциала в отрицательную сторону сохраняется способность пробоя слоя SEI растущим осадком с последующим образованием дендритов. Действительно, на рис. 4в, где приве-

дена зависимость спектров времен релаксации от потенциала, измеренная для электроосаждения лития на медном электроде, наблюдается только изменение импеданса слоев SEI при росте осадка; пробоя слоя SEI и связанного с этим исчезновения соответствующих компонент на спектре времен релаксации не отмечается.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно заключить, что проведенный в этой работе анализ с использованием метода распределения времен релаксации спектров электрохимического импеданса, полученных в процессе электроосаждения металлического лития в присутствии двух поверхностно-активных

веществ, подтверждает сделанные нами ранее выводы, что (1) данные ПАВ не способны эффективно подавлять процессы дендритообразования в процессе электроосаждения лития за счет адсорбции на поверхности растущего осадка, и (2) наблюдаемое влияние этих ПАВ необходимо связать с их влиянием на свойства слоев SEI, образующихся на электроде в их присутствии.

В дополнение к этому, в настоящей работе с помощью анализа спектров времен релаксации было показано, что свойства слоев SEI на осадках металлического лития, образованных электроосаждением на медный и литиевый электрод, отличаются. Также отличаются спектры времен релаксации слоев SEI, образованных на литиевой и медной подложках до начала экспериментов по электроосаждению, то есть, на оригинальной поверхности меди и лития, покрытых слоями SEI. При этом спектры слоев SEI на литиевом осадке, образованном на медном электроде, практически не отличаются от спектра слоя SEI, присутствующего на медном электроде в начале экспериментов. Это говорит о том, что осаждение-растворение лития на медном электроде протекает с сохранением изначального слоя SEI, образованного на медном электроде до начала экспериментов. Это открывает возможности управлять процессами осаждения и дендритообразования путем контроля за свойствами слоев SEI, образованных на электроде, на котором ведется осаждение. Данный вывод представляет особый интерес в свете активно развивающейся в настоящее время концепции безанодного аккумулятора [13, 14], в котором основным процессом на аноде является осаждение-растворение металлического лития на материал токосъемника, которым для литиевых источников тока является в основном медь.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность профессору, заведующему кафедрой коллоидной химии Химического факультета МГУ В. Г. Сергееву за предоставленные образцы ПАВ.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00512, <https://rscf.ru/project/22-23-00512/>.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алпатов, С. С., Васильев, Ф. А., Алешина, В. Х., Ваграмян, Т. А., Семенихин, О. А. Электроосаждение лития в присутствии поверхностно-активных веществ. *Электрохимия*. 2024. Т. 60. № 5. С. 349.
2. Тихонов, А. Н. О регуляризации некорректно поставленных задач. *Докл. АН СССР*. 1963. Т. 153. С. 49.
3. Wan, T. H., Saccoccio, M., Chen, C., and Ciucci, F., Influence of the discretization methods on the distribution of relaxation times deconvolution: implementing radial basis functions with DRTtools, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 184, p. 483.
4. Ciucci, F. and Chen, C., Analysis of electrochemical impedance spectroscopy data using the distribution of relaxation times: A Bayesian and hierarchical Bayesian approach, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 167, p. 439.
5. Effat, M. B. and Ciucci, F., Bayesian and hierarchical Bayesian based regularization for deconvolving the distribution of relaxation times from electrochemical impedance spectroscopy data, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 247, p. 1117.
6. GitHub repository. Ciuccislab. DRTtools. URL: <https://github.com/ciuccislab/DRTtools> (дата обращения 19.08.2023)
7. Heiskanen, S.K., Kim, J., and Lucht, B.L., Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries, *Joule*, 2019, vol. 3, p. 2322.
8. Wu, H., Jia, H., Wang, C., Zhang, J.-G., and Xu, W., Recent Progress in Understanding Solid Electrolyte Interphase on Lithium Metal Anodes, *Adv. Energy Mater.*, 2021, vol. 11, p. 2003092.
9. Алексеева, Е. Ю., Сафонов, В. А., Петрий, О. А. Потенциалы нулевого заряда и строение двойного электрического слоя на платине и палладии в среде диметисульфоксида. *Электрохимия*. 1984. Т. 20. С. 945.
10. Lonchakova, O.V., Semenikhin, O.A., Zakharin, M.V., Sergeyev, V.G., and Antipov, E.V., Efficient gel-polymer electrolyte for sodium-ion batteries based on poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate), *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 334, p. 135512.
11. Semenikhin, O.A., Ovsyannikova, E.V., Alpatova, N.M., and Rotenberg, Z.A., Dynamic impedance measurements on a thin-film poly-3-methylthiophene electrode: memory effects and space charge formation, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, vol. 408, p. 67.
12. Semenikhin, O.A., Hossain, M.M.D., and Workentin, M.S., Photoelectrochemistry of Conducting Polymers Modified with Electron-Acceptor Moieties, *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, p. 20189.
13. Su, L., Charalambous, H., and Cui, Z., High-efficiency, anode-free lithium-metal batteries with a close-packed homogeneous lithium morphology, *Energy Environ. Sci.*, 2022, vol. 15, p. 843.
14. Tong, Z., Bazri, B., Hu, S.-F., and Liu, R.-S., Interfacial chemistry in anode-free batteries: challenges and strategies, *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 7396.

УДК 544.654.2+544.643.076.2

## ВЛИЯНИЕ ДЕКАЛИНА И ПЕРФТОРДЕКАЛИНА НА ДЕНДРИТООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ РАБОТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИТИЕВОГО АНОДА

© 2024 г. С. С. Алпатов<sup>а</sup>, Ф. А. Васильев<sup>а</sup>, О. А. Семенихин<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия

\* e-mail: osemenik@elch.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 06.09.2023 г.

После доработки 09.10.2023 г.

Принята к публикации 01.11.2023 г.

В настоящей работе исследовалось влияние добавок декагидронафталина (декалина) и его производного, перфтордекалина (октадекафтордекалина), на процессы осаждения и растворения металлического лития, включая процессы дендритообразования, на анодах вторичных литиевых источников тока в электролите на основе гексафторфосфата лития и смеси этиленкарбоната (ЕС) и диэтилкарбоната (ДЕС). Исследование проводилось с использованием методов транзиентов тока и электрохимического импеданса. Результаты показали, что в отличие от добавок традиционных катионных ПАВ цетилтриметиламмония бромид и гексадецилпиридиния бромид, исследованных нами ранее, декалин и перфтордекалин вступают в специфическое взаимодействие с поверхностью литиевого электрода. При этом декалин настолько сильно взаимодействует с поверхностью литиевого электрода, что он фактически блокирует процессы как осаждения, так и анодного растворения лития. Взаимодействие перфтордекалина с поверхностью лития оказалось менее сильным, в результате чего он не препятствует циклированию металлического литиевого анода, но в то же время оказывает ингибирующее действие на дендритообразование. В электролите с добавкой перфтордекалина удалось осуществить более 80 циклов заряда-разряда литиевого анода с кулоновской эффективностью 70–80%, в то время как без добавки количество циклов было менее 40, а кулоновская эффективность была 60% и ниже.

**Ключевые слова:** литий-ионные аккумуляторы, литиевые источники тока с металлическим анодом, дендритообразование, электроосаждение

DOI: 10.31857/S0424857024050057, EDN: QNJLZM

## THE EFFECT OF DECALIN AND PERFLUORODECALIN ON DENDRITE FORMATION AT METAL LITHIUM ANODES DURING THEIR OPERATION

© 2024 S. S. Alpatov<sup>а</sup>, F. A. Vasiliev<sup>а</sup>, O. A. Semnikhin<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

\* e-mail: osemenik@elch.chem.msu.ru

In this work, we studied the effect of additions of decahydronaphthalene (decalin) and its derivative, perfluorodecalin (octadecafluorodecalin), on the deposition and dissolution of lithium metal, including dendrite formation, at the anodes of secondary lithium power sources in an electrolyte based on lithium hexafluorophosphate and a mixture of ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC). The study was carried out using the methods of current transients and electrochemical impedance. The results showed that, in contrast to traditional cationic surfactants cetyltrimethylammonium bromide and hexadecylpyridinium bromide, which we studied earlier, decalin and perfluorodecalin demonstrate specific interaction with the surface of the lithium electrode. Moreover, the interaction with decalin is so strong that it actually blocks the processes of both deposition and anodic dissolution of lithium at the surface of the lithium electrode. The interaction of perfluorodecalin with the lithium surface turned out to be weaker. As a result, perfluorodecalin does not interfere with the cycling of the metal lithium anode, but

at the same time shows an inhibitory effect on the dendrite formation. In the electrolyte with the addition of perfluorodecalin, lithium anode was able to undergo more than 80 charge-discharge cycles with a Coulomb efficiency of 70–80%, while without the additive, the number of cycles was less than 40, and the Coulomb efficiency was 60% or lower.

**Keywords:** lithium-ion batteries, lithium power sources with a metal anode, dendrite formation, electro-deposition

## ВВЕДЕНИЕ

Процессы на металлическом литиевом электроде привлекают значительное внимание в последнее время в силу усилившихся тенденций к повышению удельной емкости и мощности электрохимических накопителей электрической энергии, включая повышенную скорость заряда [1–5]. При этом замена традиционных интеркаляционных анодов на металлические невозможна без решения проблемы дендритообразования, которая существенным образом влияет на безопасность таких источников тока, поскольку дендритообразные осадки металлического лития могут в процессе их роста приводить к короткому замыканию и даже возгоранию аккумулятора. В наших предыдущих работах [1, 2] была предложена стратегия борьбы с дендритообразованием, основанная на добавках к электролиту поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые обладали бы способностью блокировать рост кристаллитов металлического лития и препятствовать образованию дендритов. Очевидно, что такие добавки должны обладать сродством к металлическому литию, достаточным для того, чтобы быстро адсорбироваться на растущем осадке, но в то же время не приводить к полному блокированию электроосаждения металлического лития. Кроме того, добавки не должны блокировать процесс анодного растворения лития, который является ключевым при разряде аккумулятора с металлическим анодом.

Поиск таких добавок представляет собой нетривиальную задачу в силу того, что в литературе практически отсутствуют данные об адсорбции различных веществ на литиевом электроде. В наших предыдущих работах [1, 2] мы исследовали электрохимическое осаждение лития на электроды из меди и лития в присутствии и в отсутствие двух поверхностно-активных веществ, цетилтриметиламмония бромида и гексадецилпиридиния бромида. Было показано, что наблюдаемый эффект поверхностно-активных веществ на дендритообразование связан не с адсорбцией ПАВ на литии и блокированием роста осадков, а с влиянием ПАВ на свойства слоя SEI (solid electrolyte interphase, твердоэлектролитная интерфаза), образующегося на этих металлах.

В результате добавление вышеуказанных ПАВ не позволило полностью и гарантированно предотвратить возникновение процессов дендритообразования: если осадок металлического лития прорастал сквозь слой SEI, то образовывалась незащищенная поверхность металлического лития в непосредственном контакте с электролитом, на которой начинали происходить процессы дендритообразования. Ключевое отличие процессов адсорбции и образования твердоэлектролитной интерфазы заключается в их кинетике: слой SEI на новой поверхности растет достаточно медленно, и он не успевает блокировать рост дендритов.

Таким образом, следовало продолжить поиск добавок к электролиту, которые обладали бы способностью адсорбироваться на поверхности литиевого осадка и блокировать рост дендритов. В настоящей работе были исследованы добавки двух веществ: декагидронафталина (декалина) и его производного, перфтордекалина (октадекафтордекалина). Причины выбора именно таких веществ были следующие. В литературе имелись данные [6] о существенной поверхностной активности насыщенных углеводородов в процессах осаждения лития, которые к тому же остаются достаточно химически устойчивыми даже в контакте с активной поверхностью лития, что позволяло использовать такие добавки для защиты лития и его сплавов от коррозии в неводных электролитах. Более того, было исследовано влияние добавки одного из них, циклического углеводорода декагидронафталина (декалина), на морфологию осадков металлического лития и было показано, что добавление декалина приводило к образованию ровных гладких осадков без признаков дендритообразования [6]. В то же время в указанной статье было отмечено, что, несмотря на этот факт, электрохимическое поведение литиевого электрода с добавкой декалина оказалось разочаровывающим, без приведения какой-либо дополнительной информации. В более поздней литературе также не удалось найти никаких сведений о поведении металлического лития в присутствии декалина. Поэтому нами было решено более подробно исследовать этот вопрос. Кроме того, в дополнение к декалину, мы исследовали также

влияние добавки его перфторированного производного, перфтордекалина (октадекафтордекалина). Фторированные добавки к электролитам литий-ионных аккумуляторов хорошо известны с точки зрения способности повышать их характеристики и улучшать формирование слоев SEI [7, 8]. Одним из возможных механизмов является улучшенное взаимодействие между электроотрицательными фторсодержащими группами и поверхностью металлического лития [7, 8]. Перфтордекалин также хорошо известен сам по себе как один из ключевых компонентов кровезаменяемых смесей (перфторан) благодаря своей способности хорошо растворять газы и поэтому является сравнительно доступным веществом.

Как и в наших предыдущих работах [1, 2], мы выбрали в качестве основных методов исследования измерения транзистов тока при наложении ступеньки потенциала, а также измерения электрохимического импеданса до и после измерения транзистов. Подробный анализ вида транзистов тока и изменений годографов импеданса в процессе/после электроосаждения лития приведен в наших предыдущих статьях [1, 2]. Кратко, имеет место комбинированный эффект зародышеобразования и роста пленок под слоем SEI, который описывается известными моделями типа Шарифкера – Хиллза [9, 10], и роста осадка после его прораствания сквозь слой SEI и выхода на непосредственный контакт с электролитом. В результате типичный транзист имеет вид сложной кривой с минимумом, отвечающим нуклеации зародышей под слоем SEI, ростом, отвечающим процессам роста зародышей, и максимумом с последующим спадом в результате слияния зародышей/перекрывания их диффузионных полей. С точки зрения эффекта ПАВ, самое главное происходит после достижения максимума и последующего спада, когда растущий осадок может пробивать слой SEI и входить в непосредственный контакт с электролитом. Возможны следующие ситуации [1]:

(1) Плотность тока выходит на плато и остается неизменной, либо слабо растет. Такая ситуация соответствует равномерному росту осадка без образования дендритов. Слабый рост плотности тока также может наблюдаться в случае уменьшения омических потерь при росте осадка.

(2) Плотность тока в какой-то момент начинает сильно расти (быстрый иррегулярный рост). Такая ситуация говорит об образовании дендритов.

(3) После выхода на плато, соответствующего выходу осадка на поверхность слоя SEI, плотность тока начинает заметно уменьшаться. Такой эффект должен быть связан с тормозящим эффектом ПАВ на рост осадка в контакте с электро-

литом за счет их адсорбции на поверхности растущего осадка.

(4) Плотность тока может быть с самого начала мала из-за сильной адсорбции ПАВ на поверхности металлического электрода под слоем SEI и их тормозящего воздействия на весь процесс роста осадка.

Возможна также комбинация указанных режимов: например, может наблюдаться быстрый иррегулярный рост плотности тока, свидетельствующий о начале дендритообразования, которое, тем не менее, подавляется добавкой, в результате чего плотность тока перестает расти или падает.

Что касается импеданса, его магнитуда при прочих равных условиях будет коррелировать со степенью блокировки поверхности электрода слоями SEI и адсорбционным слоем, при его наличии. После электроосаждения осадка, как правило, будет наблюдаться уменьшение магнитуды импеданса, связанное с менее выраженной блокировкой поверхности свежесформированного осадка. Сильное уменьшение магнитуды импеданса будет указывать на прораствание осадка сквозь слой SEI.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Электроды*

Для исследования влияния основного металла, а также нуклеации на чужеродной поверхности, исследования проводились на электродах из металлической меди и металлического лития. Кроме того, использование медных электродов позволяло оценить кулоновскую эффективность процессов анодного растворения лития после электроосаждения.

Электроды изготавливали из меди (лист марки М1, 99.9% Cu) и металлического лития (лента толщиной 1.5 мм, 99.9% Li, Sigma-Aldrich). В перчаточном боксе в инертной атмосфере с помощью вальцов литиевую ленту раскатывали в тонкую фольгу, затем вырубали диски диаметром 16 мм. Поверхность лития очищали механически с помощью скальпеля. Медные диски вырубали диаметром 16 мм, поверхность травили в 20%-ной натриевой щелочи в течение 20 мин. После травления диски были промыты 3 раза бидистиллированной водой, высушены в сушильном шкафу при  $t = 60^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и внесены в перчаточный бокс.

### *Ячейки*

Использовались стандартные двухэлектродные ячейки типа “coin cell” с сепаратором из стекловолокна толщиной 0.5 мм. В качестве рабочего электрода использовались диски из меди

или из лития, описанные выше. В качестве противоэлектрода использовались диски из металлического лития диаметром 16 мм. В качестве электролита использовался стандартный электролит производства компании Riol Chemie, состоящий из 1М раствора  $\text{LiPF}_6$  в 1:1 смеси EC:DEC, как без добавления, так и с добавлением ПАВ. Объем электролита в ячейке составлял 0.125 мл. Ячейки собирались в перчаточном боксе MBraun Unilab в атмосфере аргона.

### ПАВ

В качестве поверхностно-активных добавок использовались следующие вещества: декагидронафталин (декалин) (смесь *цис*- и *транс*-изомеров, очищенный, ТУ: 38-2-43-68, производства завода товаров народного потребления, г. Ангарск) и перфтордекалин (октадекафтордекалин) (смесь *цис*- и *транс*-изомеров, чистота 93%, ТУ: 2412-041-69886968-2015). Вещества перед использованием были очищены перегонкой при пониженном давлении. Растворы электролита готовились добавлением к 1 мл стандартного электролита 50 мкл декалина (44.8 мг) и 50 мкл перфтордекалина (95.9 мг).

### Электрохимические измерения

Электрохимические измерения проводились аналогично процедурам, подробно описанным в наших предыдущих статьях [1, 2]. Кратко, использовалась двухэлектродная конфигурация с использованием литиевого противоэлектрода, относительно которого приводятся все электродные потенциалы. Транзиенты тока измерялись при наложении ступеньки потенциала от потенциала +0.2 В до потенциала электроосаждения лития, который находился в диапазоне от -0.02 до -0.1 В, с шагом 0.05 В. Затем производилось анодное растворение электроосажденного лития путем наложения обратной ступеньки потенциала до +0.2 В. Электроосаждение проводилось до протекания количества электричества, равного 5 Кл/см<sup>2</sup>. Анодное растворение проводилось до протекания того же количества электричества на литиевом электроде или до падения тока до значения, близкого к нулю (~1 нА), указывающего на завершение процесса растворения осажденного лития – на медном электроде. При малых скоростях осаждения – растворения также была возможной остановка осаждения/растворения по истечении предельного времени, составляющего 37800 с.

До и после каждого цикла электроосаждения – растворения лития проводилось измерение спектра электрохимического импеданса электро-

да. Спектры импеданса снимались в диапазоне частот от 200 кГц до 100 мГц с использованием модуляции потенциала амплитудой 5 мВ. Импеданс измерялся при потенциале разомкнутой цепи, который устанавливался на электроде после соответствующего эксперимента и выдержке при разомкнутой цепи в течение 2 мин. До начала всех измерений все электроды выдерживались в рабочем растворе при потенциале разомкнутой цепи в течение 24 ч для полного образования слоев SEI, после чего потенциостатировались при потенциале +0.2 В до достижения близкого к нулю значения фонового тока. В частности, медные электроды перед началом измерений дополнительно потенциостатировались при потенциале +0.2 В относительно литиевого электрода в течение 24 ч для того, чтобы удалить следы оксидов меди, которые могли присутствовать на поверхности электрода после его обработки на воздухе.

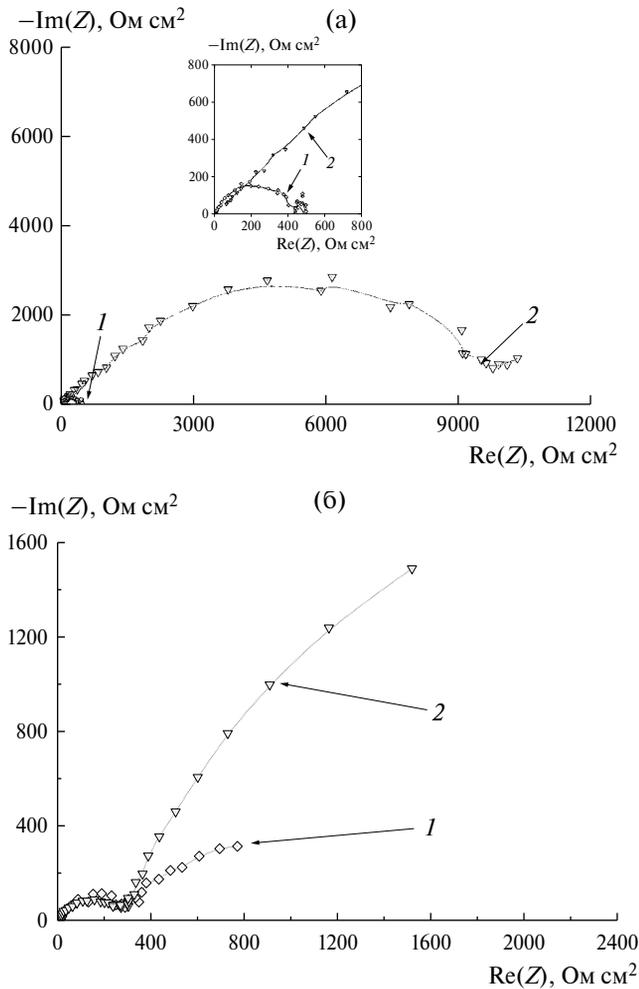
Гальваностатическое циклирование производилось в электролите с добавкой перфторированного декалина и в электролите без добавок с плотностью тока 0.1 мА/см<sup>2</sup>. Использовались такие же ячейки с медным электродом и литиевым противоэлектродом. Количество пропускаемого электричества было ограничено величиной 0.5 Кл/см<sup>2</sup>.

Для измерений использовался потенциостат/гальваностат Biologic VMP-3 с пакетом программного обеспечения EC-Lab. Плотности тока на графиках рассчитывались на геометрическую поверхность электродов. Соответственно, при увеличении истинной поверхности осадка кажущаяся плотность тока, приведенная на графиках, также увеличивалась.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Импедансные измерения

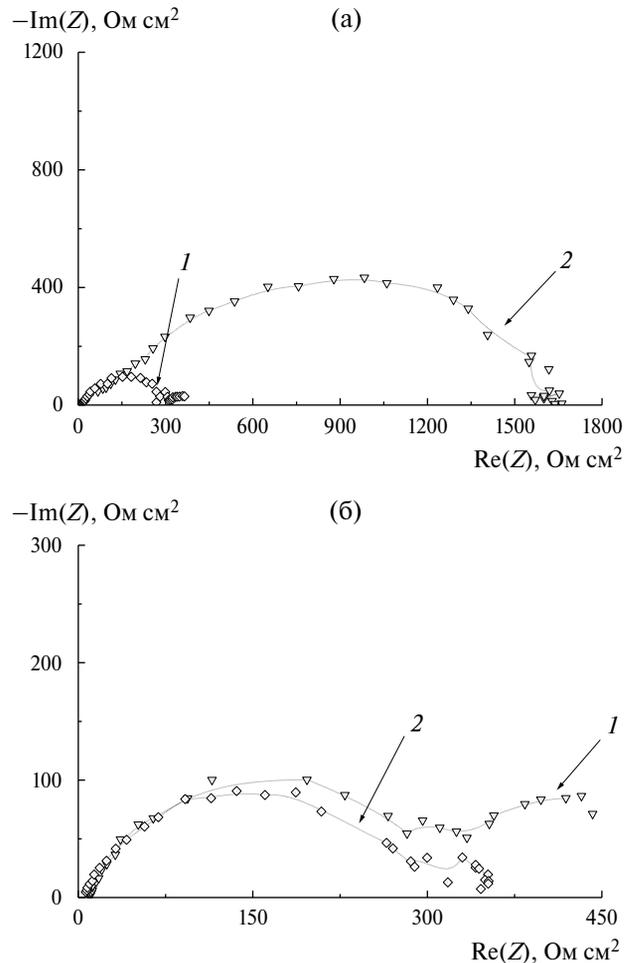
На рис. 1 приведены годографы импеданса, измеренные на электродах из меди и лития до осаждения металлического лития в присутствии двух добавок, перфторированного и нефторированного декалина. Годографы импеданса имеют характерный вид, описанный в наших предыдущих статьях [1, 2]. Для лития они имеют вид искаженной дуги полуокружности. Ее низкочастотная отсечка соответствует импедансу слоя SEI плюс фарадеевское сопротивление переноса заряда. Для электрода из меди, не имеющего осадка лития, спектры импеданса дополнительно имеют характерный участок при низких частотах, связанный с блокирующим характером электрода в этих условиях.



**Рис. 1.** Годографы импеданса, измеренные на электродах из (а) лития и (б) меди до осаждения металлического лития при потенциале  $-0.03$  В в присутствии добавок (1) перфторированного и (2) нефторированного декалина.

Из рис. 1а видно, что импедансы литиевого электрода в растворах с добавкой перфторированного и нефторированного декалина сильно отличаются. Конкретно, размер дуги полуокружности в растворе с добавкой нефторированного декалина заметно больше, что указывает на более сильное взаимодействие нефторированного декалина с поверхностью литиевого электрода и/или более высокий импеданс слоя SEI на таком электроде.

Годографы импеданса на электроде из меди в присутствии двух добавок отличаются меньше (рис. 1б). Величины низкочастотных отсечек дуг полуокружностей для обеих добавок практически совпадают и близки к отсечке для лития в растворе перфторированного декалина. Однако блокирующий характер электрода из меди более выражен для электролита с добавкой нефторированного декалина.



**Рис. 2.** Годографы импеданса, измеренные на электродах из (а) лития и (б) меди после осаждения металлического лития при потенциале  $-0.03$  В в присутствии добавок (1) перфторированного и (2) нефторированного декалина.

На рис. 2 приведены годографы импеданса, измеренные на электродах из меди и лития после осаждения металлического лития при малых перенапряжениях (потенциал  $-0.03$  В) в присутствии добавок перфторированного и нефторированного декалина. Видно, что как на медном, так и на литиевом электродах форма годографов соответствует таковой для металлического лития, как и следовало ожидать. Поскольку и в том, и в другом случае на поверхности электрода находится литий, взаимодействие добавок с поверхностью осадка не должно зависеть от материала электрода, на который осуществлялось осаждение. Разница в этом случае будет определяться различием в строении и свойствах слоя SEI, сформированного до осаждения на электродах из меди и лития, а также свойствами (например, толщиной) самого осадка. Как обсуждалось в наших предыдущих статьях [1, 2], рост осадка начинается под слоем

SEI и при малых перенапряжениях осадок не выходит за пределы слоя SEI.

Из рисунка видно, что импеданс литиевого осадка на литии заметно выше в электролите с добавкой нефторированного декалина, чем в электролите с добавкой перфторированного декалина. Различие импедансов на литиевом осадке, полученном на литиевом электроде, соответствует поведению, наблюдаемому на литиевом электроде до осаждения. Его можно связать с более сильным взаимодействием нефторированного декалина с поверхностью металлического лития, которое замедляет рост осадка при данном потенциале. Если на литии образуется более тонкий осадок в присутствии нефторированного декалина, то толщина слоя SEI над осадком будет больше, а его импеданс – выше.

В случае же медного электрода импедансы, измеренные на литиевом осадке после осаждения, практически совпадают, что соответствует поведению, наблюдаемому для медного электрода до осаждения (рис. 2). Отсюда можно заключить, что скорости осаждения металлического лития на меди при этих потенциалах (малые перенапряжения) примерно одинаковы для обеих добавок. Вероятно, схоже также строение слоя SEI. В присутствии перфторированного декалина на годографе импеданса при низких частотах наблюдается начало второй дуги, которая менее выражена в присутствии нефторированного декалина. Возможно, это говорит о повышенном фарадеевском сопротивлении переноса заряда в этих условиях.

Из данных рис. 1 и 2 можно сделать вывод, что медь и литий по-разному взаимодействуют с добавками перфторированного и нефторированного декалина. Нефторированный декалин гораздо сильнее взаимодействует с поверхностью литиевого электрода, чем перфторированный декалин. На медном же электроде значимой разницы между добавками обнаружено не было. При этом взаимодействие лития с нефторированным декалином заметно сильнее, чем лития с перфторированным декалином и меди с обеими добавками.

#### *Транзиенты тока*

Кроме импедансных измерений, были проведены измерения транзиентов тока при наложении ступеньки потенциала от потенциала +0.2 В до потенциала электроосаждения лития, который находился в диапазоне от –0.02 до –0.1 В, с шагом 0.05 В. Затем производилось анодное растворение электроосажденного лития путем наложения обратной ступеньки потенциала до +0.2 В.

Как уже отмечалось во введении и в наших предыдущих статьях [1, 2], типичные транзиенты тока при осаждении металлического лития имели следующие характерные участки:

1. Быстрый спад тока, связанный с разрядом емкости двойного электрического слоя после наложения ступеньки потенциала.

2. Минимум тока (по абсолютной величине), связанный с началом нуклеации зародышей лития на поверхности металлического электрода под слоем SEI. Ширина этого минимума может варьироваться в зависимости от скорости и типа нуклеации.

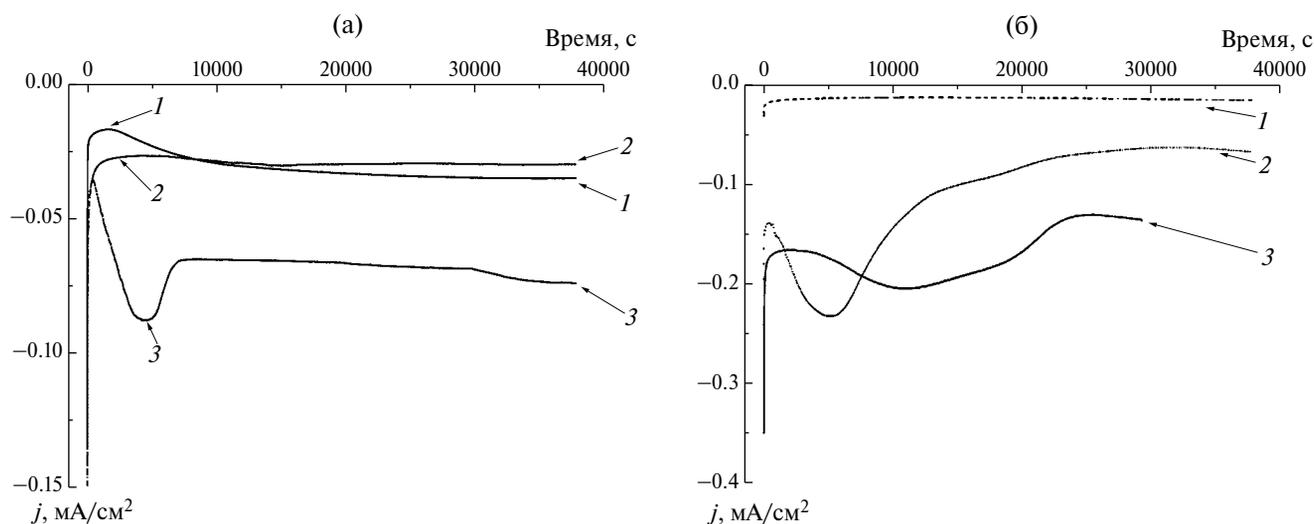
3. Рост тока (по абсолютной величине), связанный с увеличением числа зародышей и увеличением потока диффузии к ним. Поля диффузии отдельных зародышей на этом этапе не перекрываются. Диффузия и рост зародышей происходят также внутри слоя SEI.

4. Максимум и начало спада тока в результате слияния зародышей/перекрывания их диффузионных полей. Время от начала транзиента до максимума может служить качественным параметром скорости нуклеации.

5. Изменения тока на больших временах, которые связаны с процессами планарного роста осадка. Эти изменения, в частности, говорят о влиянии добавок на рост осадка. Спад тока на больших временах или низкие токи электроосаждения на всем протяжении транзиента говорят об ингибирующем действии добавки, быстрый иррегулярный рост тока говорит о возникновении дендритообразования, пилообразная зависимость, когда рост тока сменяется спадом, говорит о начале дендритообразования, которое затем подавляется за счет воздействия добавки. Может также наблюдаться плавный (но не внезапный) рост плотности тока в случае уменьшения омических потерь при росте осадка.

Транзиенты могут быть обработаны по формулам, полученным в работах Шарифкера и Хиллза [9, 10], с целью определения, например, типа нуклеации (двумерная/трехмерная, мгновенная/прогрессивная), но этого в данной работе не производилось.

На рис. 3а приведены транзиенты плотности тока, измеренные в процессе осаждения лития на медный электрод при потенциале –0.03 В в следующих электролитах: (1) в электролите с добавкой декалина, (2) в электролите с добавкой перфтордекалина, (3) в электролите без добавок. Видно, что все три кривые имеют похожую форму, но отличаются по параметрам. Здесь для анализа мы выделим два параметра: (1) скорость



**Рис. 3.** Транзиенты плотности тока, измеренные в процессе осаждения металлического лития на (а) медный и (б) литиевый электроды при потенциале  $-0.03$  В в следующих электролитах: (1) с добавкой декалина, (2) с добавкой перфтордекалина, (3) без добавок.

нуклеации и роста зародышей, определяемую как время от минимума тока после начального спада до максимума, и (2) скорость электроосаждения на больших временах, определяемую как величина плотности тока электроосаждения на конечном участке транзиента.

Можно видеть, что на медном электроде скорости нуклеации и роста зародышей близки в электролитах с добавками нефторированного и перфторированного декалина, хотя минимум (по абсолютной величине), соответствующий началу нуклеации, заметно более выражен в электролите с добавкой нефторированного декалина. Это может говорить о различном типе нуклеации в этих условиях. Максимумы токов на обеих кривых плохо выражены и смещены в сторону больших времен. Величины токов электроосаждения в этих электролитах также близки.

Кривая электроосаждения в электролите без добавок заметно отличается. Видны хорошо выраженные минимум и максимум тока. Минимум расположен заметно раньше. Величина тока осаждения при всех временах выше, чем в электролитах с добавками. Это говорит о том, что добавки замедляют нуклеацию и рост осадка на медном электроде. В то же время заметной разницы между добавками нефторированного и перфторированного декалина на медном электроде нет, что соответствует результатам импедансных измерений.

На рис. 3б приведены транзиенты плотности тока, измеренные в процессе осаждения лития на литиевый электрод при потенциале  $-0.03$  В в тех же электролитах: (1) в электролите с добавкой декалина, (2) в электролите с добавкой перфтор-

декалина, (3) в электролите без добавок. Видно, что скорость нуклеации и роста зародышей максимальна в электролите с добавкой перфтордекалина, далее следует электролит без добавок. Это ярко контрастирует с ситуацией на медном электроде, где скорость нуклеации в присутствии перфторированного декалина была мала. В то же время величина тока на больших временах в электролите без добавок выше, чем в электролите с добавкой перфтордекалина. Это указывает на ингибирующее действие добавки перфтордекалина на скорость электроосаждения лития. Что касается электролита с добавкой нефторированного декалина, скорость осаждения лития в нем очень мала, и выделить минимум и максимум тока на транзiente трудно. Это говорит о том, что добавка нефторированного декалина оказывает очень сильное ингибирующее действие на скорость электроосаждения на литиевом электроде. Это коррелирует с данными измерений электрохимического импеданса (рис. 1, 2).

Из данных рис. 3 можно сделать следующие выводы. Как на меди, так и на литии абсолютные величины токов осаждения на больших временах ниже в присутствии обеих добавок, чем в электролите без добавок. То есть, добавки ингибируют процесс осаждения лития. При этом на литии ингибирующее действие заметно сильнее в присутствии нефторированного декалина, чем перфтордекалина. Скорости осаждения на литии в присутствии нефторированного декалина очень малы, меньше, чем на меди. Это следует связать с выраженным взаимодействием добавки нефторированного декалина с металлическим литием.

Что касается скорости нуклеации, она должна быть особенно подвержена влиянию материала электрода, на который производится осаждение. Можно предполагать, что влияние слоя SEI на нуклеацию будет менее выражено, чем влияние адсорбции добавки.

Добавка перфтордекалина сильно замедляет нуклеацию на медном электроде. Нуклеация в присутствии перфтордекалина на литиевом электроде не замедлена и даже немного ускорена по сравнению с электролитом без добавки. Добавка нефторированного декалина сильно замедляет как нуклеацию, так и скорость роста осадка на литиевом и медном электродах, причем сильнее на литиевом электроде.

Другими словами, можно предполагать, что перфторированный декалин сильно адсорбируется на меди, но слабее на литии. Он не мешает нуклеации на литии, а даже ее ускоряет в некоторой степени. При этом сохраняется эффект ингибирования роста осадка на больших временах. Разнонаправленное влияние на нуклеацию и рост осадка — это именно такой эффект, который нужен для получения мелкокристаллических равномерных осадков согласно классической гальванотехнике. Но такой эффект проявляется только на литиевой подложке, на медной подложке нуклеация в присутствии перфторированного декалина замедлена.

Что касается нефторированного декалина, вероятно, он с самого начала сильно адсорбирован на литии и препятствует как нуклеации, так и росту осадка. В результате нефторированный декалин вообще в очень сильной степени блокирует осаждение на литии, делая использование этой добавки малоперспективным, поскольку скорости осаждения и соответствующие им скорости заряда-разряда аккумулятора будут очень малы. На меди добавка нефторированного декалина тоже блокирует осаждение лития, но в меньшей степени. При малых перенапряжениях эффекты обеих добавок на медном электроде примерно одинаковы. Это позволяет предполагать, что адсорбция нефторированного и перфторированного декалина на меди выражена примерно в равной степени, в то время как на литиевом электроде адсорбция нефторированного декалина выражена гораздо сильнее.

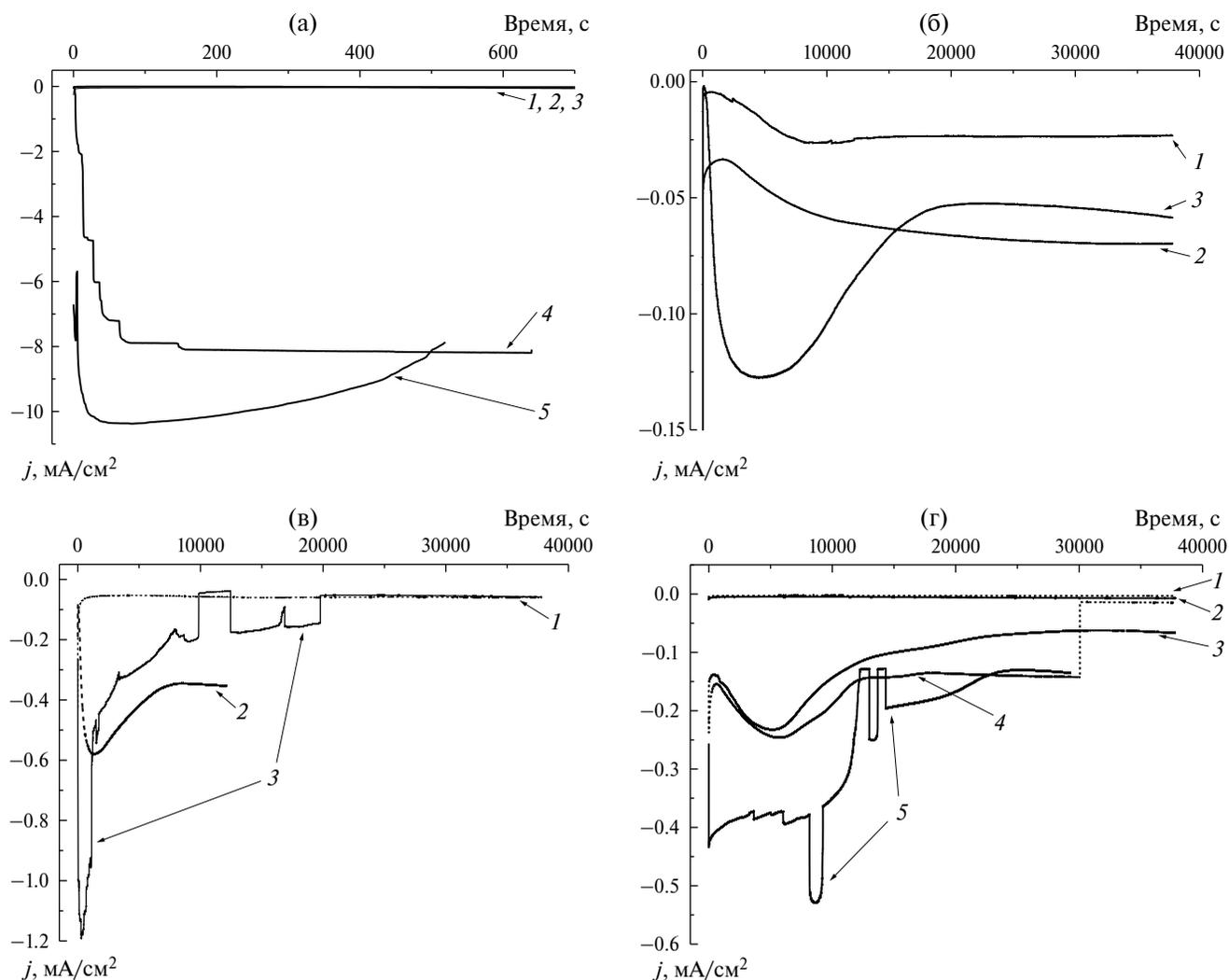
#### *Влияние электродного потенциала*

В этом разделе мы исследовали зависимость параметров процесса электроосаждения лития на медный и литиевый электрод от электродного потенциала. Электродный потенциал влияет на

скорость процесса электроосаждения, во-первых, через величину перенапряжения, которая является движущей силой процесса, а во-вторых, через адсорбцию компонентов электролита и, в частности, добавки, которая также может зависеть от электродного потенциала.

На рис. 4а приведены транзистенты плотности тока осаждения металлического лития на медном электроде при различных электродных потенциалах в растворе, содержащем добавку нефторированного декалина. При малых и средних перенапряжениях (кривые 1–3) токи осаждения очень малы. Это, как уже говорилось, скорее всего связано с сильной адсорбцией нефторированного декалина на растущем осадке металлического лития. В то же время кривые электроосаждения имеют тот же вид с минимумом и максимумом, типичными для нуклеации и роста зародышей (рис. 4б). При потенциалах  $-0.025$  В и  $-0.03$  В минимумы нуклеации довольно широкие, а максимумы размытые. При потенциале  $-0.04$  В минимум узкий, максимум выраженный, наступает при более коротких временах. Обращает на себя внимание тот факт, что на самых больших временах скорость электроосаждения максимальна при самом низком перенапряжении, то есть скорость торможения за счет добавки меньше. Причина этого до конца не ясна; возможно, это связано с зависимостью адсорбции добавки от электродного потенциала или с тем фактом, что в конце осаждения поверхность электрода представляет собой не медь, а литий, взаимодействие с которым у добавки нефторированного декалина гораздо более сильное. При этом следует учесть, что токи электроосаждения при всех трех потенциалах очень низкие и тормозящее влияние добавки весьма выражено для всех трех кривых.

При больших перенапряжениях скорость электроосаждения металлического лития на меди настолько велика, что осадок, судя по всему, прорастает сквозь слой SEI в первые же моменты после наложения ступеньки потенциала, и осаждение протекает на очень высоких токах (рис. 4а, кривые 4, 5). Виден иррегулярный ступенчатый рост плотности тока, говорящий о начале дендритообразования, поскольку при прорастании осадка через слой SEI неоднородность распределения линий тока, как уже говорилось, сильно возрастает. Однако этот процесс не получает развития и скорость электроосаждения стабилизируется или падает; неконтролируемого взрывообразного роста тока, характерного для роста дендритов, не наблюдается. Этот эффект следует связать с тормозящим действием добавки. Однако сам факт



**Рис. 4.** Транзиенты плотности тока, измеренные в процессе осаждения металлического лития: (а, б) на медный электрод в электролите с добавкой декалина, (в) на медный электрод в электролите с добавкой перфтордекалина, (г) на литиевый электрод в электролите с добавкой декалина (кривые 1, 2) и с добавкой перфтордекалина (кривые 3, 4, 5). Потенциалы: (а, б) 1 –  $-0.03$  В, 2 –  $-0.025$  В, 3 –  $-0.04$  В, 4 –  $-0.6$  В, 5 –  $-0.1$  В; (в) 1 –  $-0.03$  В, 2 –  $-0.06$  В, 3 –  $-0.095$  В; (г) 1 –  $-0.085$  В, 2 –  $-0.06$  В, 3 –  $-0.03$  В, 4 –  $-0.06$  В, 5 –  $-0.1$  В.

возникновения столь больших токов, несмотря на добавку нефторированного декалина, вызывает опасения, что процессы дендритообразования в присутствии этой добавки гарантировано подавить не удастся.

На рис. 4в приведены транзиенты плотности тока осаждения металлического лития на медном электроде при различных электродных потенциалах в растворе, содержащем добавку перфторированного декалина. При малых перенапряжениях скорость осаждения снова невелика, что связано как с замедленной нуклеацией на меди в присутствии перфторированного декалина, так и с торможением роста осадка за счет адсорбции добавки. В предыдущих разделах обсуждалось, что перфторированный декалин замедляет нуклеацию на меди и сильно адсор-

бируется на растущем литиевом осадке. Тормозящее действие перфторированного декалина, по сравнению с нефторированным декалином, особенно выражено при средних и высоких перенапряжениях. При потенциале  $-0.03$  В величина тока осаждения на больших временах составляет примерно  $0.07$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  в присутствии перфторированного декалина и  $\sim 0.025$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  в присутствии нефторированного декалина. В то же время при потенциале  $-0.06$  В эти величины составляют  $\sim 0.35$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  в присутствии перфторированного декалина и  $\sim 8$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  в присутствии нефторированного декалина.

При еще больших перенапряжениях скорость роста осадка еще увеличивается, и начинают наблюдаться иррегулярные скачки тока, свидетельствующие о неравномерном росте осадка. Можно

предполагать, что резкий рост тока связан с протеканием начальной стадии дендритообразования, формированием на поверхности осадка локальных неоднородностей, где концентрируются линии тока и где наблюдается быстрый рост осадка. Однако этот рост не получает развития, и ток быстро спадает. Это можно связать с действием добавки, которая блокирует рост дендрита за счет адсорбции на поверхности растущего осадка. Таких “попыток” дендритообразования может быть несколько, как видно из данных рис. 4в кривая 3, в результате чего зависимости скорости электроосаждения приобретают пилообразную форму. Однако все такие попытки оказываются неуспешными, и рост дендритов подавляется. Следует отметить, что в присутствии перфторированного декалина при больших перенапряжениях максимальная плотность тока электроосаждения составляет чуть более  $2 \text{ mA/cm}^2$ , в то время как в присутствии нефторированного декалина плотность тока доходит до  $10 \text{ mA/cm}^2$ .

На рис. 4г приведены транзисты плотности тока осаждения металлического лития на литиевом электроде при различных электродных потенциалах в растворах, содержащих добавки как нефторированного, так и перфторированного декалина. В первую очередь из рисунка видно, что скорость осаждения лития на литиевом электроде в присутствии нефторированного декалина очень мала при всех потенциалах. Этот факт объясняет результаты, полученные ранее в литературе [6], и фактически исключает практическое использование этой добавки в литиевых источниках тока. Ингибирующий эффект имеется, но он слишком сильный. В то же время в присутствии перфторированного декалина наблюдаются вполне разумные скорости электроосаждения при малых и средних перенапряжениях, а при больших перенапряжениях, так же как и на медном электроде, наблюдаются моменты начала дендритообразования, которое, тем не менее, быстро блокируется за счет ингибирующего действия добавки на рост осадка.

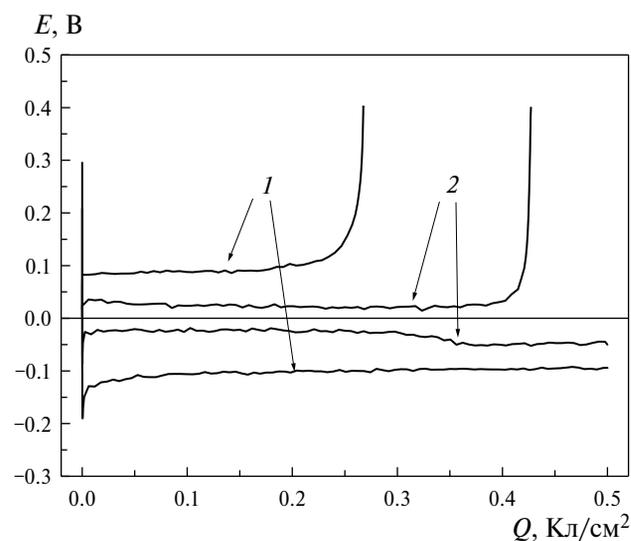
Таким образом, полученные нами зависимости транзистов тока электроосаждения лития от электродного потенциала хорошо согласуются с другими данными. Необходимо подчеркнуть, что важно обеспечить подавление дендритообразования как на медном, так и на литиевом электродах, потому что это явление может возникать как на литиевом осадке, так и на медных токоотъемниках, в том числе при использовании так называемых безанодных аккумуляторов. Было показано, что добавка перфторированного дека-

лина обеспечивала такое подавление при сохранении достаточно высоких скоростей осаждения, в то время как добавка нефторированного декалина, во-первых, не обеспечивала надежное подавление дендритообразования на медном электроде, а во-вторых, не обеспечивала достаточных скоростей осаждения на литиевом электроде.

#### *Гальваностатическое циклирование модели аккумулятора в присутствии добавки перфтордекалина*

С учетом вышесказанного, представляется, что для использования в литиевых источниках тока может быть перспективной только добавка перфтордекалина. Соответственно, представляло интерес оценить влияние добавки на протекающие в таких источниках процессы, включая и анодное растворение электроосажденного лития. Для аккумулятора осаждение лития будет соответствовать процессу заряда, а растворение – разряда.

На рис. 5 приведены гальваностатические кривые заряда-разряда, полученные для гальваностатического осаждения-растворения лития на медном электроде при токе  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  в стандартном электролите без добавок (кривая 1) и в электролите с добавкой перфторированного декалина (кривая 2). Выбор медного электрода обуславливался тем, что на нем можно было определить кулоновскую эффективность процессов заряда-разряда, т. е. отношение количества лития, растворенного при разряде модели аккумулятора, к количеству



**Рис. 5.** Гальваностатические кривые заряда-разряда, полученные для гальваностатического осаждения-растворения лития на медном электроде при плотности тока  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  (1) в стандартном электролите без добавок и (2) в электролите с добавкой перфторированного декалина. Цикл № 7.

лития, осажденного при его заряде. На рисунке приведены кривые заряда-разряда для цикла № 7. Видно, что кривые заметно отличаются. В частности, можно отметить существенно меньшее расстояние между зарядным и разрядным плато в случае добавки перфторированного декалина, а также существенно более высокую кулоновскую эффективность процесса разряда, достигающую 85%, по сравнению с ~55% в электролите без добавки.

Расстояние между зарядным и разрядным плато говорит о внутреннем сопротивлении аккумулятора. Из данных рис. 5 следует, что внутреннее сопротивление модели аккумулятора с добавкой декалина ниже, причем в несколько раз, по сравнению с внутренним сопротивлением модели без добавки. Это можно связать с иным строением слоя SEI в присутствии добавки. Кроме того, низкая кулоновская эффективность, как правило, ассоциируется с образованием значительного количества “мертвого” лития, т. е. рыхлого осадка, легко теряющего контакт с токосъемником. Этот рыхлый осадок продолжает тем не менее взаимодействовать с компонентами электролита с образованием новых и новых порций SEI, что увеличивает его толщину и внутреннее сопротивление аккумулятора. Модель аккумулятора без добавки выдержала всего около 35 циклов, причем отказ был связан именно с увеличением внутреннего сопротивления выше допустимых величин. Модель аккумулятора с добавкой перфторированного декалина выдержала свыше 80 циклов, хотя на последних циклах кулоновская эффективность стала падать.

Такое поведение следует связать с тем, что в присутствии добавки перфторированного декалина образуется более компактный осадок металлического лития, который в большей степени сохраняет контакт с электродом при анодном растворении. Это соответствует закономерностям, обсужденным выше в тексте статьи. В результате кулоновская эффективность процессов заряда-разряда в присутствии добавки выше, а сопротивление слоя SEI и внутреннее сопротивление ячейки — ниже. Следует также подчеркнуть, что, по-видимому, добавка перфтордекалина не оказывает негативного влияния на процесс анодного растворения, хотя это требуется подтвердить с помощью дополнительных экспериментов. Также необходимы эксперименты, направленные на исследование процесса анодного растворения в присутствии добавки и повышение кулоновской эффективности до значений, близких к 100%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Обе добавки, как нефторированный, так и перфторированный декалины, обладают ингибирующим действием на рост осадка лития вообще и дендритов металлического лития в частности. При этом наблюдаемый эффект следует связать с адсорбцией добавок на поверхности литиевого электрода, в отличие от исследованных нами ранее добавок традиционных ПАВ, которые не адсорбировались на литиевом электроде [1, 2].

2. Использование нефторированного декалина следует считать малоперспективным, потому что его блокирующий эффект на литии слишком сильный, что приводит к слишком малым скоростям осаждения и, соответственно, малым скоростям заряда аккумулятора с литиевым электродом. Эффект же на медном электроде, наоборот, недостаточно сильный, что приводит к возникновению больших токов осаждения при больших перенапряжениях, что не позволяет исключить угрозу дендритообразования при использовании этой добавки.

3. Добавка перфторированного декалина позволяет вести заряд-разряд электрода при разумных скоростях и при этом эффективно блокировать рост дендритов за счет адсорбции перфторированного декалина на поверхности растущего осадка. Перфторированный декалин также улучшает нуклеацию лития, что дополнительно повышает качество осадка. Эта добавка также не препятствует, насколько можно судить, процессу анодного растворения металлического лития, что соответствует разряду аккумулятора. Однако кулоновская эффективность процесса растворения составляет около 80% и требует улучшения. В то же время эта величина все равно выше, чем кулоновская эффективность процесса растворения металлического лития в электролите без добавок (60% и ниже). Вероятно, это связано с более высоким качеством и, в частности, компактностью осадков, получаемых в присутствии перфтордекалина. Следует также отметить более низкое внутреннее сопротивление ячеек в присутствии этой добавки.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность доценту кафедры физической химии Химического факультета МГУ Н. С. Лукониной за предоставленные образцы декалинов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00512, <https://rscf.ru/project/22-23-00512/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алпатов, С. С., Васильев, Ф. А., Алешина, В. Х., Ваграмян, Т. А., Семенихин, О. А. Электроосаждение лития в присутствии поверхностно-активных веществ. *Электрохимия*. 2024. Т. 60. № 5. С. 349.
2. Алпатов, С. С., Васильев, Ф. А., Алешина, В. Х., Ваграмян, Т. А., Семенихин, О. А. Анализ спектров электрохимического импеданса и строения твердоэлектролитной интерфазы на электроосажденном металлическом литии с использованием метода распределения времен релаксации. *Электрохимия*. 2024. Т. 60. № 5. С. 361.
3. Chen, S.R., Dai, F., and Cai, M., Opportunities and Challenges of High-Energy Lithium Metal Batteries for Electric Vehicle Applications, *ACS Energy Lett.*, 2020, vol. 5, p. 3140.
4. Liu, D.H., Bai, Z.Y., Li, M., Yu, A.P., Luo, D., Liu, W.W., Yang, L., Lu, J., Amine, K., and Chen, Z.W., Developing high safety Li-metal anodes for future high-energy Li-metal batteries: strategies and perspectives, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, vol. 49, p. 5407.
5. Qin, K., Holguin, K., Mohammadiroudbari, M., Huang, J., Kim, E. Y. S., Hall, R., and Luo, C., Strategies in structure and electrolyte design for high-performance lithium metal batteries, *Adv. Funct. Mater.*, 2021, vol. 31, p. 2009694.
6. Besenhard, J.O., Gürtler, J., Komenda, P., and Paxinos, A., Corrosion protection of secondary lithium electrodes in organic electrolytes, *J. Power Sources*, 1987, vol. 20, p. 253.
7. von Aspern, N., Roeschenthaler, G.-V., Winter, M., and Cekic-Laskovic, I., Fluorine and Lithium: Ideal Partners for High-Performance Rechargeable Battery Electrolytes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, vol. 58, p. 16124.
8. Xu, N., Shi, J., Liu, G., Yang, X., Zheng, J., Zhang, Z., and Yang, Y., Research progress of fluorine-containing electrolyte additives for lithium ion batteries, *J. Power Sources Adv.*, 2021, vol. 7, p. 100043.
9. Scharifker, B. and Hills, G., Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochim. Acta*, 1983, vol. 28, p. 879.
10. Scharifker, B.R., Mostany, J., Palomar-Pardavé, M., and González, I., On the theory of the potentiostatic current transient for diffusion-controlled three-dimensional electrocrystallization processes, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 1005.