

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ

© 2023 г. Д. В. Колосницын^а, *, Д. А. Осипова^а, Е. В. Кузьмина^а,
Е. В. Карасева^а, В. С. Колосницын^а

^аУфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

*e-mail: dkolosnitsyn@gmail.com

Поступила в редакцию 23.09.2022 г.

После доработки 13.12.2022 г.

Принята к публикации 19.12.2022 г.

В работе рассмотрена возможность анализа спектров электрохимического импеданса литий-литиевых ячеек с использованием функции распределения времен релаксации (Distribution of Relaxation Times — DRT). Выполнен сопоставительный анализ спектров электрохимического импеданса литий-литиевых ячеек, полученных при длительном хранении при постоянной температуре и при различных температурах, методом эквивалентных электрических схем и с помощью функции распределения времен релаксации. Показано, что при анализе импедансов литий-литиевых ячеек с помощью функции распределения времен релаксации можно оценить количество слоев в поверхностной пленке на литиевом электроде и оценить их физические параметры — сопротивление и емкость. Установлено, что при длительной выдержке литий-литиевых ячеек при температуре 30°C количество слоев в поверхностной пленке и ее сопротивление уменьшаются. С повышением температуры происходит дифференциация физических свойств слоев поверхностной пленки и уменьшение ее общего сопротивления. Анализ спектров электрохимического импеданса литий-литиевых ячеек с помощью функции распределения времен релаксации является более информативным по сравнению с методом эквивалентных электрических схем.

Ключевые слова: литиевый электрод, SEI, импеданс, функция распределения времен релаксации, DRT
DOI: 10.31857/S042485702307006X, **EDN:** TXHBEU

ВВЕДЕНИЕ

Металлический литий обладает высокой удельной емкостью (3.88 А ч/г [1]), наиболее отрицательным электродным потенциалом (–3.059 В [2]) и поэтому является привлекательным активным материалом для отрицательных электродов энергоемких электрохимических накопителей электрической энергии. Применение металлического лития в качестве активного материала отрицательных электродов вторичных источников тока осложнено его высокой химической активностью по отношению к компонентам электролитных систем и склонностью к диспергированию при катодном осаждении.

Электрохимическое поведение литиевого электрода определяется свойствами поверхностных пленок, получивших название твердый межфазный электролит (solid electrolyte interface (SEI)), образующихся на металлическом литии при его химическом взаимодействии с компонентами атмосферы (O₂, N₂, CO₂, H₂O) и электролит-

ных систем (растворителями, анионами фоновых солей, специальными добавками) [3]. Строение и свойства межфазных электролитных пленок определяются условиями их образования. Именно от свойств межфазных пленок зависит электрохимическое поведение литиевых электродов, в том числе и при длительном катодно-анодном циклировании. Обычно межфазные пленки имеют сложную структуру, отображающую историю их возникновения [4].

Одним из наиболее удобных методов исследования строения и свойств поверхностных пленок на литиевом электроде является спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ). Однако интерпретация данных СЭИ, а именно разделение электрохимического импеданса на составляющие и отнесение этих составляющих к конкретным компонентам электрохимических систем (электродам, пассивным слоям на электродах, электролиту и др.), является сложной и неоднозначной задачей.

Для анализа спектров электрохимического импеданса наиболее часто используют эквивалентные электрические схемы (ЭЭС), которые составляют либо исходя из представлений о компонентах электрохимических ячеек и их свойствах, либо исходя из формы годографа импеданса. Затем с помощью нелинейного метода наименьших квадратов (НМК) вычисляют параметры ЭЭС, обеспечивающие максимальное совпадение рассчитанного годографа ЭЭС и годографа импеданса, полученного экспериментально. Недостатком такого подхода является то, что один и тот же импедансный спектр может соответствовать нескольким ЭЭС, и однозначная интерпретация экспериментальных данных становится невозможной [5–7].

Для интерпретации спектров электрохимического импеданса предложены эквивалентные схемы, включающие самые разнообразные элементы [8]. Так, например, для исследования многослойной структуры поверхностных пленок, образующихся на металлическом литиевом электроде в электролитных системах различного состава, было предложено использовать эквивалентные схемы, состоящие из нескольких (2, 3, 4, 5 и 6) последовательно соединенных RC-цепей (одна из которых содержит элемент Варбурга) [4], каждая из которых моделирует импеданс одного из слоев поверхностной пленки на электроде. Авторы оценили точность аппроксимации экспериментального импеданса с помощью ЭЭС с разным количеством RC-цепей и установили, что при увеличении количества RC-цепей с 2 до 5 точность аппроксимации импеданса увеличивалась, а с увеличением количества цепей с 5 до 6 значительного увеличения точности не наблюдалось. Подобная закономерность наблюдалась для всех исследуемых в работе электролитных систем.

Все больший интерес в последнее время для интерпретации данных, полученных с помощью спектроскопии электрохимического импеданса, вызывает применение метода распределения времен релаксации (Distribution of Relaxation Times – DRT). Функции DRT используют при исследовании процессов осаждения лития [9], электрохимических свойств анодов [10] и катодов [11] литий-ионных аккумуляторов [12], топливных ячеек [12], твердооксидных топливных элементов [13, 14].

Функция распределения времен релаксации (или DRT спектр, как часто упоминается в англоязычных статьях), вычисленная из экспериментального импедансного спектра, несет в себе информацию о количестве элементов электрохимических систем, проявляющихся в импедансном спектре, и их характеристиках [15, 16].

Импеданс системы $Z(\omega)$ связан с функцией распределения времен релаксации $\gamma(\tau)$ следующим уравнением [17]:

$$Z(\omega) = R_0 + Z_{\text{pol}}(\omega) = R_0 + R_{\text{pol}} \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau, \quad (1)$$

где $Z(\omega)$ – импеданс, R_0 – омическая (частотно независимая) часть импеданса, $Z_{\text{pol}}(\omega)$ – поляризационная (частотно зависимая) часть импеданса, ω – циклическая частота, R_{pol} – поляризационное сопротивление импеданса, $\gamma(\tau)$ – функция распределения времен релаксации, удовлетворяющая ограничениям неотрицательности и нормировки:

$$\gamma(\tau) \geq 0, \int_0^{\infty} \gamma(\tau) d\tau = 1. \quad (2)$$

В таком представлении импеданса ЭЭС может быть представлена как последовательность RC-цепочек (элементов Войта) с сопротивлением $R_{\text{pol}}\gamma(\tau)d\tau$, постоянной времени τ и емкостью $\tau/R_{\text{pol}}\gamma(\tau)d\tau$. В графическом виде функция распределения времен релаксации представляет собой кривую с несколькими пиками, распределенными по оси времени. Площадь под пиками определяет величину сопротивлений (уравнение (3)), а положение пиков – времена релаксации, из значений которых может быть рассчитана емкость (уравнение (4)):

$$R = \int_{-\tau_a}^{\tau_b} \gamma(\ln \tau) d \ln \tau, \quad (3)$$

$$C = \frac{\tau}{R}, \quad (4)$$

где C – емкость, R – сопротивление, τ – постоянная времени.

Для вычисления этих параметров (сопротивлений и времен релаксации) функцию DRT либо разлагают на отдельные составляющие (пики) и производят интегрирование каждого пика по отдельности, либо осуществляют интегрирование в пределах минимумов функции DRT между пиками.

Поскольку интегрирование в уравнении (1) идет по линейному масштабу времени, а сетка времени, на которой определяют значение $\gamma(\tau)$, является эквидистантной в логарифмическом масштабе, для увеличения точности вычислений в работе [18] была предложена следующая замена:

$$\int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^s \gamma(e^s)}{1 + j\omega e^s} ds = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G(s)}{1 + j\omega e^s} ds, \quad (5)$$

где $s = \ln \tau$ – новая переменная интегрирования, $G(s) = \tau\gamma(\tau) = e^s\gamma(e^s)$ – модифицированная функция распределения времен релаксации, завися-

шая от переменной s “линейного масштаба” [16, 19].

Данная замена используется достаточно часто и во многих работах, вместо функции распределения времен релаксации $\gamma(\tau)$ приводят функцию $G(s)$. Использование новой переменной интегрирования s вместо τ позволяет увеличить точность численного интегрирования.

Поскольку любая электрохимическая система может быть представлена как совокупность элементов, включающих двойной электрический слой (ДЭС) — емкостью C_i и сопротивлением R_i [20], построив из импедансного спектра исследуемой системы функцию DRT, мы можем определить количество этих элементов и их параметры.

При использовании метода DRT не требуется делать никаких априорных предположений об исследуемой электрохимической системе, как в случае применения моделей эквивалентных схем. В отличие от классического анализа годографа импеданса эквивалентная схема замещения может быть построена на основании вычисленной функции DRT.

Параметры ЭЭС из функции DRT можно вычислить двумя способами. В 1-м случае интегрирование каждого пика производится в пределах локальных минимумов справа и слева от интегрируемого пика, во 2-м случае исходная функция DRT разбивается на отдельные пики, а затем интегрируется каждый из пиков во всем диапазоне значений τ .

Понятно, что точность годографа импеданса, синтезируемого с помощью функции DRT, зависит от способа вычисления параметров спектра DRT и при разложении DRT спектра на отдельные пики она будет выше. Однако следует иметь в виду, что в некоторых случаях разложение DRT-спектра на отдельные пики бывает затруднено. Обычно при разложении сложных полос на отдельные пики считается, что каждый пик можно описать гауссовой функцией, однако в случае DRT-спектров реальных систем это не всегда так. Пики на DRT-спектрах могут быть образованы наложением двух или более пиков с близкими параметрами (τ), либо могут быть несимметричными, либо вообще не описываться гауссовой функцией (что может быть вызвано как физикой процесса, так и погрешностями при проведении эксперимента и погрешностями при вычислении функции DRT).

Хотя использование функций DRT позволяет определить количество элементов электрохимических систем и рассчитать их характеристики, актуальной задачей является идентификация каждого из них. Для того чтобы определить природу того или иного элемента электрохимической системы, предложено использовать различные подходы — исследование импеданса полужеек

для разделения процессов на аноде и катоде [21], исследование влияния на импеданс температуры [22], величины поляризации [23], процессов старения [10], параметров ячеек (толщины электродов, состава активной массы и т.д.) [22].

Целью данной работы являлось оценка информативности анализа электрохимического импеданса симметричных литий-литиевых ячеек с помощью функции распределения времен релаксации (функции DRT) и исследование строения и свойств пассивных пленок, образующихся на литиевом электроде в 1 М растворе LiClO_4 в смеси пропиленкарбонат : этиленкарбонат в объемном соотношении (1 : 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение закономерностей изменения импедансных спектров симметричных литий-литиевых ячеек проводили в герметичных двухэлектродных ячейках, изготовленных из нержавеющей стали. Рабочий и вспомогательный электроды были изготовлены из литиевой фольги толщиной 100 мкм (99.9%, China Energy Lithium Co., Ltd). Площади рабочего и вспомогательного электродов были равны и составляли 5 см².

В качестве сепаратора использовали комбинацию из двух слоев сепарационного материала Celgard®3501 (пористость 55%). Общая толщина слоя сепараторов составляла 50 мкм. В качестве электролита применяли 1 М раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбонат : этиленкарбонат (1 : 1 об.). Содержание воды в электролитном растворе, определенное методом кулонометрического титрования в среде реактива Фишера с помощью автоматического титратора Titroline®7500 KF trace (SI Analytics), не превышало 30 ppm. Во всех экспериментах объем электролита в ячейках был одинаков и составлял 0.01 мл/см².

Для оценки воспроизводимости результатов исследований проводили 3–4 параллельных эксперимента. Разброс результатов, как правило, не превышал $\pm 10\%$.

Все операции по изготовлению литиевых электродов, приготовлению электролита и сборке электрохимических ячеек проводили в перчаточном боксе в атмосфере осушенного воздуха. Содержание влаги в атмосфере бокса не превышало ~ 80 – 100 ppm.

Измерение импеданса проводили с помощью потенциостата-гальваностата BioLogic SP-200 с функцией измерения импеданса. Импеданс ячеек регистрировали в диапазоне частот от 1 МГц до 100 мГц с накладываемым токовым возмущением 0.5 мА с разрешением 12 точек на декаду.

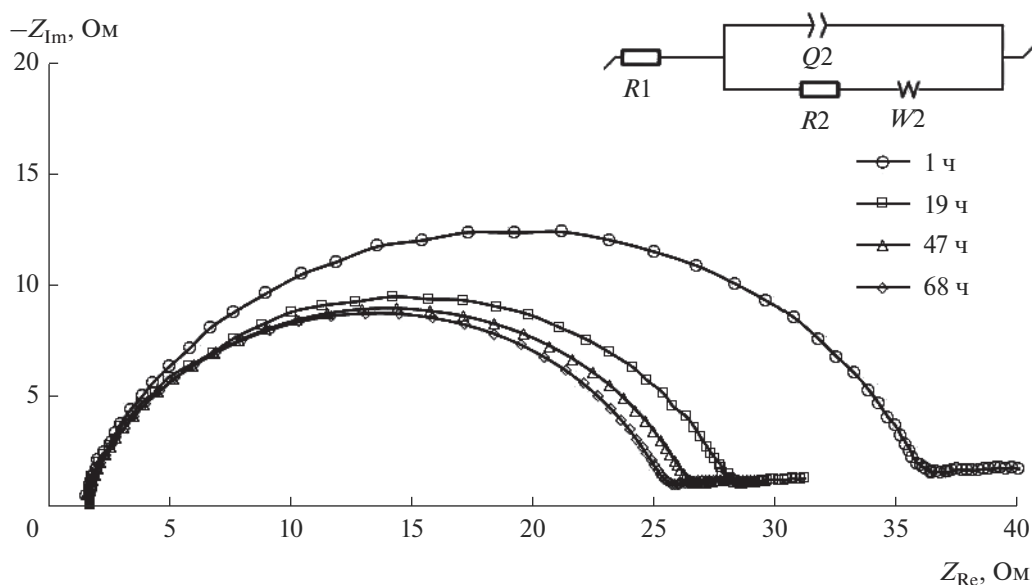


Рис. 1. Изменение годографов импеданса симметричной литий-литиевой ячейки в процессе хранения при 30°C.

Параметры ЭЭС вычисляли с помощью ПО EC-Lab v.11.43, метод подгонки параметров — Simplex, количество итераций — 5000.

Вычисление функции DRT проводили с помощью программы DRTTools [24]. Параметры ЭЭС вычисляли из полученной функции DRT с помощью программы DRTAnalyzer [25] собственной разработки. Разработанная программа позволяет рассчитывать площадь пиков (сопротивления элементов) и постоянные времени как по разложенной на составляющие DRT спектров, так и по самой функции DRT. В программе предусмотрен экспорт ЭЭС в ПО EC-Lab для дальнейшего моделирования импеданса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования изменения спектров электрохимического импеданса симметричных литий-литиевых ячеек в процессе хранения

Поскольку литиевый электрод обладает высокой химической активностью, при контакте с электролитом на его поверхности неизбежно происходит формирование пассивных слоев, состоящих из продуктов взаимодействия металлического лития с компонентами электролитной системы. Первоначально в реакции вступают наиболее активные вещества, а затем, по мере их расходования в приэлектродном слое литиевого электрода — менее реакционноспособные соединения.

Процессы, происходящие на поверхности литиевых электродов при длительном контакте с

электролитом, хорошо проявляются в спектрах электрохимического импеданса (рис. 1).

Годографы импедансов литий-литиевых ячеек представляют собой деформированные симметричные полуокружности с центром, расположенным ниже оси абсцисс, и линейной частью в области низких частот (рис. 1). Деформированная полуокружность годографов импеданса указывает на то, что либо поверхность электрода не идеальна, либо существует энергетический барьер при переносе заряда или массы, либо существует неомогенный слой конечной толщины, элементарный объем которого имеет конечную проводимость [8]. Для моделирования подобного импеданса обычно используют элемент постоянной фазы (CPE), параметры которого могут быть рассчитаны по формуле:

$$Z_{\text{CPE}} = A^{-1} (j\omega)^{-n}, \quad (6)$$

где A — фактор пропорциональности, n — экспоненциальный показатель, фазовое отклонение, $0 \leq |n| \leq 1$.

В процессе хранения литий-литиевых ячеек происходит уменьшение диаметра полуокружности и длины линейной части годографа импеданса. Наиболее существенные изменения годографов импеданса происходят в первые 20–30 ч после сборки ячеек. После 60–70 ч хранения литий-литиевых ячеек годографы их импеданса практически не изменяются. Полученные годографы импеданса наилучшим образом описываются эквивалентной схемой, представленной на рис. 1, где $R1$ — омическое сопротивление, складывающееся из сопротивления электролита и сопротивления корпуса ячейки, $R2$ — сопротивление SEI,

$Q2$ — элемент постоянной фазы, $W2$ — элемент Варбурга. Рассчитанные методом НМНК параметры эквивалентных схем спектров импеданса суммированы в табл. 1 и на рис. 2.

Как видно из табл. 1 и рис. 2, омическое сопротивление ($R1$) при хранении литий-литиевых ячеек не изменялось, сопротивление ($R2$), которое мы относим к сопротивлению плотных слоев SEI, нелинейно уменьшалось и стабилизировалось примерно через 70 ч. Значение экспоненциального показателя n элемента постоянной фазы практически не изменяется, что, по-видимому, свидетельствует об отсутствии существенных изменений на поверхности металлического лития в процессе хранения литий-литиевых ячеек. Поскольку значение n близко к единице, фактор пропорциональности элемента постоянной фазы (A) приобретает физический смысл емкости [12]. Его значение в процессе хранения литий-литиевых ячеек изменяется почти на 30%, что может быть обусловлено изменением толщины SEI. Элемент Варбурга, который использовался для моделирования линейной части импеданса в области низких частот, уменьшается в течение первых 19 ч хранения литий-литиевых ячеек на ~35%. Следует отметить, что линейная часть годографа импеданса практически параллельна оси абсцисс, однако согласно классической модели полубесконечной диффузии, которая описывается элементом Варбурга, линейная часть годографа импеданса должна отображаться прямой под углом в 45° к оси ординат. Возможно, эта часть годографа импеданса соответствует сопротивлению рыхлых слоев SEI, примыкающих к сепаратору. Использование конечного элемента Варбурга и элемента Геришера также не приводит к удовлетворительному моделированию линейной части годографа импеданса в данном случае.

Согласно существующим представлениям, пленки, образующиеся на поверхности литиевого электрода при контакте с электролитным раствором, имеют сложную структуру, представляющую собой совокупность слоев из продуктов взаимодействия электролита с литием, различающихся своим составом и строением. Возможная структурная схема поверхностной пленки на литиевом электроде и соответствующая ЭЭС приведены на рис. 3. Вследствие различия в активностях ионов лития в различных слоях поверхностной пленки на границах слоев возникают двойные электрические слои, которые могут быть описаны RC-цепочками (элементами Войта).

По полученным во время хранения симметричных литий-литиевых ячеек спектрам электрохимического импеданса были построены функции распределения времен релаксации (рис. 4) и вычислены параметры наблюдаемых пиков (табл. 2) интегрированием каждого пика в преде-

Таблица 1. Изменение параметров компонентов ЭЭС симметричной литий-литиевой ячейки в процессе хранения при 30°C

Параметр ЭЭС	Время хранения, ч			
	1	19	47	68
$R1$, Ом	1.5	1.4	1.5	1.5
$R2$, Ом	34.7	26.7	25.0	24.1
A , $\times 10^{-6}$, Ф $\text{c}^{(n-1)}$	24.1	32.4	30.2	26.0
n	0.83	0.82	0.82	0.84
$W2$, Ом $\text{c}^{-1/2}$	3.5	2.3	2.3	2.4

лах локальных минимумов справа и слева от интегрируемого пика.

На функциях DRT-спектров электрохимического импеданса литий-литиевых ячеек в зависимости от времени хранения (рис. 4) наблюдается от 9 до 5 пиков с временами релаксаций от 10^{-5} с до нескольких секунд. Каждый из пиков хорошо различим, за исключением пика со временем релаксации в диапазоне 10^{-5} – 10^{-4} с, который, по всей видимости, является суперпозицией 2 или более пиков. Присутствие на DRT-спектрах нескольких пиков подтверждает сложность строения пассивного слоя, образующегося на поверхности металлического литиевого электрода при взаимодействии с атмосферой и компонентами электролитной системы. Четкое разделение пиков на кривых DRT свидетельствует о том, что все границы межфазных слоев в поверхностной пленке на литиевом электроде имеют достаточно

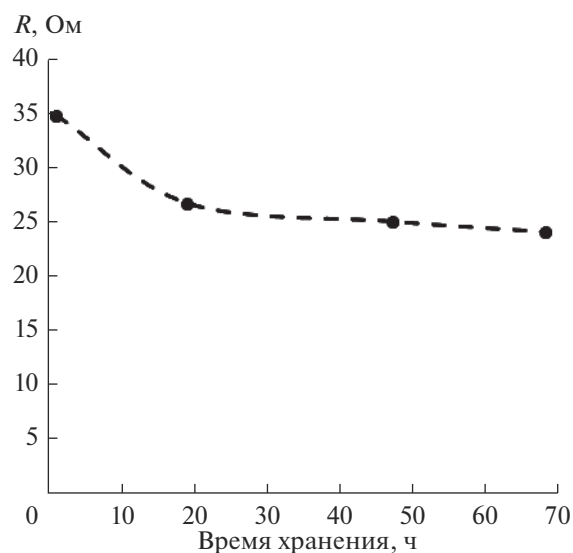


Рис. 2. Изменение сопротивления SEI симметричной литий-литиевой ячейки в процессе хранения при 30°C .

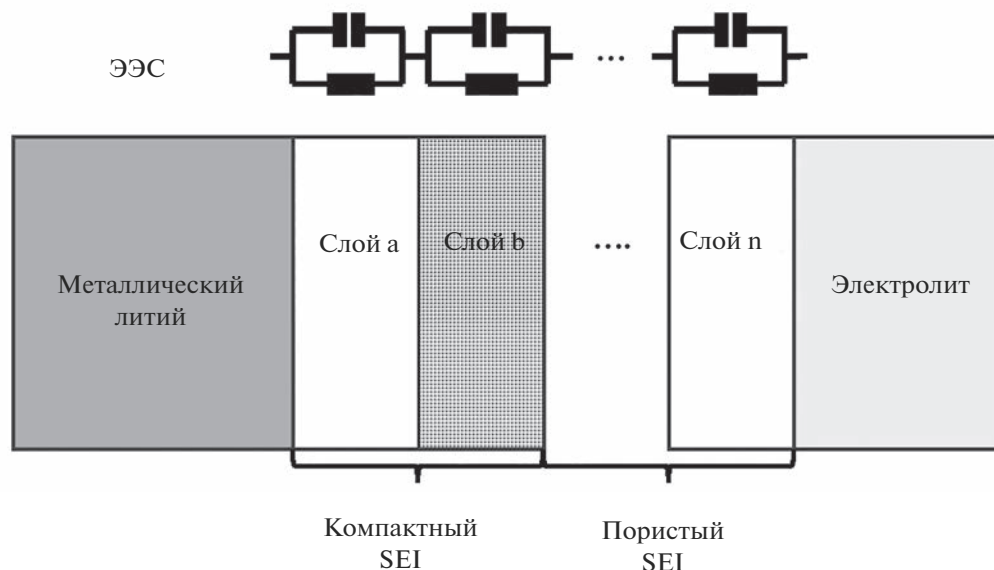


Рис. 3. Предполагаемая структурная схема поверхностной пленки (SEI) на литиевом электроде и предлагаемая ЭЭС.

различающиеся физические характеристики — емкость и сопротивление.

При хранении количество пиков на функциях DRT и их площади уменьшаются, за исключением пика с самым малым временем релаксации (рис. 4). Уменьшение количества пиков и изменение их параметров может быть следствием изменения свойств и строения поверхностных пленок в процессе выдержки в электролитном растворе при хранении.

Пики в DRT-спектрах в зависимости от времени релаксации можно разделить на три группы с малыми ($\tau \approx 10^{-5}$ – 10^{-4} с), средними ($\tau \approx 10^{-3}$ – 10^{-2} с) и большими ($\tau \approx 10^{-1}$ – 10^0 с) временами релаксации.

В процессе хранения литий-литиевых ячеек пик с самым маленьким временем релаксации ($\tau \approx 1.5 \times 10^{-5}$ – 1.9×10^{-5} с) изменяется слабо, пик со временем релаксации в диапазоне от 6.4×10^{-5} до 9.1×10^{-5} с уширяется, а с временем релаксации 2.2×10^{-4} с — исчезает.

Группу пиков с малыми временами релаксации можно отнести к слоям SEI, примыкающим к поверхности литиевого электрода. Пик с самым малым временем релаксации ($\tau = 1.5 \times 10^{-5}$ с), возможно, соответствует процессу переноса заряда между металлическим литием и граничащим с ним слоем SEI. Пики со средними временами релаксации, вероятно, относятся ко внутренним слоям SEI, а с временами релаксации порядка нескольких секунд и десятых долей секунд — к внешним слоям SEI, граничащим с сепаратором.

Наибольший вклад (>70%) в общее сопротивление SEI вносят элементы (RC-цепочки) с вре-

менами релаксации 10^{-5} – 10^{-4} с (табл. 2, рис. 5). Изменение сопротивления (как суммарного, так и каждого структурного элемента SEI) может быть вызвано тем, что в процессе хранения поверхностные пленки на литиевом электроде претерпевают изменения — происходят изменения их состава и свойств в результате химических и физико-химических процессов, приводящие в конечном итоге к изменению их проводимости.

Для оценки качества аппроксимации экспериментального импеданса с помощью ЭЭС, параметры которой были определены, используя НМНК, и с помощью ЭЭС, параметры которой были рассчитаны из функции DRT, были симулированы годографы импеданса.

Результаты моделирования годографов импеданса с помощью ЭЭС, параметры которых были вычислены из DRT-спектров, и с помощью ЭЭС, параметры которой были определены с помощью НМНК, представлены на рис. 6. Как видно из рисунка, полуокружность на годографе импеданса аппроксимируется примерно с одинаковой погрешностью в случаях, когда параметры ЭЭС были вычислены с помощью НМНК и из функции DRT путем интегрирования отдельных пиков. В случае, когда параметры ЭЭС были вычислены путем интегрирования пиков в пределах локальных минимумов, качество аппроксимации полуокружности на годографе импеданса хуже.

В линейной части годографа импеданса в низкочастотной области наблюдаются существенные различия в точности аппроксимации. При использовании ЭЭС, параметры которых были рассчитаны из функции DRT (независимо от способа

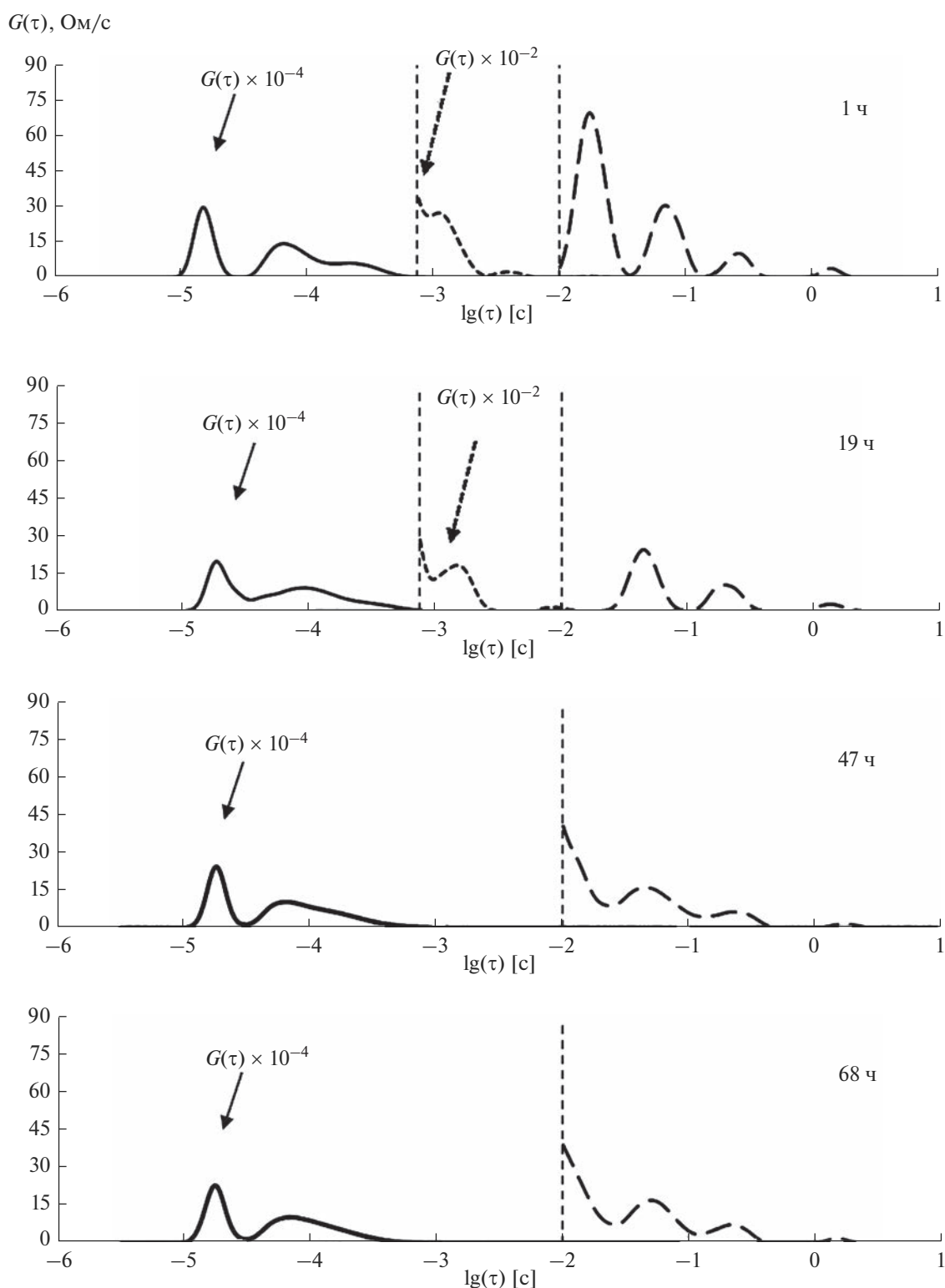


Рис. 4. Изменение функций DRT импеданса симметричной литий-литиевой ячейки (в различных масштабах) в процессе хранения при 30°C. Время хранения электрохимических ячеек указано на графиках.

вычисления параметров ЭЭС из DRT), экспериментальный и модельный годографы достаточно хорошо совпадают, в отличие от годографа, кото-

рый был рассчитан по схеме с параметрами, вычисленными с помощью НМНК. При использовании ЭЭС с другой топологией и подбором ее

Таблица 2. Сопротивления электролита и параметры компонентов SEI на литиевом электроде при различных временах хранения литий-литиевых ячеек (30°C), рассчитанные из функций DRT

Время хранения, ч												Отнесение пиков
1			19			47			68			
τ, с	R, Ом	C, Ф	τ, с	R, Ом	C, Ф	τ, с	R, Ом	C, Ф	τ, с	R, Ом	C, Ф	
Омическое сопротивление												
	1.7			1.7			1.7			1.7		
Параметры слоев SEI												Сопротивление переноса заряда Слой SEI, примыкающие к литиевому электроду
1.5 × 10 ⁻⁵	2.1	7.3 × 10 ⁻⁶	1.9 × 10 ⁻⁵	2.2	8.5 × 10 ⁻⁶	1.8 × 10 ⁻⁵	1.9	9.4 × 10 ⁻⁶	1.8 × 10 ⁻⁵	2.0	8.8 × 10 ⁻⁶	
6.4 × 10 ⁻⁵	12.2	5.3 × 10 ⁻⁶	9.1 × 10 ⁻⁵	21.9	4.1 × 10 ⁻⁶	6.5 × 10 ⁻⁵	23.1	2.8 × 10 ⁻⁶	7.0 × 10 ⁻⁵	22.2	3.2 × 10 ⁻⁶	
2.2 × 10 ⁻⁴	17.2	1.3 × 10 ⁻⁵										
1.1 × 10 ⁻³	2.2	5.1 × 10 ⁻⁴	1.5 × 10 ⁻³	1.9	7.9 × 10 ⁻⁴							
3.9 × 10 ⁻³	0.7	5.8 × 10 ⁻³	8.7 × 10 ⁻³	0.7	1.3 × 10 ⁻²	4.6 × 10 ⁻²	1.1	4.3 × 10 ⁻²	5.1 × 10 ⁻²	1.0	5.2 × 10 ⁻²	
1.7 × 10 ⁻²	0.8	2.1 × 10 ⁻²										
7.0 × 10 ⁻²	1.5	4.7 × 10 ⁻²										
	34.6			25.2			24.2			23.2		
0.26	1.5	0.17	0.19	1.4	0.14	0.22	1.4	0.16	0.21	1.3	0.16	
1.39	2.8	0.50	1.31	2.0	0.67	1.70	1.7	0.99	1.49	1.7	0.88	
	4.3			3.4			3.1			3.0		
	38.9			28.6			27.3			26.2		

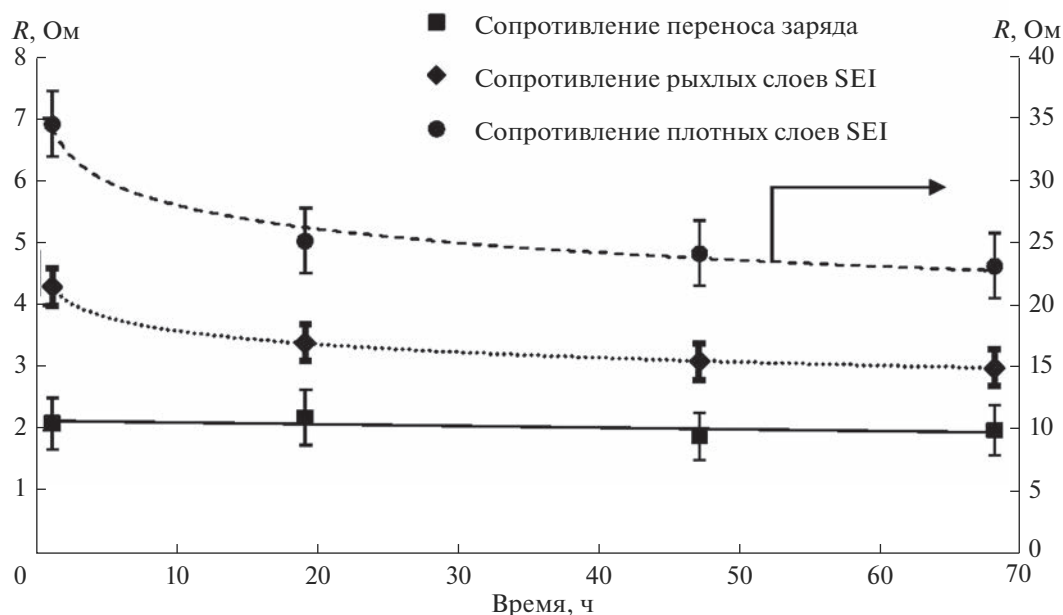


Рис. 5. Изменение сопротивлений компонентов SEI в процессе хранения литий-литиевых электрохимических ячеек при 30°C.

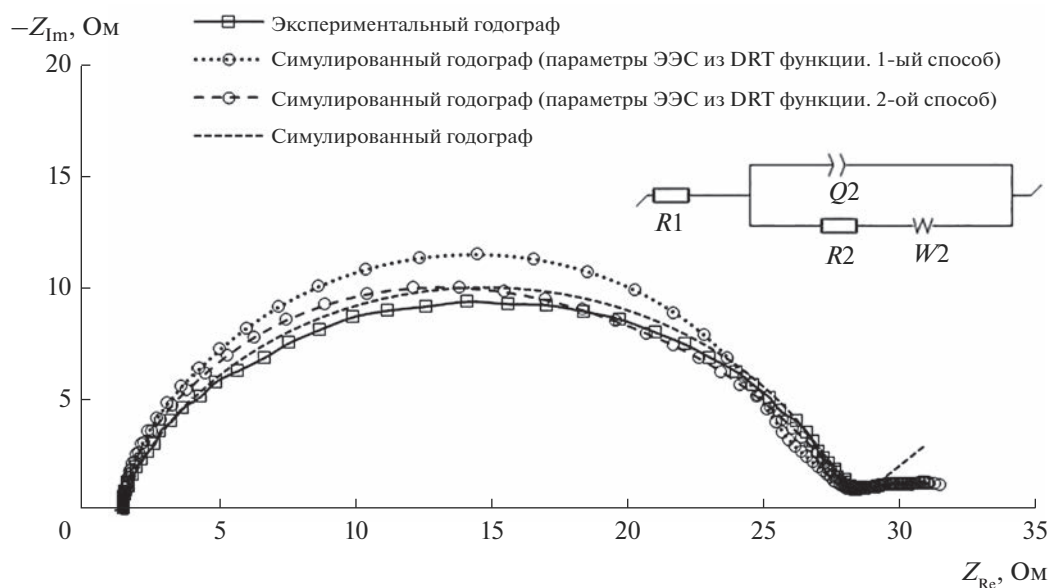


Рис. 6. Экспериментальный и симулированный годографы импеданса симметричной литий-литиевой ячейки. Температура равна 30°C.

параметров с помощью НМНК, например, с ЭЭС, содержащей 2 RC или 2 RQ цепочки, качество фитинга ухудшалось.

Влияние температуры на спектры электрохимического импеданса симметричных литий-литиевых ячеек

Для идентификации отдельных слоев SEI, проявляющихся в спектрах DRT, нами было изучено влияние температуры на спектры электро-

химического импеданса симметричных литий-литиевых ячеек.

Как видно из полученных годографов импедансов (рис. 7), с увеличением температуры происходит уменьшение диаметра полуокружности и уменьшение длины линейной части годографа импеданса. При увеличении температуры с 30 до 60°C омическое сопротивление (R_1) (табл. 3) уменьшается на ~30%, сопротивление SEI (R_2) – в 10 раз, а значение элемента Варбурга – в 5 раз. Экспоненциальный показатель и фактор пропор-

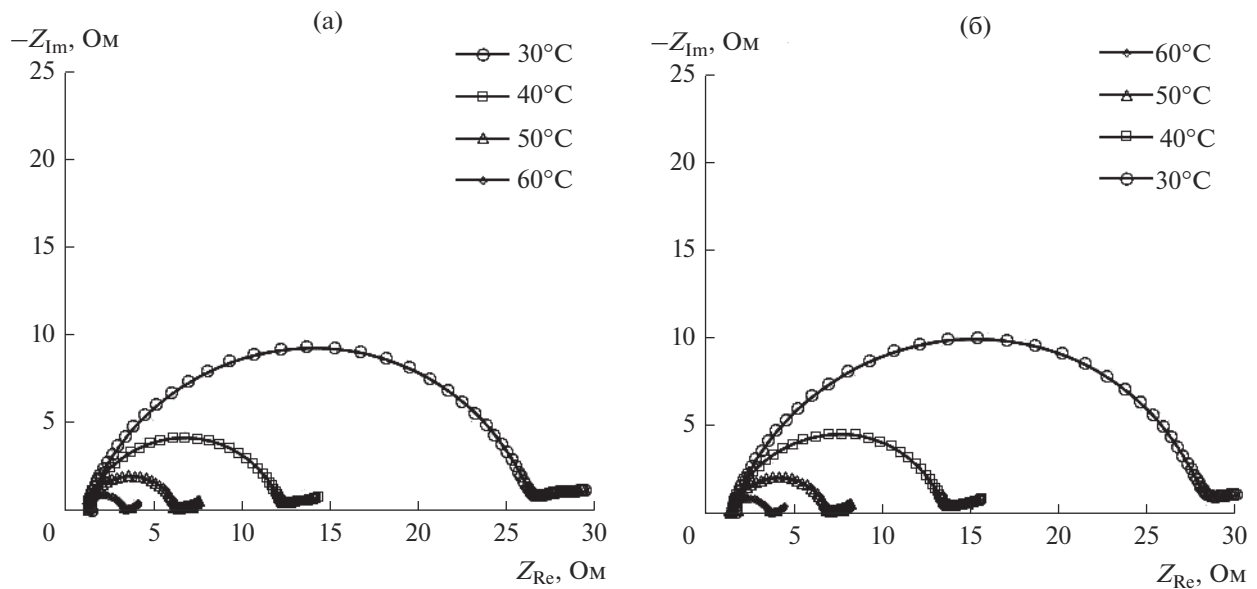


Рис. 7. Изменение годографов импеданса симметричной литий-литиевой ячейки в зависимости от температуры.

циональности элемента постоянной фазы изменяются незначительно.

По полученным при различных температурах спектрам электрохимического импеданса мы также построили функции DRT (рис. 8) и вычислили параметры пиков (табл. 4).

На функциях DRT-спектров электрохимического импеданса литий-литиевых ячеек с ростом температуры (рис. 8) наблюдается увеличение количества пиков и уменьшение их площадей. Пик с самым малым временем релаксации с повышением температуры практически не изменяется, что подтверждает гипотезу о соответствии данного пика процессу переноса электрона между металлическим литием и граничащим слоем SEI.

Увеличение количества пиков на функциях DRT и изменение их параметров, по всей видимости, связано с тем, что свойства отдельных слоев SEI с увеличением температуры изменяются в различной степени.

Как видно из рис. 9, практически все температурные зависимости сопротивлений компонентов электрохимической ячейки, за исключением температурной зависимости рыхлых слоев SEI, спрямляются в аррениусовских координатах. Значения энергий активации компонентов (слоев) SEI (табл. 5), вычисленные из параметров, полученных из функций DRT, и параметров ЭЭС, хорошо совпадают между собой и характерны для энергий активации твердых электролитов.

Таблица 3. Влияние температуры на параметры компонентов ЭЭС симметричных литий-литиевых ячеек

Параметр ЭЭС	Температура, °C						
	увеличение температуры				уменьшение температуры		
	30	40	50	60	50	40	30
$R1, \text{ Ом}$	1.5	1.4	1.3	1.2	1.2	1.3	1.5
$R2, \text{ Ом}$	25.0	11.2	5.3	2.4	5.7	12.3	27.0
$A, \times 10^{-6}, \Phi \text{ с}^{(n-1)}$	21.7	23.5	21.6	23.9	26.7	24.0	23.4
n	0.85	0.86	0.88	0.90	0.87	0.86	0.85
$W, \text{ Ом с}^{-1/2}$	2.2	1.4	0.9	0.6	0.9	1.4	2.3

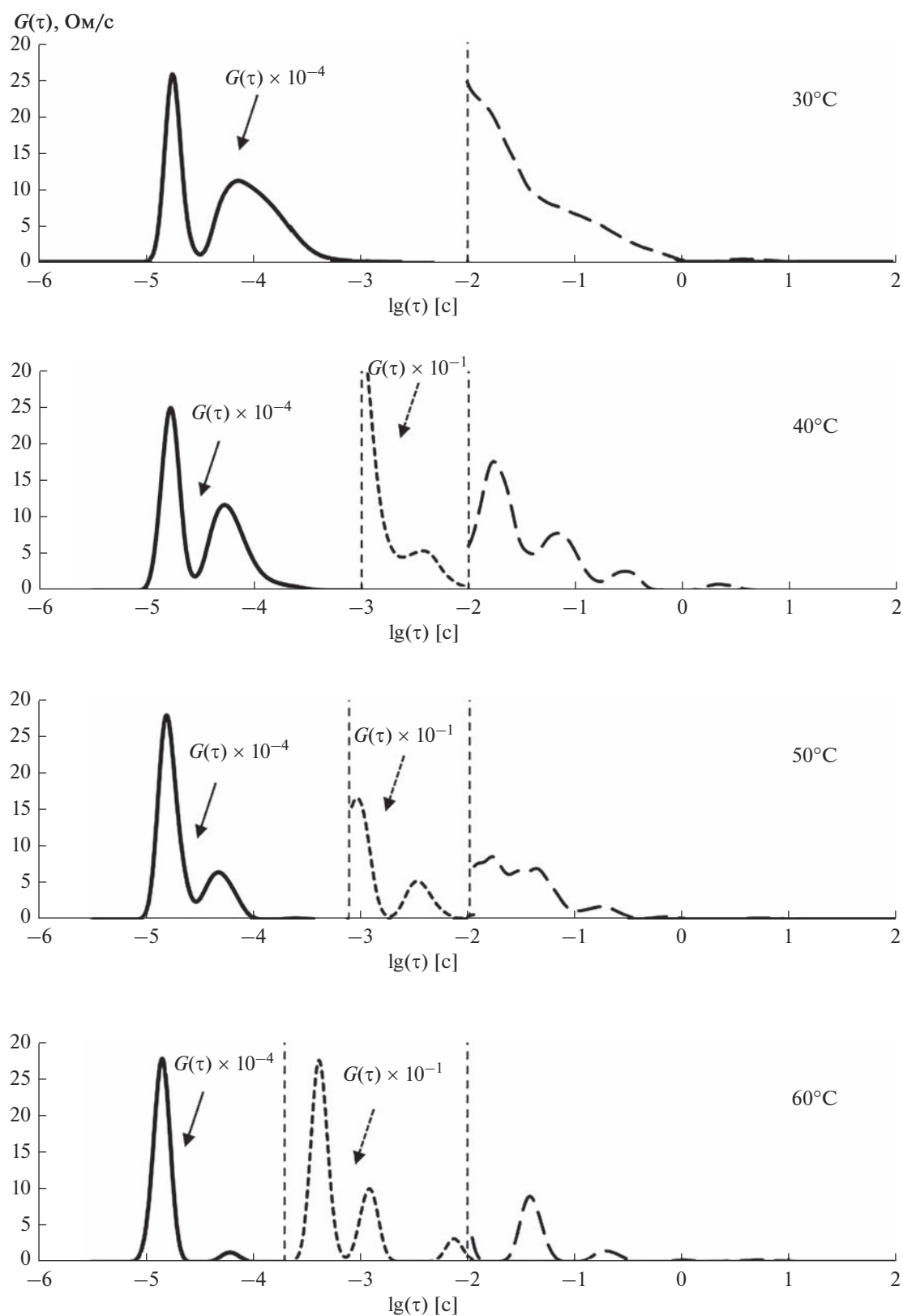


Рис. 8. Изменение функций DRT импеданса симметричной литий-литиевой ячейки в зависимости от температуры в различных масштабах. Температура указана на графиках.

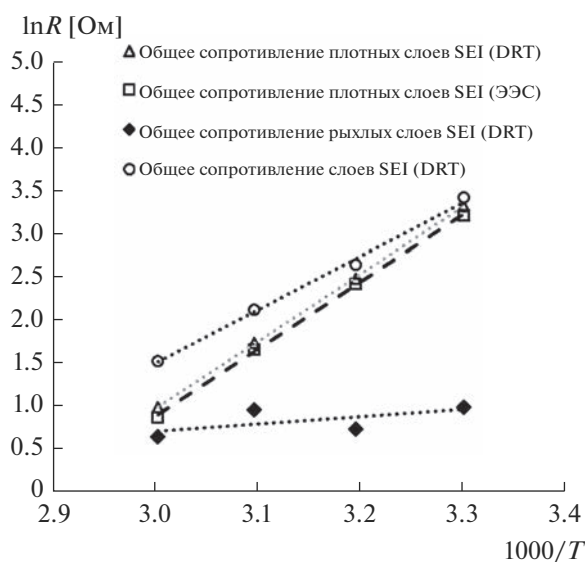


Рис. 9. Температурные зависимости сопротивлений компонентов пассивной пленки, вычисленные из функций DRT и ЭЭС, в координатах уравнения Арениуса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ спектров электрохимического импеданса симметричных литий-литиевых ячеек с помощью функции распределения времен релаксации. Показано, что функция DRT импеданса литий-литиевых ячеек имеет сложную форму. При хранении литий-литиевых ячеек при постоянной температуре количество пиков на функции DRT и их суммарная площадь уменьшается. С увеличением температуры форма функций DRT становится более сложной, количество

пиков увеличивается, но их суммарная площадь уменьшается.

Предположено, что сложная форма функции DRT обусловлена многослойным строением SEI, а уменьшение количества пиков и их суммарной площади при хранении литий-литиевых ячеек при постоянной температуре является следствием выравнивания физических параметров слоев пленки и уменьшения ее сопротивления. Увеличение количества пиков на кривых DRT и уменьшение их площади указывает на дифференциацию физических свойств слоев поверхностной пленки и уменьшение ее сопротивления с увеличением температуры.

В отличие от классического метода анализа импеданса литий-литиевых ячеек, основанного на его моделировании с помощью эквивалентных электрических схем и позволяющего оценивать физические свойства поверхностных пленок лишь в целом, использование функций DRT позволяет более подробно судить о строении поверхностных пленок и оценивать свойства их отдельных слоев.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 122031400252-2 “Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии” и по теме № 12111900148-3 “Экспериментальные и теоретические исследования энергоемких электродных и электролитных материалов для электрохимических накопителей энергии”.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Химия”.

Таблица 5. Энергии активации электропроводности электролита и компонентов поверхностной пленки на литиевом электроде

Компоненты электрохимической системы	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	Примечание	R
Общее сопротивление рыхлых слоев SEI	7.0	Сопротивление рассчитано из параметров спектра DRT	0.4096
Общее сопротивление плотных слоев SEI	64.9		0.9999
Общее сопротивление SEI	52.0		0.9965
Общее сопротивление плотных слоев SEI (R_2)	65.2	Сопротивление рассчитано из ЭЭС, представленной на рис. 1	0.9992

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с использованием животных и людей в качестве объектов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Остроушко, Ю.И., Бичухин, П.И., Алексеева, В.В. и др. *Литий, его химия и технология*, М.: Атомиздат, 1960. С. 81. [Ostroushko, Yu.I., Bichuhin, P.I., Alekseeva, V.V., and others, *Lithium, its chemistry and technology* (in Russian), Moscow: Atomizdat, 1960, 81 p.]
- Huston, R. and Butler, J.N., The Standard Potential of the Lithium Electrode in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem.*, 1968, vol. 72, no. 12, p. 4263.
- Aurbach, D., Daroux, M., McDougall, G., and Yeager, E.B., Spectroscopic studies of lithium in an ultrahigh vacuum system, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 358, p. 63.
- Zaban, A., Zinigrad, E., and Aurbach, D., Impedance Spectroscopy of Li Electrodes. 4. A General Simple Model of the Li-Solution Interphase in Polar Aprotic Systems, *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, p. 3089.
- Иванищев, А.В., Чуриков, А.В., Иванищева, И.А. Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 553.
- Чуриков, А.В., Придатко, К.И., Иванищев, А.В. Спектроскопия импеданса пленочных литий-оловянных электродов. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 594.
- Букун, Н.Г., Укше, А.Е. Импеданс твердоэлектродных систем (обзор). *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 13.
- Стойнов, З.Б., Графов, Б.М., Савова-Стойнова, Б., Елкин, В.В. *Электрохимический импеданс*, М.: Наука, 1991. 336 с. [Stojnov, Z.B., Grafov, B.M., Savova-Stojnova, B., and Elkin, V.V., *Electrochemical impedance* (in Russian), Moscow: Science, 1991, 336p.]
- Chen, X., Li, L., Liu, M., Huang, T., and Yu, A., Detection of lithium plating in lithium-ion batteries by distribution of relaxation times, *J. Power Sources*, 2021, vol. 496, 229867.
- Espinosa-Villatoro, E., Weker, J.N., Ko, J.S., and Quiroga-González, E., Tracking the evolution of processes occurring in silicon anodes in lithium ion batteries by 3D visualization of relaxation times, *J. Electroanal. Chem.*, 2021, vol. 892, 115309.
- Harms, N., Heins, T.P., and Schröder, U., Application of Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy to Lithium-Ion Cathodes and in situ Monitoring of the Charging Process, *Energy Technology*, 2016, vol. 4, p. 1514.
- Ivers-Tiffée, E. and Weber, A., Evaluation of electrochemical impedance spectra by the distribution of relaxation times, *J. Ceram. Soc. of Japan*, 2017, vol. 125 (4), p. 193.
- Осинкин, Д.А., Журавлев, В.Д. Никель-керамические электроды с повышенным содержанием никеля для электрохимических устройств на твердых электролитах. *Журн. прикл. химии*. 2020. Т. 93. № 2. С. 298.
- Dierickx, S., Mundloch, T., Weber, A., and Ivers-Tiffée, E., Advanced impedance model for double-layered solid oxide fuel cell cermet anodes, *J. Power Sources*, 2019, vol. 415, p. 69.
- Qu, H., Zhang, X., Ji, W., Zheng, D., Zhang, X., and Ji, W., Impedance investigation of the high temperature performance of the solid-electrolyte-interface of a wide temperature electrolyte, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2022, vol. 608, p. 3079.
- Гаврилюк, А.Л., Осинкин, Д.А., Бронин, Д.И. О применении метода регуляризации Тихонова для вычисления функции распределения времен релаксации в импедансной спектроскопии. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 651.
- Schichlein, H., Muller, A.C., Voigts, M., Krugel, A., and Ivers-Tiffée, E., Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells, *J. Appl. Electrochem.*, 2002, vol. 32, p. 875.
- Macutkevicius, J., Banys, J., and Matulis, A., Determination of the Distribution of the Relaxation Times from Dielectric Spectra, *Nonlinear Analysis: Modelling and Control*, 2004, vol. 9, p. 75.
- Fuoss, R.M. and Kirkwood, J.D., Electrical Properties of Solids. VIII. Dipole Moments in Polyvinyl Chloride-Diphenyl Systems, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, vol. 63, p. 385.
- Прилежаева, И.Н., Соловьев, Н.П., Храмушин, Н.И. Способ преобразования спектров импеданса для определения механизма электрохимической реакции. *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 1425.
- Shafiei Sabetac, P. and Sauer, D.U., Separation of predominant processes in electrochemical impedance spectra of lithium-ion batteries with nickel-manganese-cobalt cathodes, *J. Power Sources*, 2019, vol. 425, p. 121.
- Illig, J., Ender, M., Chrobak, T., Schmidt, J. P., Klotz, D., and Ivers-Tiffée, E., Separation of Charge Transfer and Contact Resistance in LiFePO₄-Cathodes by Impedance Modeling, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159(7), p. A952.
- Kube, A., Strunz, W., Wagner, N., and Friedrich, K.A., Evaluation of electrochemical impedance spectra of batteries (Li-air/Zn-air) for aqueous electrolytes, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 396, 139261.
- 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.
- Свид. 2022665869 РФ. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. "EChemLab, DRT Analyzer" / Д.В. Колосницын; правообладатель УФИЦ РАН (RU). Опубл. 23.08.2022, Реестр программ для ЭВМ. 1 с. [2022665869 RF. "EChemLab, DRT Analyzer" / D.V. Kolosnitsyn; UFRC RAS (RU). — published. 23.08.2022].