

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.

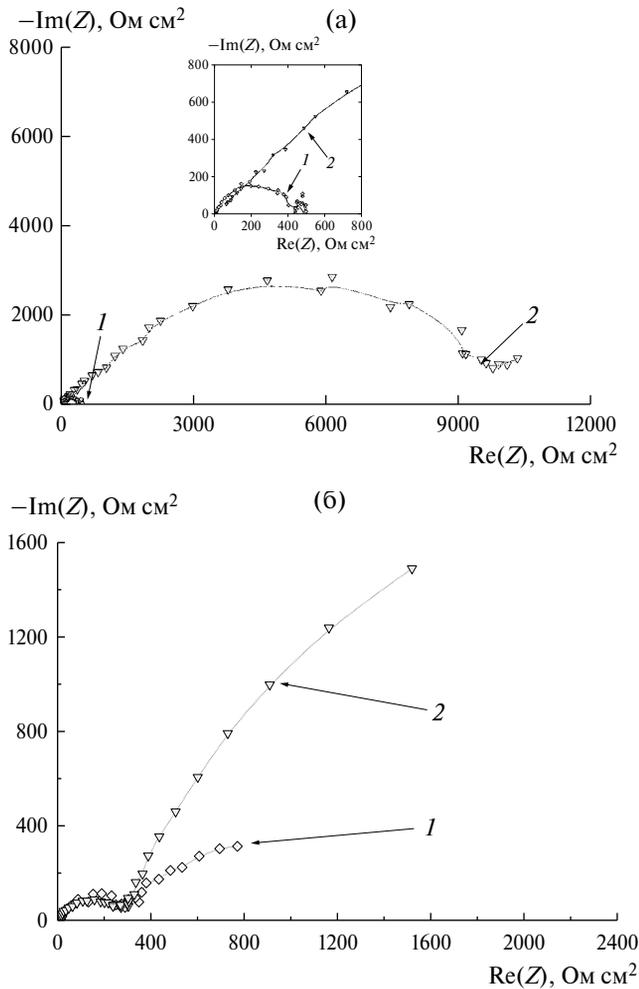
Гальваностатическое циклирование производилось в электролите с добавкой перфторированного декалина и в электролите без добавок с плотностью тока 0.1 мА/см<sup>2</sup>. Использовались такие же ячейки с медным электродом и литиевым противоэлектродом. Количество пропускаемого электричества было ограничено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

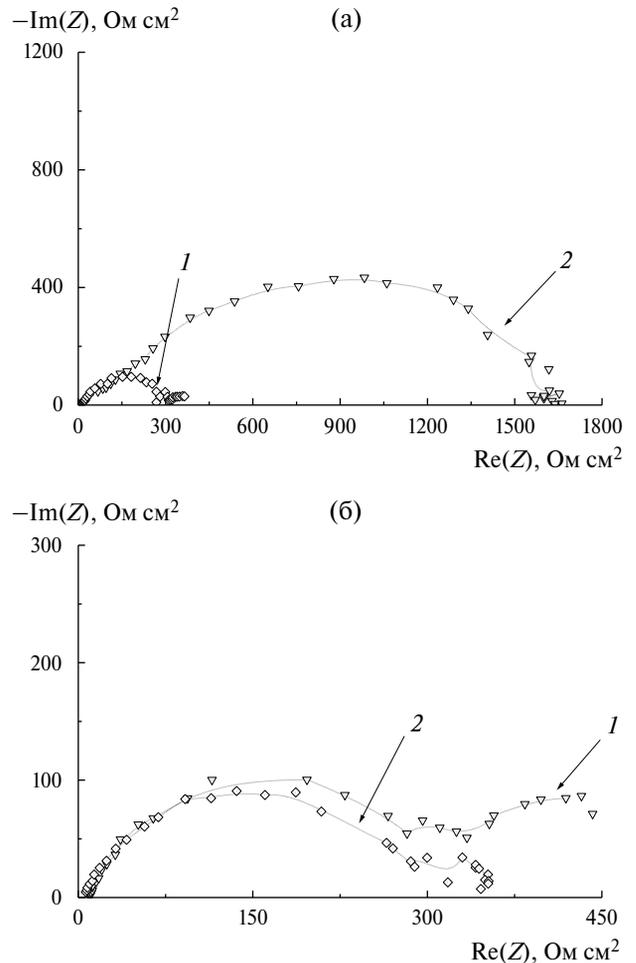
На рис. 1 приведены годографы импеданса, измеренные на электродах из меди и лития до осаждения металлического лития в присутствии двух добавок, перфторированного и нефторированного декалина. Годографы импеданса имеют характерный вид, описанный в наших предыдущих статьях [1, 2]. Для лития они имеют вид 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.

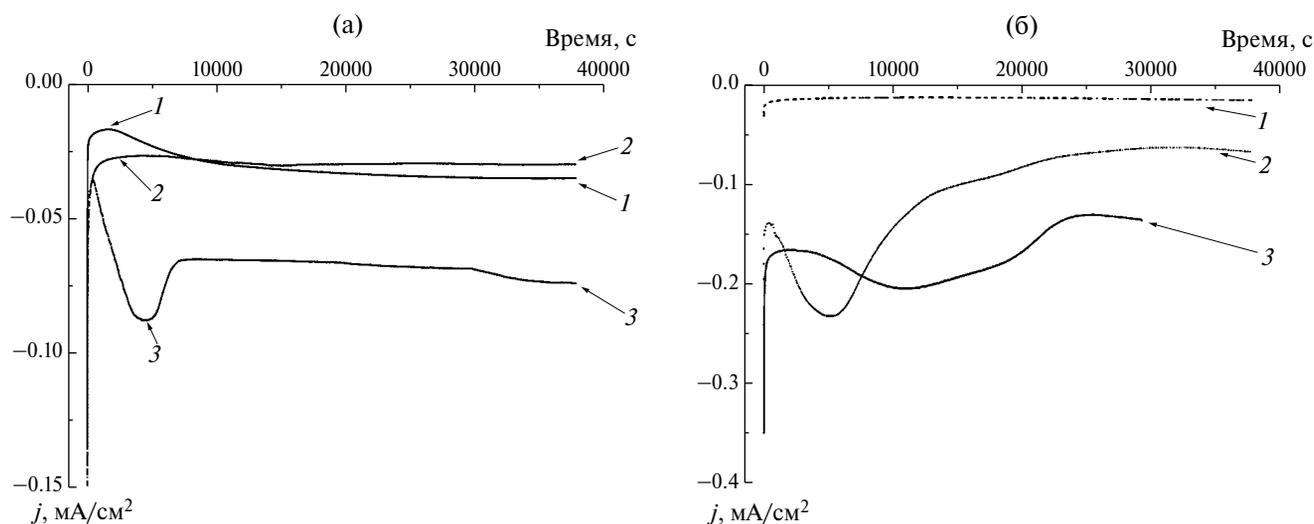
3. Рост тока (по абсолютной величине), связанный с увеличением числа зародышей и увеличением потока диффузии к ним. Поля диффузии отдельных зародышей на этом этапе не перекрываются. Диффузия и рост зародышей происходят также внутри слоя SEI.

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.

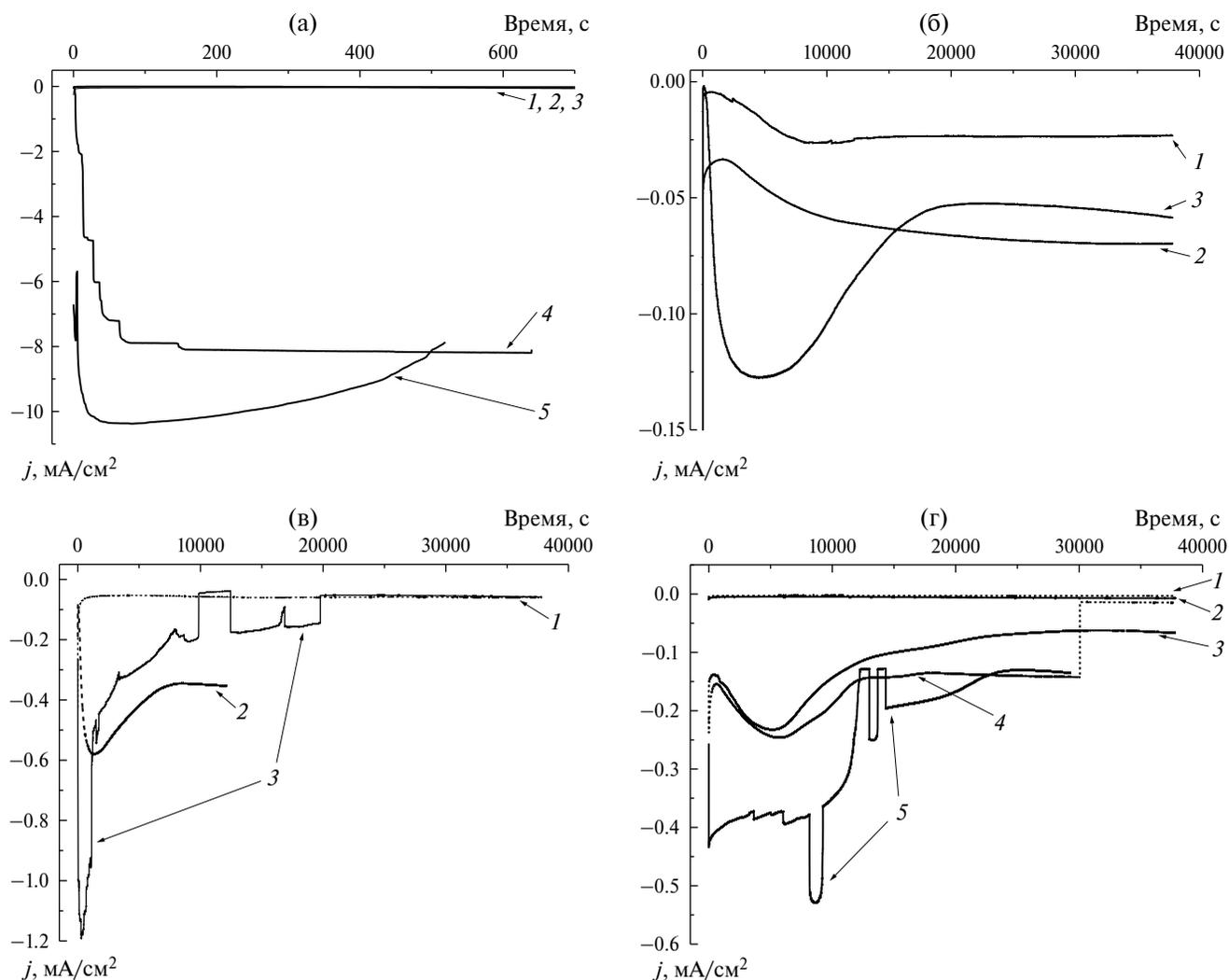
#### *Влияние электродного потенциала*

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.

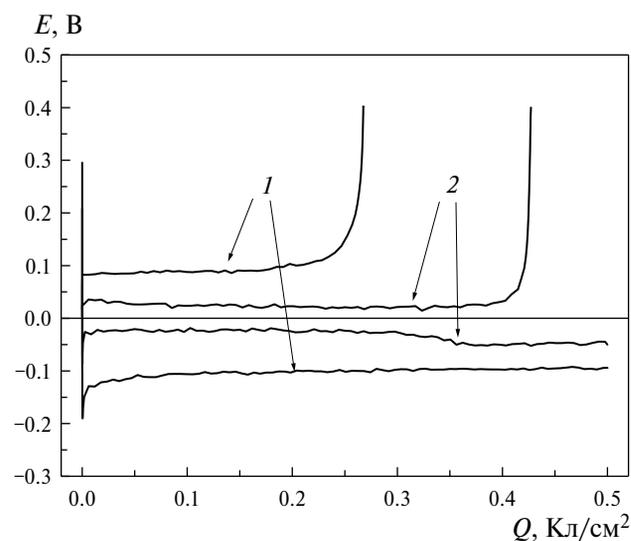
Таким образом, полученные нами зависимости транзистов тока электроосаждения лития от электродного потенциала хорошо согласуются с другими данными. Необходимо подчеркнуть, что важно обеспечить подавление дендритообразования как на медном, так и на литиевом электродах, потому что это явление может возникать как на литиевом осадке, так и на медных токо-съемниках, 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.