

УДК 541.135.5

ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ РАСТВОРЕНИЯ АНОДА ЛИТИЙ-ТИОНИЛХЛОРИДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ЧАСТОТ

А. В. Дрибинский, В. П. Луковцев[✉], Н. В. Луковцева, В. А. Семенова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН»
119071, Россия, Москва, Ленинский просп., 31

[✉] E-mail: el-02@mail.ru

Поступила в редакцию 11.04.2018 г.

Методом импедансной спектроскопии проведено исследование начальных стадий растворения литиевого анода элементов LS-33600 (фирма SAFT) при частотах выше 35 Гц. Показано, что полученные результаты описываются в рамках механизма растворения металлов, покрытых пассивной плёнкой, включающего стадии расклинивания и пробоя плёнки.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, первичные источники тока, литиевые аноды, пассивная плёнка.

INVESTIGATION OF THE INITIAL STAGES OF ANODE DISSOLUTION AT HIGH-FREQUENCIES IN LITHIUM TIONYL CHLORIDE CELLS

Aleksandr V. Dribinskii, <https://orcid.org/0000-0002-4466-9377>, el-02@mail.ru

Vyacheslav P. Lukovtsev[✉], <https://orcid.org/0000-0001-8097-7230>, el-02@mail.ru

Nina V. Lukovtseva, <https://orcid.org/0000-0003-4665-9292>, el-02@mail.ru

Valentina A. Semenova, <https://orcid.org/0000-0002-9975-8035>, valentann@yandex.ru

A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31, Leninsky Prosp., Moscow, 119071, Russia

Received 11 April 2018

Impedance spectroscopy was used to study the initial stages of lithium anode dissolution in SAFT LS-33600 cells at frequencies more than 35 Hz. It was found that experimental results can be described by the dissolution of metals covered by a passive film, including the stages of film dilatation and breakdown of the film.

Key words: impedance spectroscopy, primary cells, lithium anodes, passive film.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-3-122-127>

ВВЕДЕНИЕ

Развитие электронной техники привело к росту потребности в автономных источниках питания, среди которых значительную роль играют первичные литиевые химические источники тока (ЛХИТ). Этим они обязаны ряду уникальных свойств, таких как высокая удельная энергия, высокое напряжение разомкнутой цепи, стабильное напряжение при разряде, широкий интервал рабочих температур, низкая скорость саморазряда. Последняя особенность ЛХИТ

в значительной степени определяется наличием на поверхности металлического лития компактной пассивной плёнки хлорида лития, которая препятствует протеканию анодной электрохимической реакции растворения лития в процессе хранения источника тока. Однако её наличие приводит к такому нежелательному эффекту, как «провал напряжения» при начале эксплуатации элемента. После этого напряжение на ЛХИТ возрастает до стационарного значения, зависящего от величины сопротивления нагрузки.

Подобный эффект наблюдается и в других химических источниках тока, например, Mg/MnO₂ [1]. Схожесть этих источников и ЛХИТ заключается в том, что их металлические аноды покрыты пассивной плёнкой, оказывающей влияние на характер протекания электрохимических анодных реакций. Поскольку особенности электрохимических процессов, протекающих на аноде, проявляются в начале эксплуатации источников тока, целью настоящей работы являются исследования начальных стадий разряда ЛХИТ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследований применяли метод импедансной спектроскопии в области высоких частот (от 35 Гц и выше). Такой диапазон частот даёт достаточно полную информацию об анодном электрохимическом процессе, который в первую очередь характеризуется фарадеевской реакцией растворения лития.

В качестве объектов исследования использовали первичные литий-тионилхлоридные элементы LS-33600 (фирма SAFT, Франция), номинальная ёмкость которых составляла 17 А·ч [2]. Изменение текущего состояния ЛХИТ проводили в гальваностатическом режиме током 5 мА. Аппаратура и программное обеспечение были аналогичны использовавшимся ранее при снятии импедансных характеристик источников тока [3]. По этой же методике проводили контрольные измерения электрохимического импеданса на медных дисковых электродах с площадью поверхности 3.6 · 10⁻² см² и 7.2 · 10⁻² см² в водном растворе электролита, содержащего: CuSO₄·5H₂O – 2 г/л; H₂SO₄ – 0.35 г/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основной токообразующей реакцией в литиевых тионилхлоридных элементах является реакция:



Используемый в элементах электролит (тионилхлорид – SOCl₂) термодинамически неустойчив и при контакте с металлическим литием распадается с образованием нескольких плохо растворимых продуктов. Продукты распада тионилхлорида взаимодействуют с литиевым анодом, образуя на поверхности последнего плёнку хлорида лития, толщина которой зависит от времени и температуры хранения элементов [4].

На рис. 1 приведены годографы ЛХИТ (Найквист-диаграммы), полученные при частотах выше 35 Гц после начальных стадий разряда.

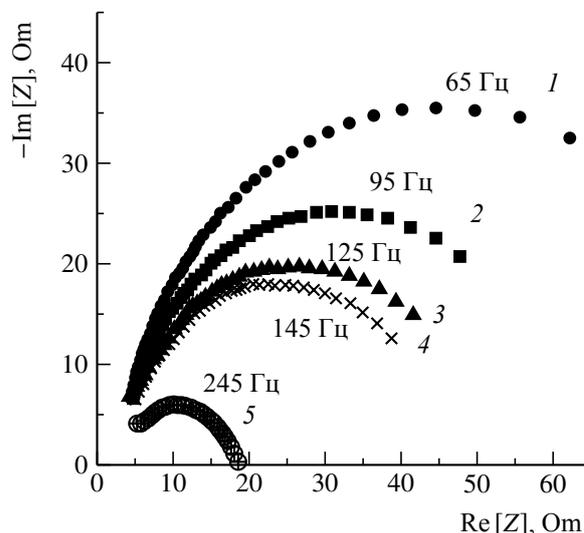


Рис. 1. Годографы импеданса источника тока LS-33600, полученные для различных степеней разряженности (% к номинальной ёмкости): 1 – 0, 2 – $8.2 \cdot 10^{-5}$, 3 – $1.6 \cdot 10^{-4}$, 4 – $2.4 \cdot 10^{-4}$, 5 – $8.3 \cdot 10^{-3}$ (указаны значения частот в экстремумах годографов)

Fig. 1. Impedance spectra of LS-33600 current source for the following discharge depths (in % to the nominal capacity): 0 (1), $8.2 \cdot 10^{-5}$ (2), $1.6 \cdot 10^{-4}$ (3), 2.4×10^{-4} (4), $8.3 \cdot 10^{-3}$ (5) (frequency values are shown in extremes of the impedance spectra)

Следует отметить, что на начальных стадиях разряда эти годографы можно с высокой степенью приближения отнести к аноду, поскольку вклад в общий импеданс пористого катода, обладающего большей дифференциальной ёмкостью и низким омическим сопротивлением межфазной границы, невелик и его импедансом можно пренебречь. Годографы имеют характерную для

элементов этого типа форму и в принципе могут быть описаны эквивалентной схемой, изображённой на рис. 2, состоящей из R_{Φ} – C контура с последовательно соединённым сопротивлением R_{Σ} .

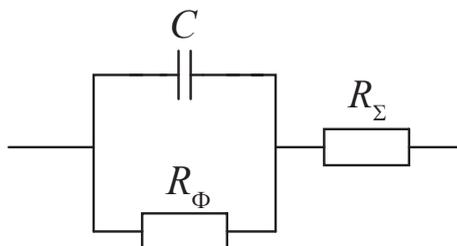


Рис. 2. Эквивалентная схема для ХИТ, годограф импеданса которого имеет форму полуокружности: R_{Φ} – сопротивление электрохимической реакции, C – ёмкость двойного слоя, R_{Σ} – сумма сопротивлений электролита и сопротивления пассивной плёнки, сформированной на аноде

Fig. 2. Equivalent circuit for an current source whose impedance spectrum is a semicircle in shape: R_{Φ} – resistance of electrochemical reaction, C – capacity of the double layer, R_{Σ} – sum of the resistance of the electrolyte and the resistance of the passive seal formed on the anode

Из рис. 1 видно, что годографы исследованных ЛХИТ весьма чувствительны к начальным стадиям разряда. Так, при увеличении степени разряженности от 0 до $8.3 \cdot 10^{-3}\%$ значения сопротивления электрохимической реакции и соответствующие значения реактивного сопротивления в экстремальных точках годографа уменьшаются. При этом наблюдается рост частоты в экстремальных точках годографов, который приводит к практически неизменным значениям ёмкости электрода.

Одним из возможных объяснений снижения сопротивления электрохимической реакции при росте степени разряженности является увеличение активной поверхности анода [5]. В рамках включённой выше в рассмотрение эквивалентной схемы (см. рис. 2) одновременно должно наблюдаться увеличение ёмкости двойного слоя литиевого анода и постоянство частоты в экстремальных точках годографов. В случае ЛХИТ указанные закономерности не соблюдаются. Так, при увеличении степени разряженности наблюдается рост частоты в экстремальных

точках годографов и неизменность значений ёмкости на аноде.

С целью подтверждения того, что используемая нами методика проведения экспериментов, аппаратура и расчёт импеданса дают результаты, согласующиеся с теорией, были проведены контрольные импедансные измерения при растворении медных электродов с различной поверхностью – $3.6 \cdot 10^{-2}$ и $7.2 \cdot 10^{-2}$ см². Полученные годографы электрохимического импеданса имели форму полуокружностей, диаметр которых изменялся в 2 раза обратно пропорционально площади поверхности электродов. Интересующая нас частота в экстремальных точках годографов для обеих указанных выше площадей электродов была практически неизменной, что полностью соответствует представленной на рис. 2 эквивалентной схеме.

Из приведённых выше экспериментальных данных следует вывод, что наблюдаемое снижение сопротивления электрохимической реакции растворения литиевого анода ЛХИТ при начальных стадиях разряда практически не связано с увеличением поверхности электрода. Предполагаем, что здесь необходимо учитывать влияние процесса изменения структуры пассивной плёнки, покрывающей анод, на протекание электрохимической анодной реакции. Из анализа различных литературных источников следует, что для объяснения наблюдаемой зависимости можно использовать описанный в работе [6] механизм растворения металлического анода.

Стадии изменения структуры пассивной плёнки, покрывающей литиевый анод, при разряде ЛХИТ представлены на рис. 3.

Рис. 3, а соответствует начальному состоянию пассивной поликристаллической плёнки, образованной на поверхности литиевого анода ЛХИТ. В этом случае сопротивление электрохимической реакции велико, так как анодное растворение лития может протекать только под ограниченным числом дефектов пассивной плёнки, через

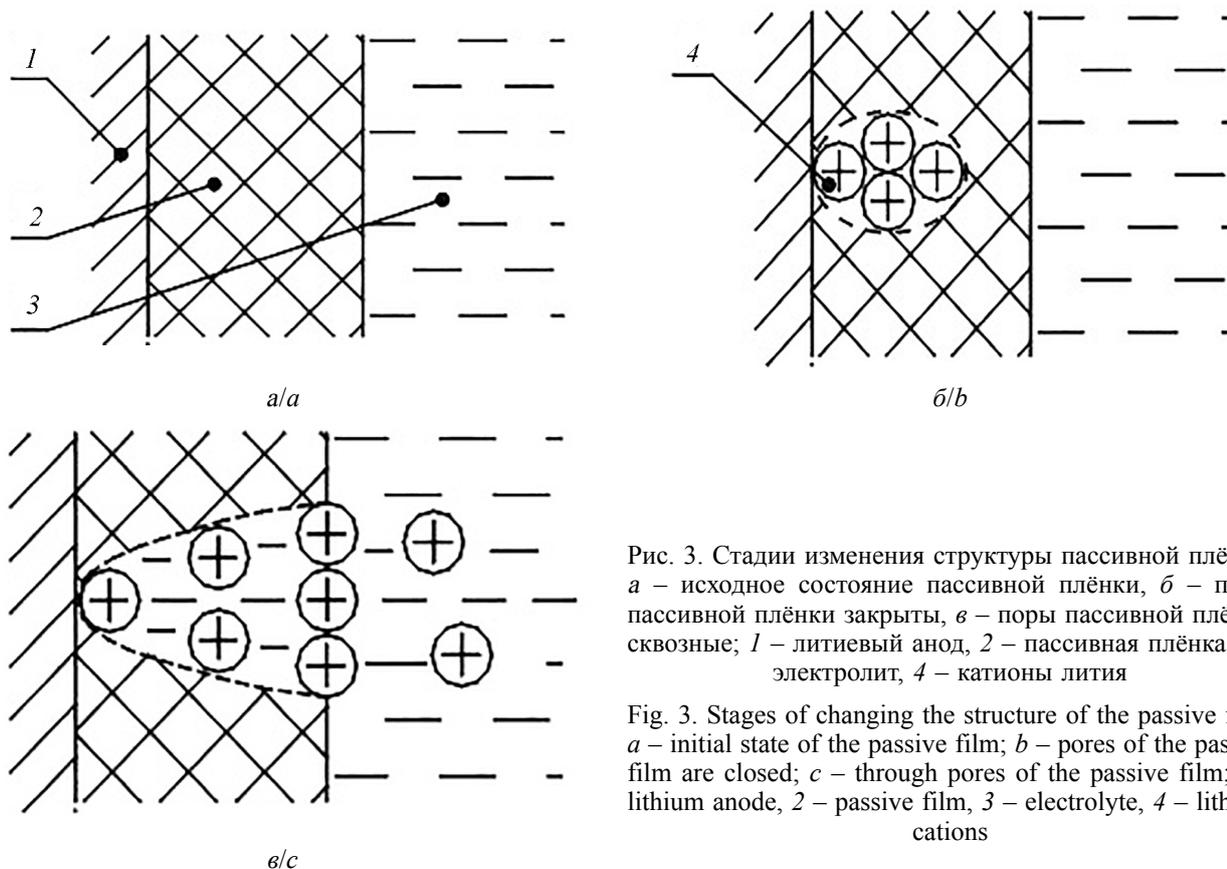


Рис. 3. Стадии изменения структуры пассивной плёнки: *a* – исходное состояние пассивной плёнки, *б* – поры пассивной плёнки закрыты, *в* – поры пассивной плёнки сквозные; 1 – литиевый анод, 2 – пассивная плёнка, 3 – электролит, 4 – катионы лития

Fig. 3. Stages of changing the structure of the passive film: *a* – initial state of the passive film; *b* – pores of the passive film are closed; *c* – through pores of the passive film; 1 – lithium anode, 2 – passive film, 3 – electrolyte, 4 – lithium cations

которые электролит проникает к поверхности металла. При дальнейшем растворении анода образовавшиеся ионы лития вызывают возникновение растягивающих напряжений в плёнке, которые расклинивают кристаллы LiCl. В результате образуются поры, растущие в направлении к электролиту (рис. 3, б). Финальной стадией процесса растворения анода ЛХИТ является пробой пассивной плёнки с образованием сквозных пор (рис. 3, в). Очевидно, что чем больше толщина пассивной плёнки на поверхности анода, тем больше времени необходимо затратить на образование сквозных пор.

Указанное изменение структуры пассивной плёнки, покрывающей поверхность анода на начальных стадиях растворения лития, позволяет предложить эквивалентную схему анода ЛХИТ, изображённую на рис. 4.

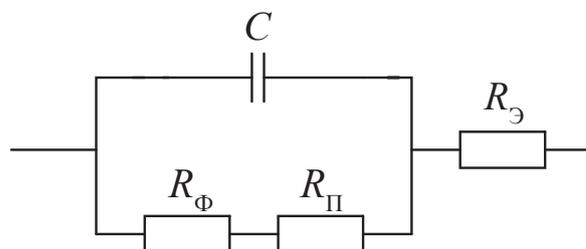


Рис. 4. Эквивалентная схема для анода ЛХИТ

Fig. 4. Equivalent circuit for the anode of lithium chemical current source

Такая эквивалентная схема описывает совокупность результатов импедансной спектроскопии ЛХИТ, приведённых на рис. 1.

Активное сопротивление $R_Э$ отражает сопротивление электролита. Оно практически неизменно на измеренных начальных стадиях разряда ЛХИТ и составляет примерно 5 Ом. Контур в предложенной эквивалентной схеме содержит ёмкость электрода C , которая, как показывают эксперименты, также имеет практически неизменные зна-

чения в проведённых измерениях. В состав контура, помимо сопротивления фарадеевской реакции R_{Φ} , протекающей на металлическом литиевом аноде, входит сопротивление пассивной плёнки R_{Π} .

Эквивалентная схема, приведённая на рис. 4, позволяет объяснить изменение сопротивления электрохимического процесса, протекающего на литиевом аноде, уменьшение которого составляет около порядка при степенях разряженности ЛХИТ от 0 до $10^{-2}\%$.

В соответствии с этой эквивалентной схемой (рис. 4) оценка электрохимического импеданса ЛХИТ проводится исходя из выражения

$$Z = \frac{R_{\Phi} + R_{\Pi}}{1 + [2\pi f C (R_{\Phi} + R_{\Pi})]^2} - j \frac{2\pi f C (R_{\Phi} R_{\Pi})^2}{1 + [2\pi f C (R_{\Phi} R_{\Pi})]^2} + R_{\Sigma}, \quad (2)$$

где f – частота, $j = \sqrt{-1}$ – мнимая единица.

Согласно этому выражению высокочастотный предел импеданса определяет значение R_{Σ} , а низкочастотный – суммарное сопротивление

$$R_{\Phi} + R_{\Pi} + R_{\Sigma}.$$

На рис. 5 приведены экспериментально полученные годографы импеданса ЛХИТ и годографы импеданса, построенные исходя из выражения (2), для различных степеней разряженности ЛХИТ. Высокочастотный предел принят равным 5 Ом, радиус окружности взят исходя из значения активной составляющей импеданса в экстремальной точке экспериментально полученных годографов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-09375).

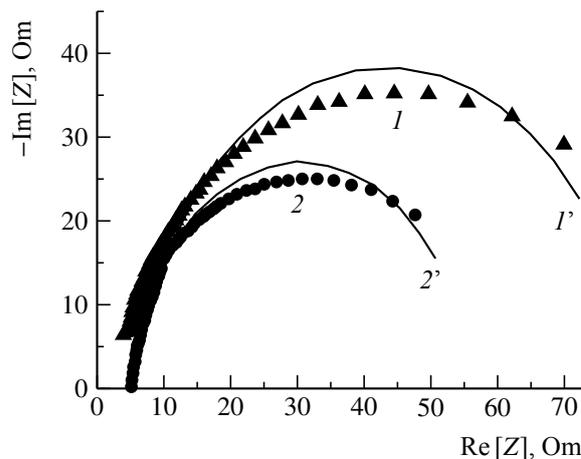


Рис. 5. Годографы импеданса источников тока LS-33600, полученные экспериментально (1, 2) и построенные по выражению (2) (1', 2'), для различных степеней разряженности (% к номинальной ёмкости): 1, 1' – 0; 2, 2' – $8.2 \cdot 10^{-3}$

Fig. 5. Experimental (1, 2) and theoretical (1', 2') impedance spectra of LS-33600 current source for the following discharge depths (int % to the nominal capacity): 1 and 1' – 0; 2 and 2' – $8.2 \cdot 10^{-3}$. The theoretical spectra were calculated using equation (2)

Сравнение годографов 1, 1' и 2, 2' показывает их незначительное отличие друг от друга, что подтверждает корректность предложенной эквивалентной схемы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование начальных стадий разряда литий-тионилхлоридных элементов LS-33600 (фирма SAFT) в области частот от 35 Гц и выше. Экспериментально показана возможность описания процесса разряда элементов с помощью механизма, включающего в себя процессы растворения металла, расклинивания пассивной плёнки и её пробоя. Предложена эквивалентная схема, учитывающая наличие пассивной плёнки на поверхности литиевого анода.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-29-09375).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Minichandraiah N. Electrochemical impedance studies of a decade-aged magnesium / manganese dioxide primary cell // *J. Appl. Electrochem.* 1999. Vol. 10. P. 463–471.
2. Saft Batteries. URL: <http://https://www.saftbatteries.com/products-solutions/products/lsh? page=1> (дата обращения: 10.03.2018).
3. Петренко Е. М., Дрибинский А. В., Луковцев В. П., Ключев А. Л. Оценка состояния литиевых химических источников тока методом импедансной спектроскопии // *Электрохим. энергетика.* 2010. Т. 10, № 3. С. 128–132.
4. Dey A. N. S.E.N. studies of the Li-film growth and the voltage-delay phenomenon associated with the lithium-thionyl chloride inorganic electrolyte system // *Electrochim. Acta.* 1976. Vol. 21, № 5. P. 377–382.
5. Дрибинский А. В., Луковцев В. П., Петренко Е. М. Электрохимический импеданс литий-тионилхлоридных источников тока в высокочастотной области спектра // *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук.* 2015. Т. 82, № 11. С. 17–18.
6. Ratna Kumar B. V., Sathyanarayana S. The delayed action of magnesium anodes in primary batteries. Part I. Experimental studies // *J. Power Sources.* 1983. Vol. 10. P. 219–241.

REFERENCES

1. Minichandraiah N. Electrochemical impedance studies of a decade-aged magnesium / manganese dioxide primary cell. *J. Appl. Electrochem.*, 1999, vol. 10, pp. 463–471.
2. Saft Batteries. Available at : <http://https://www.saftbatteries.com/products-solutions/products/lsh? page=1> (accessed 10 March 2018).
3. Petrenko E. M., Dribinskii A. V., Lukovtsev V. P., Klyuev A. L. Otsenka sostoyaniya litievyykh khimicheskikh istochnikov toka metodom impedansnoy spektroskopii [Evaluation of the state of lithium chemical sources of current using the method of impedance spectroscopy]. *Elektrokhimicheskaya energetika [Electrochemical Energetics]*, 2010, vol. 10, no. 3, pp. 128–132 (in Russian).
4. Dey A. N. S.E.N. studies of the Li-film growth and the voltage- delay phenomenon associated with the lithium-thionyl chloride inorganic electrolyte system. *Electrochim. Acta*, 1976, vol. 21, № 5, pp. 377–382.
5. Dribinskii A. V., Lukovtsev V. P., Petrenko E. M. Elektrokhimicheskii impedans litii-tionilkhloridnykh istochnikov toka v vysokochastotnoi oblasti spektra [Electrochemical impedance of lithium-thionyl chloride current sources in the high-frequency range]. *Aktual'nye problemy gumanitarnykh i estestvennykh nauk [Actual Problems of the Humanities and Natural Sciences]*, 2015, vol. 82, no. 11, pp. 17–18 (in Russian).
6. Ratna Kumar B. V., Sathyanarayana S. The delayed action of magnesium anodes in primary batteries. Part I. Experimental studies. *J. Power Sources*, 1983, vol. 10, pp. 219–241.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Дрибинский Александр Вениаминович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», Москва. Служебный телефон: 8(495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

Луковцев Вячеслав Павлович – кандидат технических наук, зав. лабораторией «Электроанализ и электрохимические сорбционные процессы», Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», Москва. Служебный телефон: 8(495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

Луковцева Нина Владимировна – научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», Москва. Служебный телефон: 8(495) 955-47-18, e-mail: el-02@mail.ru

Семенова Валентина Анатольевна – научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН», Москва. Служебный телефон: 8(495) 955-47-18, e-mail: valentann@yandex.ru

Библиографическое описание статьи

Дрибинский А. В., Луковцев В. П., Луковцева Н. В., Семенова В. А. Исследование начальных стадий растворения анода литий-тионилхлоридных источников тока в области высоких частот // *Электрохимическая энергетика.* 2018. Т. 18, № 3. С. 122–127. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-3-122-127>

For citation

Dribinskii A. V., Lukovtsev V. P., Lukovtseva N. V., Semenova V. A. Investigation of the Initial Stages of Anode Dissolution at High-frequencies in Lithium thionyl Chloride Cells. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 3, pp. 122–127 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-3-122-127>