

Санкт-Петербургский государственный университет

МУХТУДИНОВА Алина Ибрагимовна

Выпускная квалификационная работа

Влияние состава электродов для литий-ионных аккумуляторов на функциональные электрохимические характеристики в области низких температур

Уровень образования: бакалавриат

Направление: *04.03.01 «Химия»*

Основная образовательная программа: *СВ.5014.2016 «Химия»*

Профиль: Физико-химический

Научный руководитель: доцент
кафедры электрохимии Института
химии СПбГУ, к.х.н. Елисеева
Светлана Николаевна

Рецензент: старший научный
сотрудник Физико-технического
института им. А. Ф. Иоффе РАН,
к.х.н. Румянцев Александр
Михайлович

Санкт-Петербург
2020

Оглавление

Введение	3
1. Литературный обзор	4
1.1. Устройство литий-ионных аккумуляторов	4
1.2. Влияние типа электролита на электрохимические свойства материалов для ЛИА	4
1.3. Электрохимические свойства катодных и анодных материалов на примере литий-марганцевой шпинели и титаната лития.....	7
1.4. Пути повышения электрохимических свойств электродных материалов для ЛИА в диапазоне температур от –30 до +25 °С.....	9
1.5. Влияние связующего на функциональные свойства электродных материалов в отрицательном диапазоне температур	16
1.6. Гальваностатический заряд/разряд как метод исследования свойств электродных материалов для ЛИА.....	19
1.7. Постановка цели и задач работы	20
2. Экспериментальная часть	22
3. Обсуждение результатов	24
3.1. Функциональные свойства LMO-электродов с двумя различными связующими	24
3.2. Функциональные свойства LTO-электродов с двумя различными связующими	26
Итоги работы	29
Список цитированной литературы	30

Введение

В настоящее время растет спрос на более мощные и долговечные источники тока с целью бесперебойного питания различных устройств. Одними из наиболее широко распространенных источников в настоящее время являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) из-за их высокой емкости и длительного срока службы вследствие низкого саморазряда. Существуют области применения устройств, в которых возникает необходимость работы аккумуляторов при температурах ниже 0°C . В частности, аккумуляторы для военной техники и космической аппаратуры рассчитаны на работу от -40°C до 60°C . Мобильные устройства с ЛИА невозможно полноценно эксплуатировать при низкой температуре окружающей среды в условиях северных широт, поскольку аккумуляторы начинают быстро разряжаться и перестают работать. Таким образом, улучшение характеристик ЛИА при низкой температуре (ниже 0°C и до -30°C) является одним из важных направлений.

Целью данной выпускной квалификационной работы является тестирование электрохимических свойств электродных материалов для ЛИА: а) катодного на основе LiMn_2O_4 (LMO) и б) анодного на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) в области температур от комнатной до -30°C в зависимости от типа связующего (поливинилиденфторид и комбинированный поли-3,4-этилендиокситиофен:полистиролсульфонат в смеси с карбоксиметилцеллюлозой) в низкотемпературном коммерческом электролите.

1. Литературный обзор

1.1. Устройство литий-ионных аккумуляторов

Литий-ионные аккумуляторы состоят из двух электродов (катода на алюминиевой фольге и анода на медной фольге), разделённых пористым сепаратором, который пропитан электролитом (рис. 1). Каждая из составляющих ЛИА может оказывать влияние на их электрохимические характеристики, как при комнатной так и при температурах ниже 0°C и до -30°C .

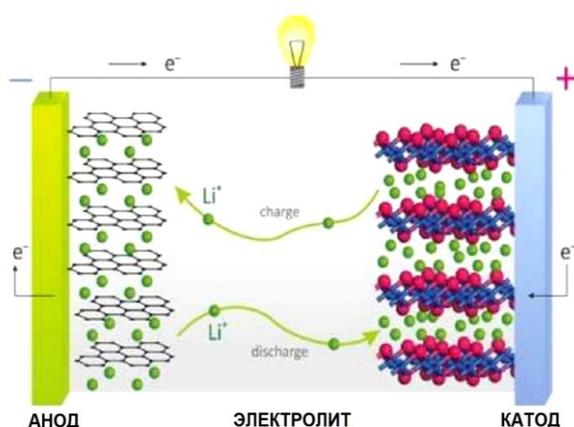


Рис. 1. Принцип работы ЛИА.

1.2. Влияние типа электролита на электрохимические свойства материалов для ЛИА

Значительное влияние на электрохимические свойства материалов оказывает электролит при сборке ячеек. Для работы при низких температурах (ниже 0°C) растворители должны иметь: 1) высокую диэлектрическую постоянную, обеспечивающую высокую диссоциацию и растворимость солей электролита; 2) низкую вязкость, способствующую диффузии ионов Li в жидкой фазе; 3) хорошую растворимость солей; 4) низкую температуру плавления и высокую температуру кипения, обеспечивающую широкий диапазон рабочих температур электролита [1].

В работе [1] предпринята попытка улучшить низкотемпературные характеристики LMO/LTO аккумулятора за счет подбора наиболее подходящего типа электролита из трех:

А: 1M LiPF_6 в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и этилметилкарбоната (EC:DEC:EMC) в соотношении 1:1:1;

В: 1М LiBF₄ в пропиленкарбонате, этилметилкарбонате, метилбутирате, этиленкарбонате (РС:ЕМС:МВ:ЕС) в соотношении 19:19:57:5;

С: 1М LiPF₆ в смеси этиленкарбоната, этилметилкарбоната, этилацетата (ЕС:ЕМС:ЕА) в соотношении 1:5:4.

Разрядная способность трех ячеек ожидаемо уменьшалась с понижением температуры. Было установлено, что электролит **А** является худшим с точки зрения обеспечения низкотемпературных характеристик для ячеек LMO/LTO [1]. Авторы утверждают, что именно LMO-электрод ограничивает производительность разряда ячейки при -30°C для всех типов электролитов, так как он проявлял значительно большую потерю напряжения по сравнению с LTO-электродом (рис. 2) [1].

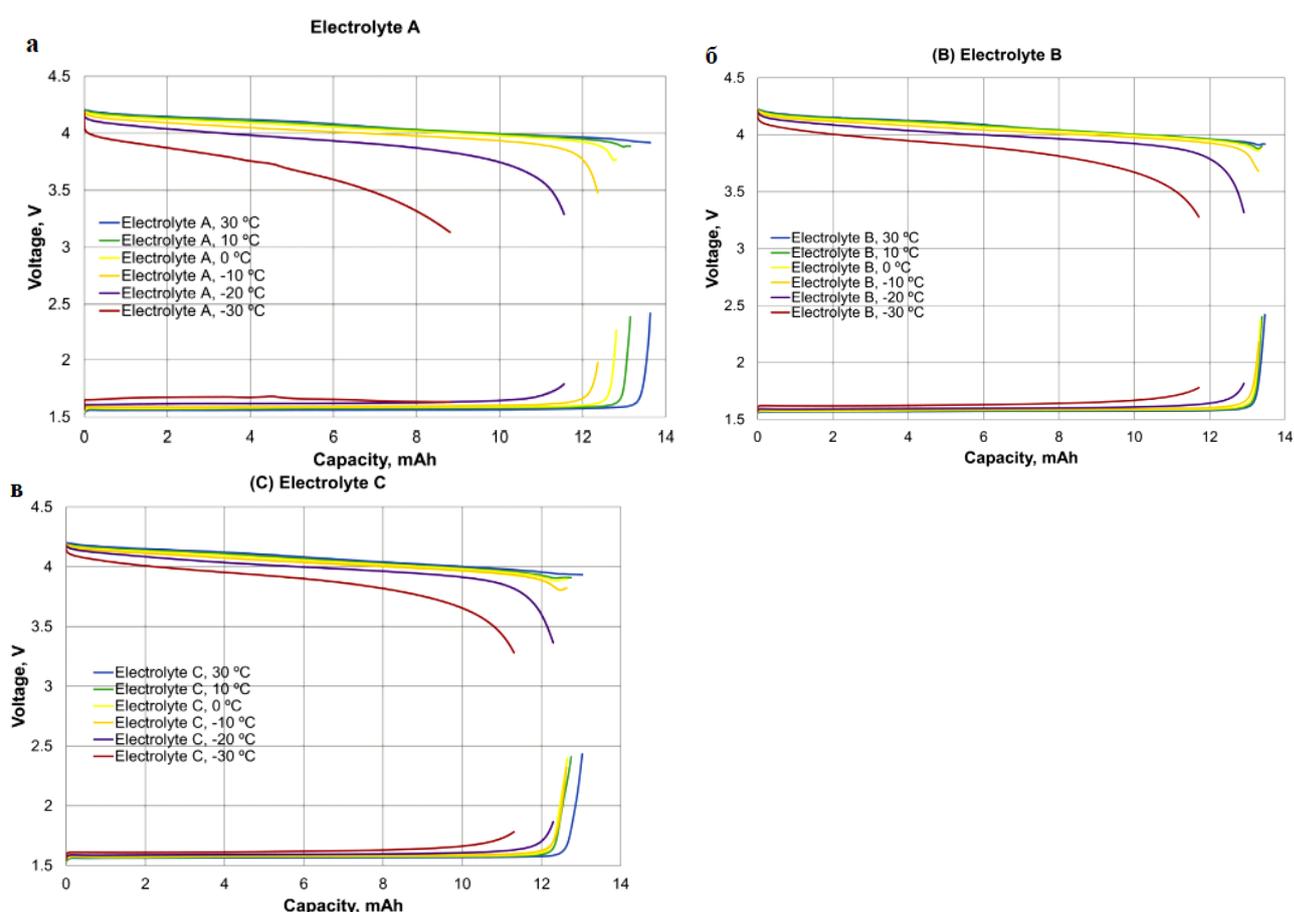


Рис. 2. Заряд/разрядные кривые для LMO- и LTO-электродов при различных температурах и электролитах [1].

Кроме того, результаты измерения электропроводности электролита показали, что по сравнению с электролитами **А** и **В**, электролит **С** был наиболее подходящим для низкотемпературных измерений, так как он не только имел самое низкое

объемное сопротивление, но и приводил к более низкому сопротивлению переносу заряда (R_{ct}) для обоих электродов (рис. 3) [1].

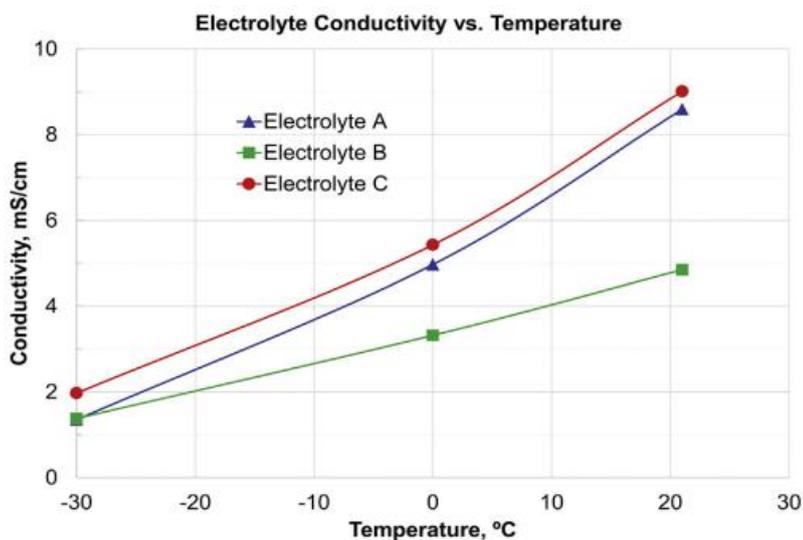


Рис. 3. Ионная проводимость трех электролитов [1].

Наиболее оптимальные низкотемпературные характеристики электролита С связывают с содержанием в нем этилацетата, который преимущественно имеет низкую температуру плавления и низкую вязкость (таблица 1) [1].

Таблица 1. Физические характеристики различных органических растворителей [1].

Растворители	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Вязкость при 25°C	Диэлектрическая постоянная при 25°C
Этиленкарбонат (EC)	36.4	248	1.9 (40°C)	89.78
Диметилкарбонат (DMC)	4.6	91	0.58	3.11
Этилметилкарбонат (EMC)	-53	110	0.65	2.96
Диэтилкарбонат (DEC)	-74.3	126	0.75	2.81
Пропиленкарбонат (PC)	-48.8	242	2.53	64.92
Этилацетат (EA)	-84	77	0.45	6.02
Этилбутират (EB)	-93	120	0.64	5.18
Метилбутират (MB)	-85.8	102.8	0.54	5.48
Метилпропионат (MP)	-87.5	79.8	0.43	6.2

Исходя из таблицы 1, видно, что сложные эфиры, такие как: этилацетат (ЕА), этилбутират (ЕВ), метилпропионат (МР) и метилбутират (МВ) имеют низкие температуры плавления и низкую вязкость и поэтому являются желательными соразтворителями для низкотемпературных электролитов.

Общепринятым подходом для приготовления низкотемпературных электролитов является добавление низковязких растворителей с низкой температурой плавления, таких как EMC и PC [2], чтобы расширить диапазон температур, в которых электролит остается жидким, и обеспечить хорошую ионную проводимость. Этим требованиям соответствуют γ -бутиролактон [3] и короткоцепочечные ацетаты [4].

1.3. Электрохимические свойства катодных и анодных материалов на примере литий-марганцевой шпинели и титаната лития

Литий-марганцевая шпинель LiMn_2O_4 (LMO) является перспективным катодным материалом для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), поскольку является экологически безопасной, дешевой и обладает высоким потенциалом разряда (4.2 В относительно Li^+/Li) [5]. LiMn_2O_4 имеет структуру шпинели, в которой катионы Li и Mn расположены в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении атомов кислорода (рис. 4).

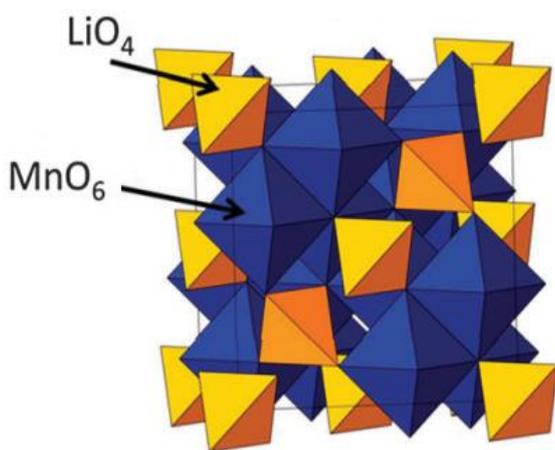
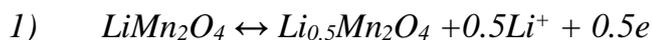


Рис. 4. Кристаллическая структура шпинели LiMn_2O_4 [6].

Поскольку для Mn^{4+} и Mn^{3+} характерно координационное число 6, то они формируют октаэдры MnO_6 . Подобная структура LMO оказывается подходящей для обратимого выхода из структуры и внедрения в структуру ионов лития. При этом протекает обратимое окисление/восстановление марганца $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, соответственно.

Механизм выхода/входа ионов лития (или деинтеркаляции/интеркаляции лития из/в LMO) может быть описан следующими реакциями:



Процесс протекает в две стадии, которые хорошо различимы на кривых гальваностатического заряда/разряда как отделенные плато (рис. 5) [7]. Теоретическая емкость LMO составляет 148 mA h g^{-1} .

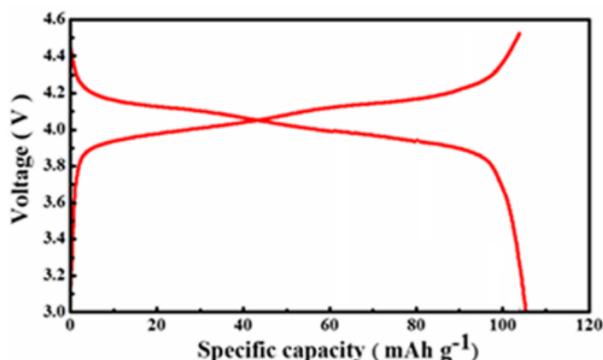


Рис. 5. Типичная заряд/разрядная кривая разряда для LiMn_2O_4 [7].

Одним из существенных недостатков LMO как катодного материала является его необратимая деградация, как в ходе длительных процессов перезарядки, так и при хранении.

Одним из перспективных анодных материалов является титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) ввиду устойчивого рабочего потенциала (1.5 В относительно Li^+/Li). Теоретическая емкость LTO составляет 175 mA h g^{-1} . К тому же, LTO имеет трехмерную кристаллическую структуру, что обеспечивает интеркаляцию/деинтеркаляцию ионов лития без деформации структуры. Типичный вид заряд/разрядной кривой представлен на рис. 6.

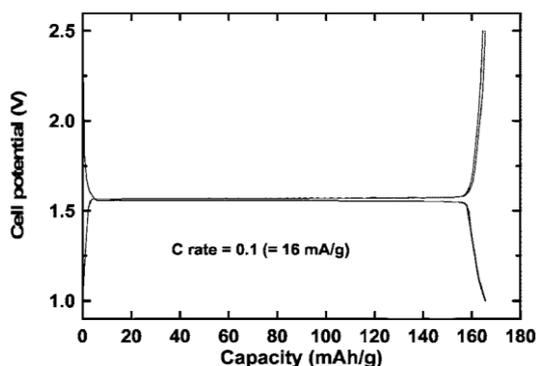


Рис. 6. Типичная заряд/разрядная кривая для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [8].

Механизм интеркаляции/деинтеркаляции лития в/из LTO может быть описан следующей реакцией:



Однако данный материал имеет ряд недостатков, такие как: невысокие значения удельной электропроводности (10^{-9} См см⁻¹) и коэффициента диффузии ионов лития (от 10^{-9} до 10^{-13} см² с⁻¹) [9].

1.4. Пути повышения электрохимических свойств электродных материалов для ЛИА в диапазоне температур от -30 до $+25$ °С

Одной из наиболее привлекательных стратегий улучшения электрохимических свойств электродных материалов является допирование различными неметаллами и ионами переходных металлов. В частности, в работе [10] было проведено исследование влияния температуры на электрохимические свойства допированной серой шпинели ($\text{LiMn}_2\text{O}_{3.97}\text{S}_{0.03}$ ($\text{LMOS}_{0.03}$)) по сравнению со стехиометрической шпинелью (LMO) методами: 1) гальваностатического заряда/разряда – 10 циклов при токах 1 – 50 С и 800 циклов при токе 5 С, а также 2) циклической вольтамперометрии (ЦВА) при разных скоростях развертки (0.05, 0.075, 0.1, 0.25 и 0.5 мВ с⁻¹) в диапазоне потенциалов 3 – 4.5 В (отн. Li/Li^+) при температурах 3, 22 и 61 °С.

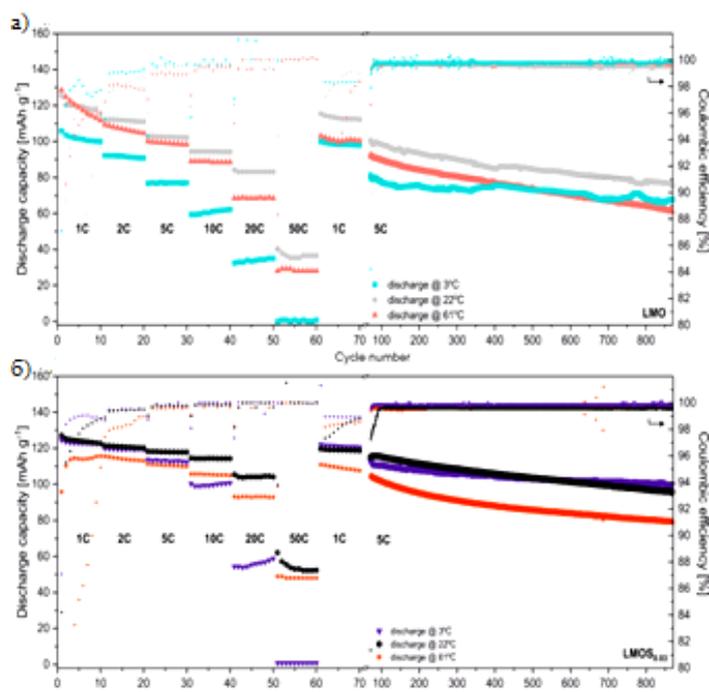


Рис. 7. Зависимость удельной емкости от номера цикла для: **а** – LMO-электродов; **б** – $\text{LMOS}_{0.03}$ -электродов при различных условиях [10].

Из зависимости удельной емкости от номера цикла при $T = 22^\circ\text{C}$ при токе 1 С для $\text{LMOS}_{0.03}$ -электродов наблюдается значение емкости 129 мАч г^{-1} , при 10 С – 118 мАч г^{-1} , а при $T = 3^\circ\text{C}$ при токе 1 С емкость составляет 122 мАч г^{-1} и 100 мАч г^{-1} при 10 С (рис. 7, а). Улучшение электрохимических характеристик допированных серой электродов авторы объясняют незначительным расширением кристаллической решетки зерна, что облегчает процессы диффузии ионов лития.

Увеличение температуры до $+61^\circ\text{C}$, в свою очередь, ускоряет разложение соли LiPF_6 с образованием HF , что влечет за собой реакцию диспропорционирования ($2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$) на поверхности частицы [11,12] и приводит к снижению емкости при данной температуре. Общее ухудшение электрохимических характеристик при $T = +61^\circ\text{C}$ обоих электродов происходит не только из-за потери активного вещества, но и из-за осаждения продуктов разложения электролита, таких как LiF , MnF_2 , $\delta\text{-MnO}_2$ на поверхности электрода [13]. Несмотря на это, $\text{LMOS}_{0.03}$ -электроды являются более стабильными, чем недопированные LMO -электроды как при повышенных температурах, так и при 3°C .

Также оба электрода демонстрируют линейную зависимость плотности тока в пике от квадратного корня из скорости развертки потенциала электрода, что позволяет сделать вывод о лимитирующей стадии диффузии. Тогда при относительно высокой скорости развертки потенциала может быть применено классическое уравнение Рэндлса-Шевчика для полубесконечной диффузии ионов Li в активный слой LMO :

$$I_p = (2.69 \times 10^5) z^{3/2} A D^{1/2} C^o v^{1/2} \quad (1),$$

где I_p – ток пика (А), z – число электронов, A – площадь электрода (см^2), D – коэффициент диффузии ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), C^o – объёмная концентрация ионов лития в электроде ($0.02378 \text{ моль см}^{-3}$ для LMO , рассчитано из теоретической плотности $4.3 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) и v – скорость развёртки ($\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$) [10].

В случае LMO -электродов зависимость коэффициента диффузии ионов лития (D_{Li^+}) от температуры незначительна, тем не менее D_{Li^+} возрастает с ростом температуры. С другой стороны, $\text{LMOS}_{0.03}$ -электроды проявляют значительные изменения D_{Li^+} с повышением температуры (двукратное увеличение при $T = 3^\circ\text{C}$, четырехкратное при $T = 22^\circ\text{C}$ и трехкратное при $T = 61^\circ\text{C}$ по сравнению с LMO -электродами) (таблица 2) [10].

Таблица 2. Зависимость значения D_{Li^+} от температуры для LMO-электродов и $LMOS_{0.03}$ -электродов [10].

T, °C	D_{Li^+} (LMO), $cm^2 \cdot c^{-1}$	D_{Li^+} ($LMOS_{0.03}$), $cm^2 \cdot c^{-1}$
3	$2.4 \cdot 10^{-11}$	$4.45 \cdot 10^{-11}$
22	$2.98 \cdot 10^{-11}$	$11.9 \cdot 10^{-11}$
61	$3.23 \cdot 10^{-11}$	$9.71 \cdot 10^{-11}$

Таким образом, допирование серой такого катодного материала, как LMO, улучшает его электрохимические свойства во всем диапазоне исследуемых температур. Наличие S в структуре LMO влияет на скорость D_{Li^+} и заряд/разряда, особенно при низких температурах [10].

Еще одним вариантом модификации зерна является допирование ионами переходных металлов, например, ионами Ni [13]. При 0.2 C оба электрода обеспечивают сопоставимую друг с другом удельную емкость (112 мАч г^{-1}), но при высоких плотностях тока значения емкости LMO-Ni-электрода значительно превосходит те же величины для недопированного зерна LMO (рис. 8, а). Как показано на рис. 8, б при $T = -20^\circ\text{C}$ при токе 0.5 C для Ni замещенных LMO-электродов наблюдается значение емкости выше (90 мАч г^{-1}), чем для LMO-электродов (30 мАч г^{-1}). При повторном циклировании током 0.2 C при $T = -20^\circ\text{C}$ после измерения емкости при высоких токах емкость для LMO-Ni-электрода составляет 102 мАч г^{-1} , а для LMO-электрода – 64 мАч г^{-1} (рис. 8, б) [13].

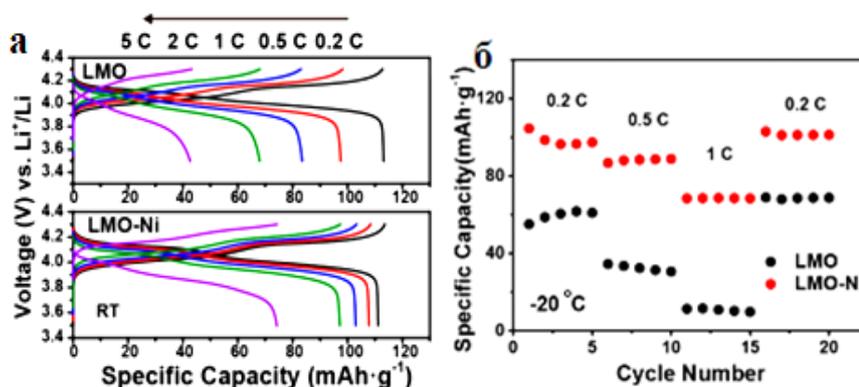


Рис. 8. а – Заряд/разрядные кривые при комнатной температуре; б – зависимость удельной емкости от номера цикла при -20°C [13].

Таким образом, допирование Ni LMO-электрода приводит к значительному улучшению электрохимических характеристик при низких температурах.

Использование наноструктурированных электродов было предложено авторами работы [14] в целях улучшения электрохимических свойств материалов для ЛИА. Для создания нано-LMO/графенового композитного катода (n-LG) использовали наночастицы LMO (nano-LMO) и графеновые нанопластины (GNF). Именно такой композит подавляет нежелательные реакции в системе электрод/электролит и обеспечивает превосходную циклическую стабильность при низких температурах [14]. Проводилось сравнение двух электродов: nano-LMO и n-LG при 25, 0 и -20°C .

При $T = 25^{\circ}\text{C}$ при 0.2 C значение емкости n-LG-электрода выше и составляет 123 мАч г^{-1} . При токе 10 C наблюдается та же тенденция. С понижением температуры наблюдается аналогичная ситуация: емкости n-LG-электрода выше (рис. 9, а-в) [14].

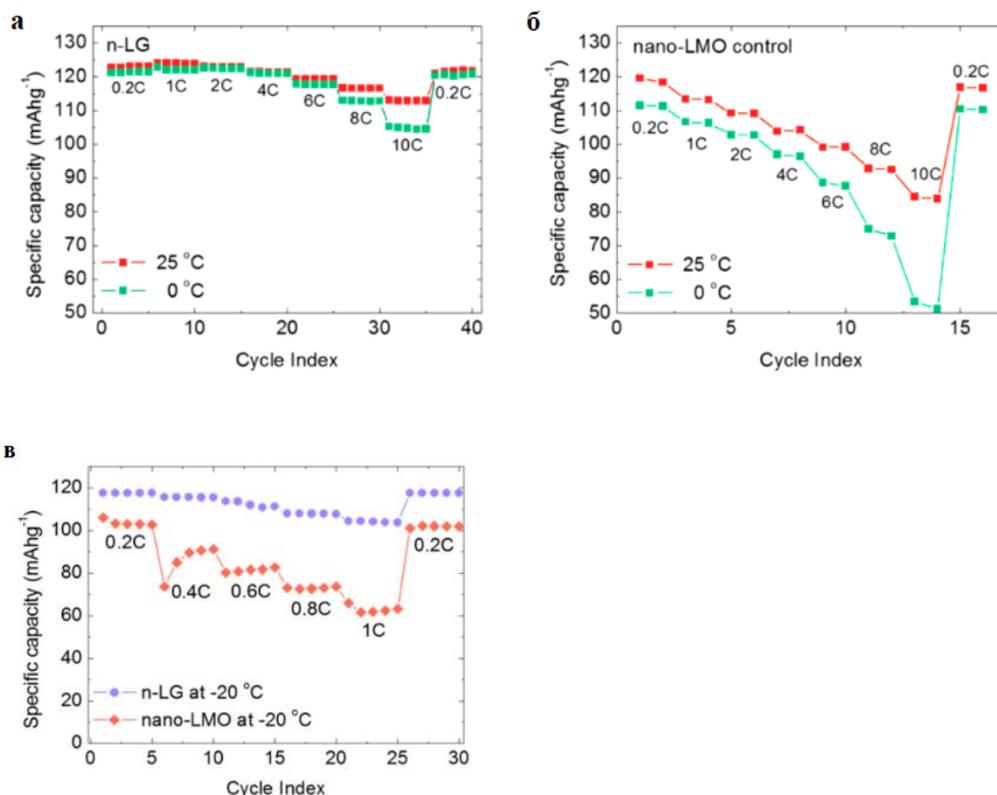


Рис. 9. Зависимость емкости от температуры при 25 и 0°C для: а – n-LG-электрода; б – nano-LMO-электрода; в – при -20°C для обоих электродов [14].

Улучшение низкотемпературных электрохимических свойств LTO продемонстрировано в работе [15] путем замены электропроводящей добавки сажи (Super-P) на комбинацию меди с сажей (Cu/Super-P) в составе электродов. Полученные электроды были исследованы методом гальваностатического заряда/разряда в диапазоне температур от -30 до 20°C при плотности тока, равной 0.2 C и 5 C , начиная с температуры 20°C .

При температуре -20°C и -30°C емкость Cu-содержащих LTO-электродов составляет 142 и 131 mAh g^{-1} , соответственно, в то время как LTO-электроды, не содержащие медь, обеспечивают емкость 122 mAh g^{-1} и 95 mAh g^{-1} , соответственно (рис. 10) [15].

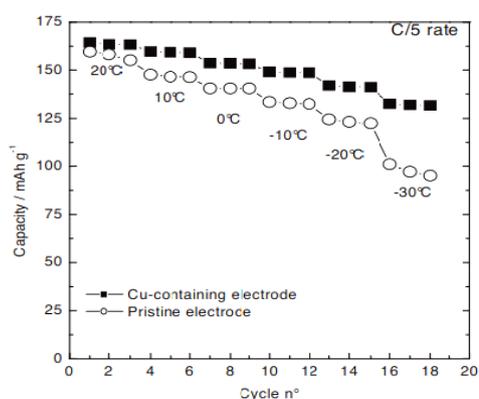


Рис. 10. Зависимость емкости от температуры для LTO-электродов и Cu-содержащих LTO-электродов при плотности тока 0.2 C [15].

Также авторами проиллюстрированы заряд/разрядные кривые для LTO- и Cu-содержащих LTO-электродов (рис. 11, а-б).

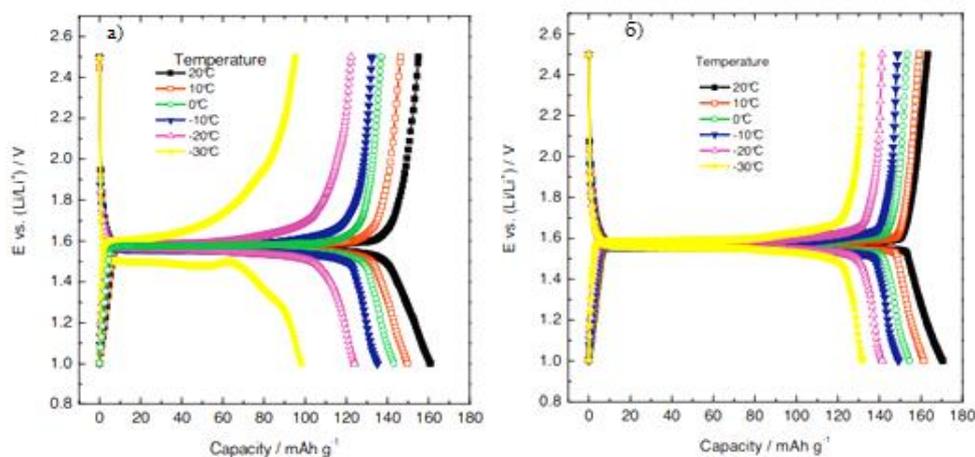


Рис. 11. Заряд/разрядные кривые для: а – LTO-электродов и б – Cu-содержащих LTO-электродов при плотности тока 0.2 C [15].

При низкой температуре для Cu-содержащих LTO-электродов достигаются более высокие емкости при плотности тока 5 С по сравнению с LTO-электродами, что является впечатляющим результатом (рис. 12) [15]. Во всем диапазоне исследуемых температур емкости LTO при токе 5 С, содержащих Cu/Super-P, значительно превышают емкости LTO-электродов без меди. При -30°C и токе 5 С напряжение LTO-электродов (рис. 13, а) падает прямо до 1 В, что приводит к емкости 5 мАч г^{-1} ; для Cu-содержащих LTO-электродов, по-прежнему, наблюдается довольно протяженное и плоское плато около 1.4 В при восстановлении и при 1.7 В при окислении, при этом достигается емкость 82 мАч г^{-1} (рис. 13, б) [15].

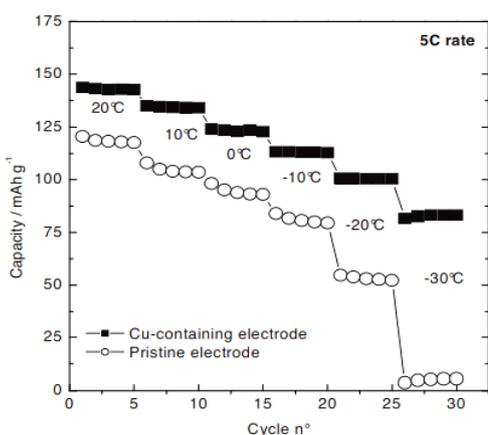


Рис. 12. Зависимость емкости от температуры для LTO-электродов и Cu-содержащих LTO-электродов при плотности тока 5 С [15].

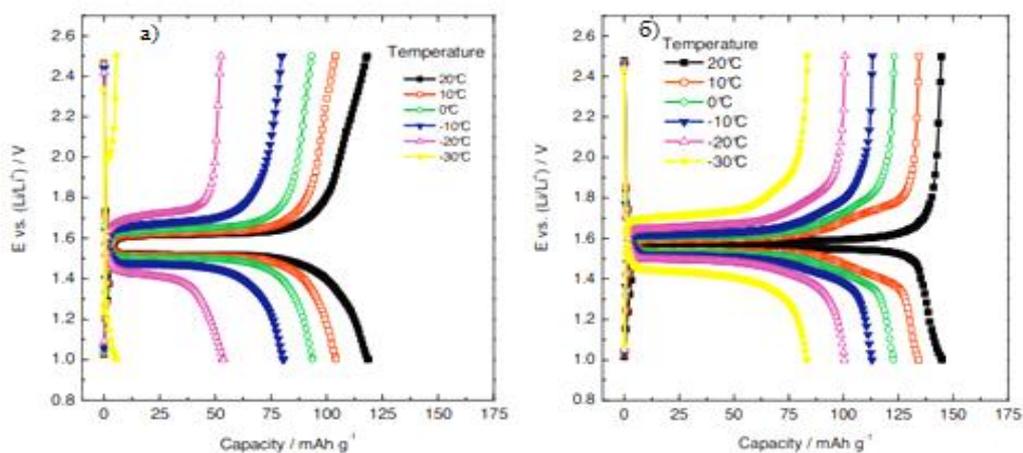


Рис.13. Заряд/разрядные кривые для а – LTO-электродов и б – Cu-содержащих LTO-электродов при плотности тока 5 С [15].

Таким образом, для Cu-содержащих LTO-электродов достигаются более высокие емкости в области низких температур, как считают авторы за счет

комбинированного эффекта: вслед за улучшением электронного транспорта, достигаемого за счет добавки меди, улучшается и ионный транспорт.

Эффект влияния температуры на достигаемые величины емкости также показан в ходе сравнения электрохимического поведения LTO/TiO₂ (брукит – кристаллическая фаза TiO₂) и W-допированных LTO/TiO₂ при 25°C и –20°C [16]. Авторы считают, что именно допирование гетероатомом W⁶⁺ приводит к улучшению электронной проводимости LTO и брукита, способствуя снижению поляризации [16]. Кроме того, пористая структура LTO/TiO₂ способна улучшать площадь контакта между электродными материалами и электролитом и обеспечивать большую доступность мест для интеркаляции ионов лития, что приводит к повышению электрохимических характеристик [17].

Из данных ЦВА для W-допированных LTO/TiO₂-электродов при комнатной температуре видно одну пару катодных и анодных пиков, которые локализованы при 1.506/1.642 В (отн. Li/Li⁺), что соответствует реакции интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития из LTO (рис.14, а) [16].

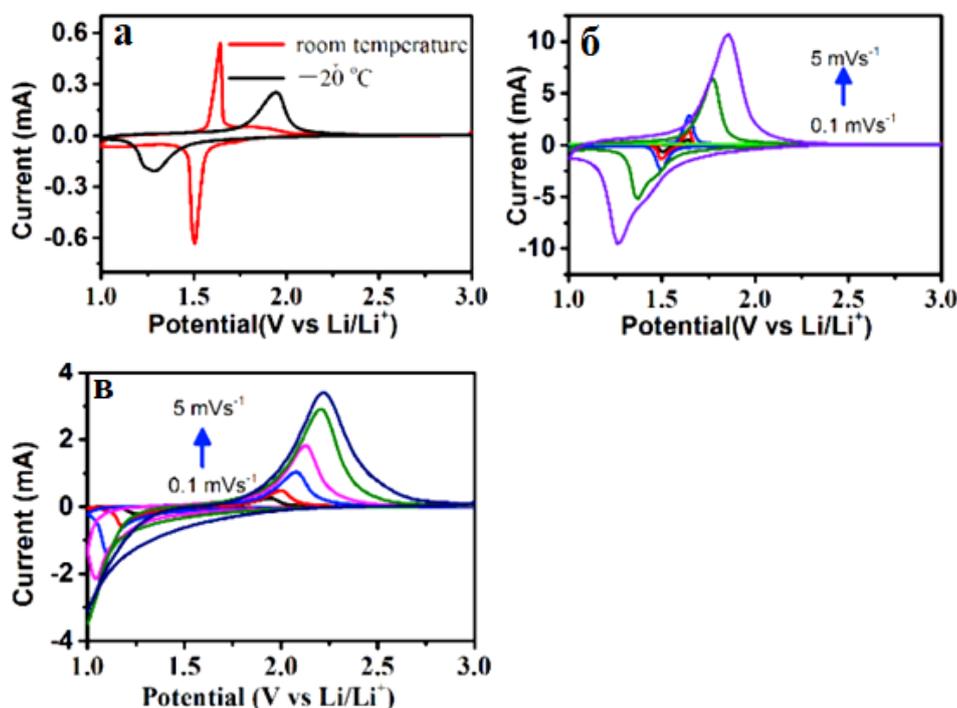


Рис.14. ЦВА W-допированных LTO/TiO₂-электродов: а – при скорости сканирования 0.1 мВ с⁻¹ 25°C и при –20°C; при различных скоростях сканирования: б – при комнатной температуре и в – при –20°C [16].

Из рис. 14, а видно катодный и анодный пики с разными потенциалами пиков при разных температурах, ΔE между пиками в случае комнатной температуры ниже,

чем при -20°C . При $T = 25^{\circ}\text{C}$ наблюдаемые пики четкие как при низкой, так и при высокой скорости развертки потенциала электрода (рис. 14, а-б). При $T = -20^{\circ}\text{C}$ анодный пик смещается к более высокому потенциалу, а катодный пик смещается к более низкому потенциалу, поляризация возрастает (рис. 14, а), при скорости развертки потенциала электрода больше 2 мВ с^{-1} наблюдается исчезновение катодного пика (рис. 14, в). Можно сделать вывод о том, что интеркаляция ионов Li в LTO/TiO_2 -электроды легко проходит при низкой или умеренной скорости развертки потенциала, в то время при высокой скорости развертки потенциала интеркаляция ионов лития затруднена при -20°C [16].

Методом заряд/разрядных кривых было установлено, что W -допированные LTO/TiO_2 -наноконпозиты показали наиболее высокие значения удельной емкости при низкой температуре (198 мАч г^{-1}) по сравнению с недопированными LTO/TiO_2 -электродами (175 мАч г^{-1} при -20°C) (рис. 15, а-б) [16].

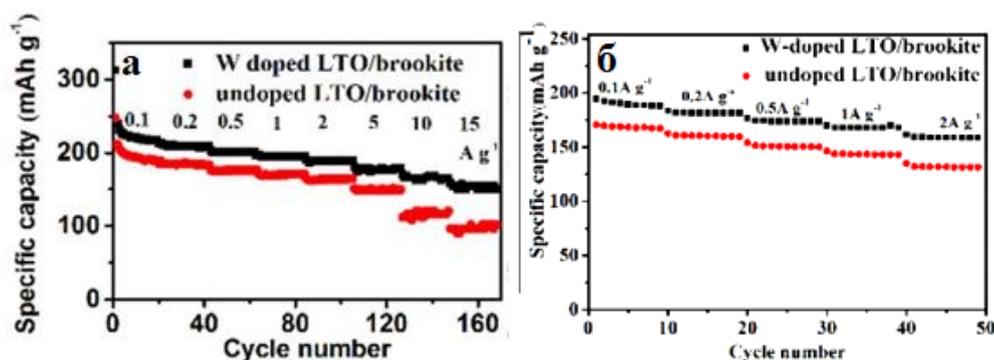


Рис.15. Зависимость изменения емкости для W -допированных LTO/TiO_2 -электродов и недопированных LTO/TiO_2 -электродов при температуре: **а** – 25°C ; **б** – -20°C [16].

1.5. Влияние связующего на функциональные свойства электродных материалов в отрицательном диапазоне температур

Для приготовления электродного материала традиционно к электроактивным материалам (например, LMO) добавляют проводящую добавку (сажу) для повышения электронной проводимости, для закрепления смеси LMO/C на токопроводящей подложке (алюминий) используют связующее. Связующее вещество является важной частью состава электродов, так как оно обеспечивает целостность композитного электрода. Идеальное связующее должно обеспечивать хорошую адгезию электродных материалов к подложке, а также электрический контакт между

активным материалом и проводящей добавкой, тем самым облегчая перенос электронов и, возможно, вслед за облегчением переноса электрона и диффузии ионов лития [18].

В настоящее время в качестве связующего широко применяется поливинилиденфторид (PVDF), растворенный в N-метил-2-пирролидоне (NMP) [1,10,13,15,16]. PVDF прочно связывает компоненты композитных электродов. Однако PVDF является электронным изолятором. Кроме того, NMP, использующийся в качестве растворителя, является высокотоксичным.

Не содержащие фтора и водорастворимые связующие вещества привлекательны как по экономическим, так и по экологическим причинам. Водорастворимые связующие, такие как стирол-бутадиеновый каучук (SBR) и карбоксиметилцеллюлоза (СМС), успешно применялись с целью повышения устойчивости для таких материалов, как LTO [19] и LiFePO_4 [20].

В частности, влияние связующего на электрохимическое поведение TiO_2 -электродов для ЛИА было проверено авторами в работе [21] в диапазоне температур от 20°C до -30°C со связующими: СМС и PVDF. СМС растворяют в воде, и она обеспечивает хорошую адгезию активного материала. Низкотемпературные характеристики электродов $\text{TiO}_2/\text{СМС}$ и TiO_2/PVDF были получены с помощью метода гальваностатического заряда/разряда при различных температурах.

На рис. 16, а-в представлены зависимости емкости от номера цикла при различных температурах при плотностях тока 0.2 С, 0.5 С и 2 С, соответственно. Средние значения емкости представлены в таблице 3. Электроды $\text{TiO}_2/\text{СМС}$ обеспечивают большую емкость, чем электроды TiO_2/PVDF при увеличении скорости заряда/разряда. На самом деле, емкость почти одинакова при плотностях тока 0.2 С и 0.5 С, но при 2 С электроды со связующим СМС обеспечивают более высокую емкость, чем со связующим PVDF [21].

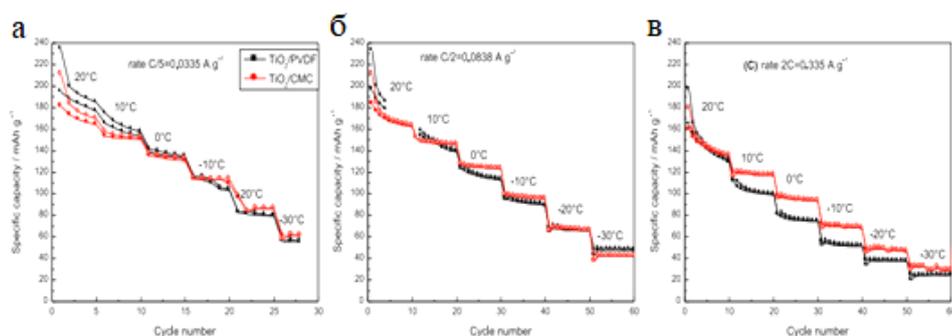


Рис. 16. Зависимость изменения емкости $TiO_2/PVDF$ - и TiO_2/CMC -электродов от температуры при плотностях тока **а** – 0.2 С; **б** – 0,5 С; **в** – 2 С [21].

Таблица 3. Значения емкостей электродов TiO_2 со связующими СМС и PVDF при различных температурах [21].

Температура, °С	Разрядная емкость при 0.2 С, мАч г ⁻¹		Разрядная емкость при 0.5 С, мАч г ⁻¹		Разрядная емкость при 2 С, мАч г ⁻¹	
	PVDF	СМС	PVDF	СМС	PVDF	СМС
20	182.2	168	164.6	167	139.7	143.1
10	158.8	151.6	146.9	146.2	102.4	118
0	135.8	133.7	116.7	123.7	75.9	94.5
-10	109	113.5	91.7	95.7	52.2	69.1
-20	80.5	85.4	66.3	66.4	37.5	47.3
-30	55.5	60.9	47.5	41.5	24.1	30.2

В другой работе [22] авторами было проведено исследование низкотемпературных характеристик микроразмерного мезофазного графитового анодного материала (SMA) с двумя связующими: SBR/CMC и PVDF. Исследования проводили при двух температурах: 25 и -10°C в диапазоне потенциалов 0 – 1.5 В. На рис. 17, а-г представлены заряд/разрядные кривые для двух исследуемых температур.

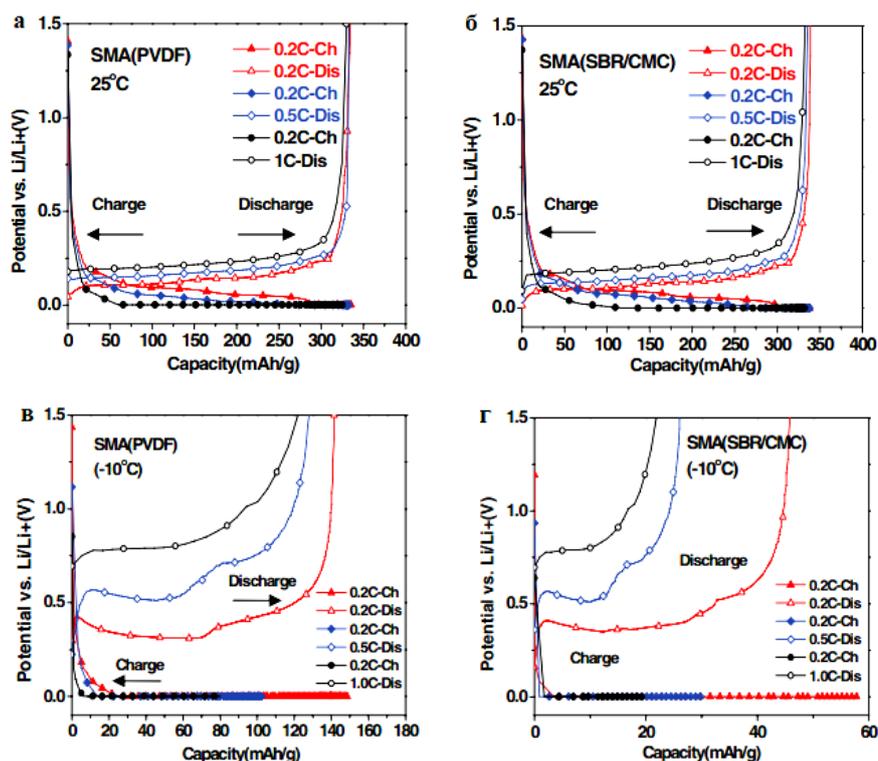


Рис. 17. Заряд/разрядные кривые для SMA-электродов: *a* – со связующим PVDF; *б* – со связующим SBR/CMC при температуре 25°C; *г* – со связующим PVDF; *д* – со связующим SBR/CMC при температуре –10°C [22].

Авторы предполагают, что более высокое напряжение разряда SMA-электрода со связующим SBR/CMC может быть результатом его деформации при $T = -10^{\circ}\text{C}$. Такое явление может вызвать ограничения переноса ионов Li через пленку SEI. Кроме того, работа при низких температурах снижает скорость реакции и затрудняет интеркаляцию ионов лития. Когда электрод не может обеспечить течение тока, наблюдаются следующие явления, которые негативно сказываются на электрохимических характеристиках: более толстый слой SEI на электроде; разложение электролита, снижение мощности и литиевое покрытие анода с необратимой потерей емкости [22].

1.6. Гальваностатический заряд/разряд как метод исследования свойств электродных материалов для ЛИА

Метод гальваностатического заряда/разряда заключается в установке заданного тока (заряда или разряда) для регистрации зависимости потенциал-время или потенциал-заряд. Данный метод используется в измерении удельной емкости, удельной энергии, кулоновской эффективности (отношение ёмкости разряда к

ёмкости заряда). Заданный ток, как правило, выражается в единицах C, рассчитанный из теоретической ёмкости исследуемого материала. 1 C – это скорость процесса (в единицах плотности тока), при которой 1 г материала полностью заряжается/разряжается за 1 час. Типичный вид заряд/разрядной кривой для материала на основе LTO при разных плотностях тока показан на рис. 18.

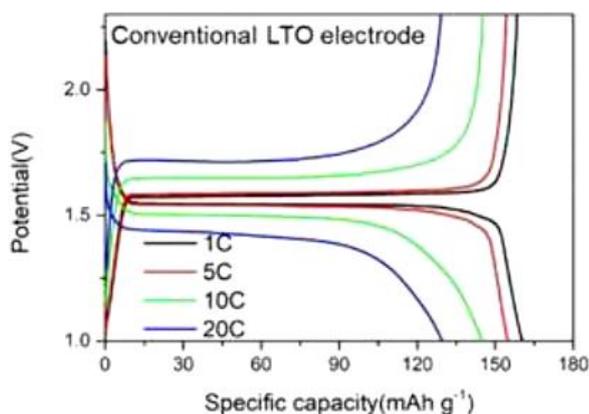


Рис. 18. Типичный вид заряд/разрядных кривых при разных плотностях тока для LTO [9].

Из полученных зависимостей можно оценить ёмкость заряда/разряда изучаемого материала. Разница потенциалов зарядной и разрядной кривой включает вклады активационной поляризации электродов и омического сопротивления системы. Концентрационная поляризация отражает кинетические ограничения и имеет схожий смысл со смещением потенциалов пиков в ЦВА вследствие перенапряжения процесса. Высокая поляризация приводит к снижению эффективности процесса перезарядки, так что за счет модификации электродного материала эту величину стараются максимально снизить.

1.7. Постановка цели и задач работы

Исходя из представленного выше обзора литературы видно, что исследования электрохимических свойств материалов на основе LMO и LTO при низких температурах (от 0°C до -30°C) проводятся разными группами учёных.

Ранее в работах [23,24] было установлено, что для LMO- и LTO-электродов с таким связующим, как поли-3,4-этилендиокситиофен:полистиролсульфонат (PEDOT:PSS) в смеси с карбоксиметилцеллюлозой (CMC), наблюдается более высокая ёмкость, чем со связующим PVDF. Поэтому представляло интерес

исследовать, как будет меняться емкость данных электродов со связующим PEDOT:PSS/СМС при низких температурах (до -30°C).

Целью данной выпускной квалификационной работы является исследование зависимости функциональных свойств электродов на основе LMO и LTO в диапазоне температур $+25 - -30^{\circ}\text{C}$ в зависимости от типа связующего.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- Анализ результатов и условий по исследованиям электрохимических свойств материалов на основе LTO и LMO в области температур от комнатной (25°C) до -30°C ;
- Разработка методики исследования материалов для литий-ионных аккумуляторов со связующими PVDF и PEDOT:PSS/СМС;
- Тестирование и анализ полученных величин удельной емкости материалов.

2. Экспериментальная часть

В качестве активных материалов использовались LiMn_2O_4 (LMO) от MTI Corp. (США) и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO, размер частиц 200 нм) от Aldrich (США). В качестве проводящей добавки использовалась углеродная сажа (С) «Super P» от Timcal Inc. (Бельгия). В качестве связующих веществ использовались 1.3% водная дисперсия поли-3,4-этилендиокситиофена:полистиролсульфоната (PEDOT:PSS) от Aldrich (США), карбоксиметилцеллюлоза (СМС) от MTI Corp. (США), а также поливинилиденфторид (PVDF), растворенный в N-метилпирролидоне (NMP) от Aldrich. Соотношения масс компонентов исследуемых электродов представлены в таблице 4.

Таблица 4. Составы композитных электродных материалов на основе LMO и LTO.

Образец	LMO, %	LTO, %	С, %	PEDOT:PSS, %	СМС, %	PVDF, %
LMO_{PVDF}	80	0	10	0	0	10
$\text{LMO}_{\text{PEDOT:PSS/СМС}}$	86	0	10	2	2	0
LTO_{PVDF}	0	90	6	0	0	4
$\text{LTO}_{\text{PEDOT:PSS/СМС}}$	0	90	6	2	2	0

Приготовление электродов осуществляли по следующей процедуре: к растворенному связующему в соответствующем растворителе добавляли порошок активного компонента (LMO или LTO, соответственно), смесь перемешивали и добавляли углеродную сажу. Затем снова перемешивали в ступке в течение 30-45 минут до гомогенного состояния смеси. Полученную однородную активную массу наносили на алюминиевую фольгу с помощью аппликатора (Doctor Blade) слоем толщиной 150 мкм (в случае LTO – 200 мкм). После намазки электроды сушили в течение 5 часов под вакуумом при температуре 80°C.

Электрохимические свойства полученных материалов исследовали в двухэлектродных ячейках стандартного типа coin-cell (CR2032) с литиевым анодом. Сборка макетов аккумуляторов проводилась в сухом перчаточном боксе (VAC, США) в атмосфере аргона. В качестве сепаратора использовалась мембрана Celgard 2325. В работе использовался коммерческий низкотемпературный электролит LP-313 (Китай).

Исследование методом гальваностатического заряда/разряда проводилось на автоматической гальваностатической рабочей станции (Neware Co., Китай) в диапазоне потенциалов от 3.0 до 4.3 В (отн. Li/Li⁺) в случае LMO, от 1.0 В до 2.5 В (отн. Li/Li⁺) в случае LTO в симметричном режиме токами 0.5 С (для обоих материалов) и 1 С (для LTO-электродов). Диапазон температур варьировали от комнатной (25°C) до -30°C, после чего вновь проводили измерения при комнатной температуре. Низкотемпературные исследования проводили с помощью криостата LOIP FT-311-80 (РФ). Полученные величины емкостей (Q) нормировались на массу активного материала (Q_{LMO} в случае LMO и Q_{LTO} в случае LTO).

3. Обсуждение результатов

3.1. Функциональные свойства LMO-электродов с двумя различными связующими

Зависимости емкости от температуры для электродов двух составов: LMO_{PVDF} и LMO_{comb} представлены на рис. 19.

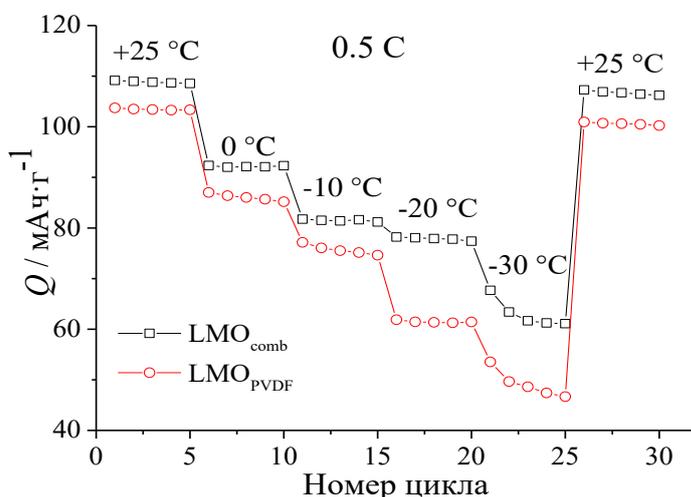


Рис. 19. Зависимость емкости LMO-электродов с разными связующими от температуры при токе 0.5 С.

При понижении температуры от 25°C до -30°C для LMO_{PVDF} наблюдается закономерное снижение емкости практически вдвое: 103 мАч·г⁻¹ (+25°C), 85 мАч·г⁻¹ (0°C), 75 мАч·г⁻¹ (-10°C), 61 мАч·г⁻¹ (-20°C) и 47 мАч·г⁻¹ (-30°C). Данные приведены для пятого цикла. Как видно, наблюдаются стабильные значения емкости для пяти циклов, зарегистрированных при одной и той же температуре (+25°C до -20°C), при температуре -30°C наблюдается уменьшение емкости с номером цикла. Это свидетельствует о постепенной деградации энергозапасующих свойств катодов при таких низких температурах. По сравнению с работами [10,13] можно наблюдать тенденцию падения емкости с падением температуры: для LMO-электродов при T = 22°C емкость составляет 120 мАч·г⁻¹, а при T = 3°C – 109 мАч·г⁻¹. Для LMO_{comb}-электродов с проводящим связующим наблюдается аналогичная тенденция по уменьшению емкости с уменьшением температуры: 109 мАч·г⁻¹ (25°C), 92 мАч·г⁻¹ (0°C), 81 мАч·г⁻¹ (-10°C), 77 мАч·г⁻¹ (-20°C) и 61 мАч·г⁻¹ (-30°C), однако, емкости LMO_{comb} во всем температурном диапазоне выше, чем для электрода со связующим PVDF. При температуре -30°C так же, как и для LMO_{PVDF}, наблюдается снижение емкости с номером цикла для LMO_{comb}, то есть при данной температуре наблюдается

ускоренная деградация удельной емкости электродов, слабо зависящая от типа связующего. После тестирования ячеек при низких температурах снова были зарегистрированы значения емкости при комнатной температуре. Емкость обоих материалов уменьшается на 3-6 мАч·г⁻¹ по сравнению с первоначальной: 100 мАч·г⁻¹ для LMO_{PVDF} и 103 мАч·г⁻¹ для LMO_{comb}. Таким образом, после исследования при температуре до -30°C для обоих LMO-электродов при регистрации заряд/разряда LMO_{PVDF} и LMO_{comb} при комнатной температуре снова достигаются значения емкости, близкие к тем, что были после сборки ячейки. Это свидетельствует о практической возможности восстановления емкости материала после его исследований при отрицательных температурах.

На рис. 20, а-г представлены заряд/разрядные кривые LMO-электродов с разными связующими в зависимости от температуры.

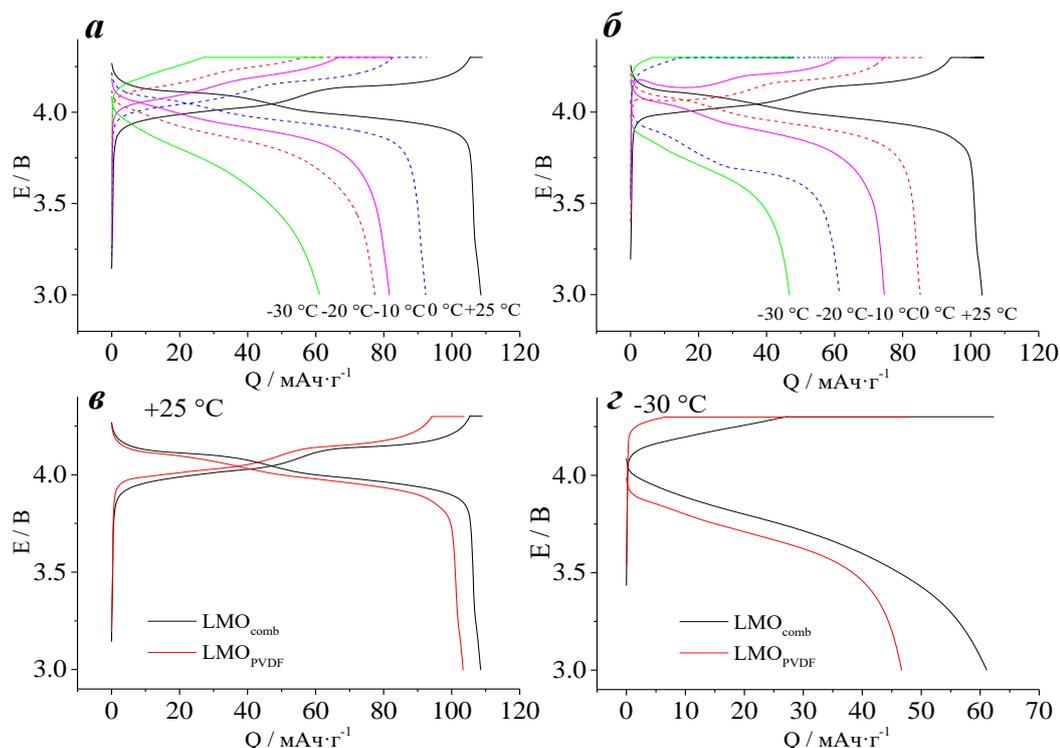


Рис. 20. Зависимость заряд/разрядных кривых LMO-электродов с разными связующими от температуры при токе 0.5 С: а – LMO_{comb}; б – LMO_{PVDF}; в – при +25°C; г – при -30°C.

С понижением температуры растет омическая поляризация электродов независимо от типа связующего (рис. 20, а-б). При комнатной температуре наблюдаются два четких плато, соответствующих двухстадийному процессу интеркаляции лития в зерно LMO. Для LMO_{comb} величина поляризации ниже, чем для

LMO_{PVDF} (рис. 20, в). Разница в поляризациях для электродов с разными связующими сохраняется и при отрицательных температурах. Из рис. 20, г наблюдается увеличение поляризации для обоих электродов, однако для LMO_{comb} она по-прежнему ниже по сравнению с LMO_{PVDF} .

Наблюдаемое снижение величин емкости при отрицательных температурах оказывается сравнимым для обоих типов материалов. Как было продемонстрировано в работе [15], падение емкости и возрастание омического сопротивления связаны с ростом омического сопротивления в электролите и снижением электронной проводимости композитных материалов. Предполагается, что вклад сопротивления высокообратимого литиевого анода мал по сравнению с вкладом исследуемого материала.

3.2. Функциональные свойства LTO-электродов с двумя различными связующими

Ранее на кафедре электрохимии СПбГУ [23] проводилось исследование LTO_{PVDF} -электродов состава $\text{LTO}80/\text{C}10/\text{PVDF}10$. В этой работе изучен новый состав LTO_{PVDF} -электродов – $\text{LTO}90/\text{C}6/\text{PVDF}4$. Из рис. 21 можно сделать вывод о том, что данный состав ведет себя стабильно.

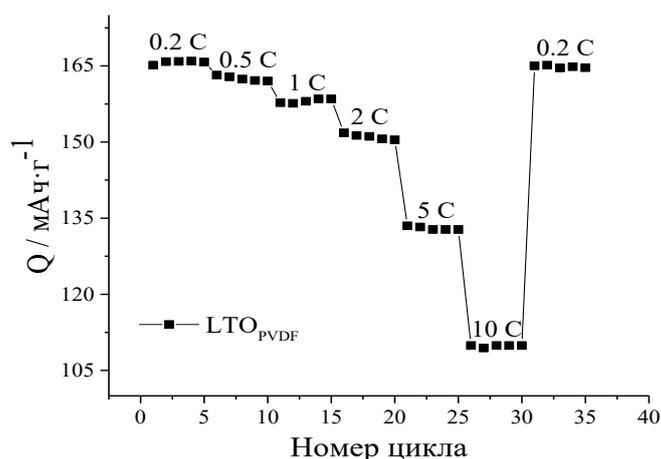


Рис. 21. Зависимость емкости от номера цикла для LTO_{PVDF} -электрода.

Исходя из этого результата, было проведено исследование электрохимических характеристик LTO-электродов с близкой массой электроактивного материала. Полученные массы составили: 9.27 мг для LTO_{PVDF} и 9.54 мг для LTO_{comb} .

Для материалов на основе LTO было проведено аналогичное сравнение удельной емкости материалов с различными связующими при отрицательных температурах. На рис. 22, а-б приведены зависимости удельной емкости электродов от температуры при токах: 0.5 С (88 мА·г⁻¹) и 1 С (175 мА·г⁻¹).

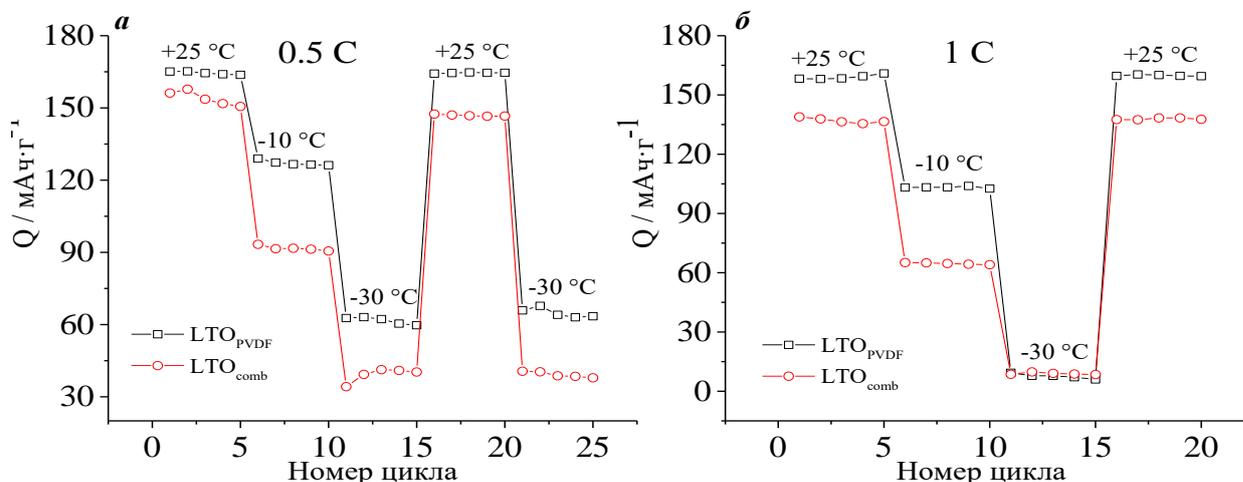


Рис. 22. Зависимость емкости LTO-электродов с разными связующими от температуры при токе: **а** – 0.5 С; **б** – 1 С.

С понижением температуры, как и в случае LMO-электродов, наблюдается уменьшение удельной емкости электродов при токах 0.5 С и 1 С: при $T = 25^{\circ}\text{C}$ емкости электродов LTO_{PVDF} и LTO_{comb} составляют 164 мАч·г⁻¹ и 151 мАч·г⁻¹, соответственно (ток 0.5 С, рис. 22, а), при $T = -30^{\circ}\text{C}$ емкости уменьшаются до 60 мАч·г⁻¹ и 40 мАч·г⁻¹. При регистрации заряд/разрядных кривых током 1 С емкость при 25°C составила 161 мАч·г⁻¹ и 136 мАч·г⁻¹, при отрицательной температуре наблюдается падение до нулевых значений. Это говорит о том, что LTO_{PVDF} и LTO_{comb} не работают при сильно отрицательных температурах при заряде и разряде токами 1 С и выше.

Из рис. 22 видно, что при одинаковом соотношении компонентов в электродном материале емкость LTO_{PVDF} электродов независимо от тока заряда и температуры выше, чем для электрода LTO_{comb}.

Заряд/разрядные кривые для LTO-электродов представлены на рис. 23, а-г. Как видно, происходит закономерное увеличение поляризации с понижением температуры. При комнатной температуре наблюдается более протяженное плато по потенциалу. При низких температурах для LTO_{comb} величина поляризации выше, чем для LTO_{PVDF} (рис. 23, в-г).

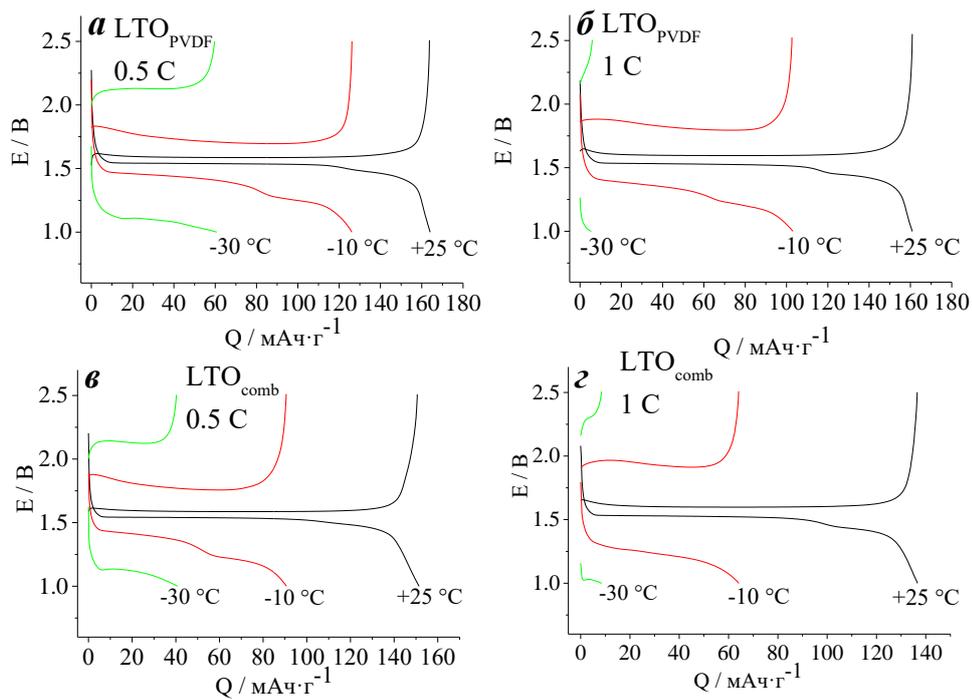


Рис. 23. Заряд/разрядные кривые для LTO -электродов с разными связующими в зависимости от температуры при токе 0.5 C (**а**, **в**) и 1 C (**б**, **г**): **а**, **б** – LTO_{PVDF} ; **в**, **г** – LTO_{comb} .

Итоги работы

В работе проведено исследование функциональных свойств электродов на основе LMO и LTO в диапазоне температур +25 – -30°C в зависимости от типа связующего методом гальваностатического заряд/разряда. Экспериментально установлено следующее:

- уменьшение емкости для всех типов электродов с понижением температуры;
- для LMO-электродов со связующим PEDOT:PSS/CMC емкость выше во всем указанном диапазоне температур;
- емкость LTO-электродов слабо зависит от типа связующего в указанном диапазоне температур.

Список цитированной литературы

- [1] Chen K, Yu Z, Deng S, Wu Q, Zou J and Zeng X 2015 Evaluation of the low temperature performance of lithium manganese oxide / lithium titanate lithium-ion batteries for start / stop applications *J. Power Sources* **278** 411–9
- [2] Yaakov D, Gofer Y, Aurbach D and Halalay I C 2010 On the Study of Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries That Can Work Over a Wide Temperature Range
- [3] Xu K 2008 Tailoring Electrolyte Composition for LiBOB 733–8
- [4] Smart M C, Ratnakumar B V and Surampudi S 2002 Use of Organic Esters as Cosolvents in Electrolytes for Lithium-Ion Batteries with Improved Low Temperature Performance 361–70
- [5] Potapenko A V and Kirillov S A 2014 Lithium manganese spinel materials for high-rate electrochemical applications *J. Energy Chem.* **23** 543–58
- [6] Nakayama M, Kaneko M and Wakihara M 2012 First-principles study of lithium ion migration in lithium transition metal oxides with spinel structure *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 13963–70
- [7] Duan L, Zhang X, Yue K, Wu Y, Zhuang J and Lü W 2017 Synthesis and Electrochemical Property of LiMn₂O₄ Porous Hollow Nanofiber as Cathode for Lithium-Ion Batteries *Nanoscale Res. Lett.* **12** 2–9
- [8] Kim J and Cho J 2007 Spinel Li₄Ti₅O₁₂ nanowires for high-rate Li-ion intercalation electrode *Electrochem. Solid-State Lett.* **10** 81–4
- [9] Hu B, Zhou X, Xu J, Wang X, Yuan N, Ge S and Ding J 2020 Excellent Rate and Low Temperature Performance of Lithium-Ion Batteries based on Binder-Free Li₄Ti₅O₁₂ Electrode *ChemElectroChem* **7** 716–22
- [10] Kubicka M, Bakierska M, Swietoslowski M, Chudzik K and Molenda M 2019 The Temperature Effect on the Electrochemical Performance of Sulfur-Doped LiMn₂O₄ in Li-Ion Cells *Nanomaterials* **9** 128–35
- [11] Lux S F, Lucas I T, Pollak E, Passerini S, Winter M and Kostecki R 2012 The mechanism of HF formation in LiPF₆ based organic carbonate electrolytes

- [12] Dai Y, Cai L and White R E 2013 Capacity Fade Model for Spinel LiMn_2O_4 Electrode *J. Electrochem. Soc.* **160** A182–90
- [13] Zhang W, Sun X, Tang Y, Xia H, Zeng Y, Qiao L, Zhu Z, Lv Z, Zhang Y, Ge X, Xi S, Wang Z, Du Y and Chen X 2019 Lowering Charge Transfer Barrier of LiMn_2O_4 via Nickel Surface Doping to Enhance Li^+ Intercalation Kinetics at Subzero Temperatures *J. Am. Chem. Soc.* **141** 14038–42
- [14] Chen K S, Xu R, Lu N S, Secor E B, Hamamoto K, Li Q, Kim S, Sangwan V K, Balla I, Guiney L M, Seo J W T, Yu X, Liu W, Wu J, Wolverton C, Dravid V P, Barnett S A, Lu J, Amine K and Hersam M C 2017 Comprehensive Enhancement of Nanostructured Lithium-Ion Battery Cathode Materials via Conformal Graphene Dispersion *Nano Lett.* **17** 2539–46
- [15] Marinaro M, Nobili F, Birrozzi A, Eswara Moorthy S K, Kaiser U, Tossici R, Marassi R, Moorthy S K E, Kaiser U, Tossici R and Marassi R 2013 Improved low-temperature electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ composite anodes for Li-ion batteries *Electrochim. Acta* **109** 207–13
- [16] Pu Z, Lan Q, Li Y, Liu S, Yu D and Lv X 2019 Preparation of W-doped hierarchical porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / brookite nanocomposites for high rate lithium ion batteries at $\text{À } 20^\circ\text{C}$ *J. Power Sources* **437** 226890
- [17] Song H, Yun S W, Chun H H, Kim M G, Chung K Y, Kim H S, Cho B W and Kim Y T 2012 Anomalous decrease in structural disorder due to charge redistribution in Cr-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ negative-electrode materials for high-rate Li-ion batteries *Energy Environ. Sci.* **5** 9903–13
- [18] Zheng H, Yang R, Liu G, Song X and Battaglia V S 2012 Cooperation between active material, polymeric binder and conductive carbon additive in lithium ion battery cathode *J. Phys. Chem. C* **116** 4875–82
- [19] Kim G T, Jeong S S, Joost M, Rocca E, Winter M, Passerini S and Balducci A 2011 Use of natural binders and ionic liquid electrolytes for greener and safer lithium-ion batteries *J. Power Sources* **196** 2187–94

- [20] Wang H-Q, Yin J, Li Q and Yin P 2014 Current Progress on the Preparation of Binders for Electrochemical Supercapacitors *Postdoc J.* **2**
- [21] Mancini M, Nobili F, Tossici R and Marassi R 2012 Electrochimica Acta Study of the electrochemical behavior at low temperatures of green anodes for Lithium ion batteries prepared with anatase TiO₂ and water soluble sodium carboxymethyl cellulose binder *Electrochim. Acta* **85** 566–71
- [22] Yen J, Chang C, Lin Y, Shen S and Hong J 2013 Effects of Styrene-Butadiene Rubber / Carboxymethylcellulose (SBR / CMC) and Polyvinylidene Difluoride (PVDF) Binders on Low Temperature Lithium Ion Batteries **160** 1811–8
- [23] Eliseeva S N, Shkreba E V., Kamenskii M A, Tolstopjatova E G, Holze R and Kondratiev V V. 2019 Effects of conductive binder on the electrochemical performance of lithium titanate anodes *Solid State Ionics* **333** 18–29
- [24] Vorobeva K A, Eliseeva S N, Apraksin R V., Kamenskii M A, Tolstopjatova E G and Kondratiev V V. 2018 Improved electrochemical properties of cathode material LiMn₂O₄ with conducting polymer binder *J. Alloys Compd.* **766** 33–44