

Правительство Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(СПбГУ)

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по научной  
работе СПбГУ

\_\_\_\_\_ С.В. Микушев  
« » \_\_\_\_\_ 2023 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ  
Разработка технологии создания низкотемпературных электродов для  
аккумуляторов высокой мощности: этап 1

Руководитель НИР,  
профессор,  
д.х.н



Левин О.В.

Санкт-Петербург 2023

## РЕФЕРАТ

Отчет 14 с., 12 источников.

Ключевые слова: *электрохимия, аккумуляторы, низкие температуры*

Объектом исследования настоящего этапа НИР являются низкотемпературные литий-ионные аккумуляторы. Целью данной работы является поиск компонентов (анодного материала и электролита) ЛИА, которые могут работать при пониженных и низких температурах. Работа включает литературный и патентный поиск, а также анализ необходимых эксплуатационных характеристик аккумулятора.

Результатом работы стали технические требования на анодный материал и электролит литий-ионного аккумулятора, способного функционировать при пониженных и низких температурах. Новизна работы заключается в определении круга анодных материалов и электролитов, удовлетворяющих данным требованиям. Полученные результаты могут быть применены для разработки низкотемпературных литий-ионных аккумуляторов. Экономическая значимость работы заключается в том, что она направлена на решение проблемы высокой стоимости коммерческих низкотемпературных аккумуляторных батарей.

## СОДЕРЖАНИЕ

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	5
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 Разработка технических требований к компонентам ЛИА.....	9
1.1 Разработка технических требований к анодному материалу.....	9
1.2 Разработка технических требований к электролиту .....	9
2 Определение круга компонентов ЛИА, способных работать при пониженных и низких температурах и совместимых с предлагаемым катодным материалом.....	10
2.1 Определение круга анодных материалов ЛИА, способных работать при пониженных и низких температурах и совместимых с предлагаемым катодным материалом .....	10
2.2 Определение круга электролитов ЛИА, способных работать при пониженных и низких температурах и совместимых с предлагаемым катодным материалом .....	11
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	14
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	15

## ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Пониженные температуры - Температуры в диапазоне от  $-20$  до  $+10$  °С

Низкие температуры

- Температуры ниже  $-20$  °С

температуры

## **ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

В настоящем отчете о НИР применяют следующие сокращения и обозначения:

ЛИА	- Литий-ионный аккумулятор
УНМ	- Углеродные наноматериалы
УНТ	- Углеродные нанотрубки

## ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы, способные работать при пониженных и низких температурах, крайне востребованы в условиях северных климатических зон, для всесезонного электротранспорта, а также для высоко автономного оборудования, такого как автоматические метеостанции. Эксплуатационные характеристики обыкновенных ЛИА, широко используемых в бытовых приборах, инструменте и электротранспорте, такие как емкость и мощность, существенно ухудшаются при пониженных температурах, а при низких температурах эксплуатация таких ЛИА становится невозможной. По этой причине создание ЛИА, пригодных к эксплуатации при пониженных и низких температурах, является отдельной задачей, требующей существенной модификации существующих ЛИА или создания новых.

Согласно данным патентного исследования, в настоящее время основным подходом к обеспечению работы коммерческих батарей ЛИА при пониженных и низких температурах является обеспечение поддержания достаточной для нормальной работы температуры батарей ЛИА на основе широко распространенных электродных материалов и электролитов. Необходимым элементом системы обеспечения рабочей температуры является эффективная теплоизоляция, снижающая теплотери батареи ЛИА. Однако эффективная теплоизоляция существенно увеличивает объем, вес и стоимость батареи ЛИА, что понижает её удельные эксплуатационные характеристики, и этот эффект тем более ярко выражен, чем меньше объем и масса теплоизолируемой батареи ЛИА, что делает теплоизоляцию маленьких батарей неэффективной. Кроме того, теплоизоляция препятствует охлаждению батареи ЛИА, что негативно сказывается на её способность воспринимать пиковые нагрузки и повышает риск её повреждения, возгорания и взрыва.

Для компенсации теплотерь, которые неизбежны даже при самой эффективной теплоизоляции батареи ЛИА, применяется её электроподогрев, расходующий её заряд. Это приводит к высокому саморазряду батареи, что снижает срок хранения батареи в заряженном виде. Кроме того, нагревательный элемент, расположенный внутри конструкции батареи ЛИА, является потенциальным источником перегрева, который повышает риск её повреждения, возгорания и взрыва.

Научно-техническая проблема, на решение которой направлен проект, заключается в разработке и/или поиске компонентов ЛИА, способных работать при пониженных и низких температурах. Такие материалы позволят исключить из конструкции батареи ЛИА излишнюю теплоизоляцию и систему подогрева, что существенно повысит её удельные эксплуатационные характеристики и безопасность.

В литературе описан ряд электродных материалов, функционирующих при

пониженных и низких температурах. Большинство таких материалов являются органическими материалами, что связано с их аморфной структурой и высокой пластичностью, что позволяет им интеркалировать/деинтеркалировать ионы лития при пониженных и низких температурах.

Целью исследований на данном этапе является поиск компонентов (анодного материала и электролита) ЛИА, которые могут работать при пониженных и низких температурах. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: разработать технические требования к анодному материалу и электролиту ЛИА, которые могут работать при пониженных и низких температурах, на основании анализа литературы определить круг анодных материалов и электролитов, которые будут использоваться для создания прототипов аккумуляторов, предусмотренных в настоящей НИР.

## **1 Разработка технических требований к компонентам ЛИА**

### **1.1 Разработка технических требований к анодному материалу**

Основным техническим требованием к анодному материалу для ЛИА, способных работать при пониженных и низких температурах, является критерий остаточной емкости при данных температурах, тогда как значение номинальной емкости (при нормальных условиях) менее важно и может существенно уступать коммерческим образцам. Однако также важным критерием является остаточная мощность при данных температурах. В силу того, что доля массы анодного материала в массе ЛИА невелика из-за его высокой номинальной емкости, падение емкости анодного материала даже в 3-4 раза не приведет к критическому снижению общей емкости ЛИА и является допустимым.

На основании вышеуказанных соображений были сформулированы следующие технические требования к анодному материалу для ЛИА, способных работать при пониженных и низких температурах:

- 1) Номинальная удельная емкость при нормальных условиях: не менее 160 мАч г<sup>-1</sup>
- 2) Удельная емкость при температуре -20 °С: не менее 100 мАч г<sup>-1</sup>
- 3) Удельная емкость при температуре -50 °С: не менее 60 мАч г<sup>-1</sup>
- 4) Номинальная удельная мощность при нормальных условиях: не менее 360 мВт г<sup>-1</sup>
- 5) Удельная мощность при температуре -20 °С: не менее 100 мВт г<sup>-1</sup>
- 6) Удельная мощность при температуре -50 °С: не менее 30 мВт г<sup>-1</sup>

### **1.2 Разработка технических требований к электролиту**

Основным техническим требованием к электролиту для ЛИА, способных работать при пониженных и низких температурах, является его электрическая проводимость при данных температурах, которая определяет омический скачок в слое электролита, а, следовательно, падение напряжения на этом слое и тепловыделение (потери) за счет активной мощности. Следствием этого является критерий температуры фазового перехода (плавления или гелеобразования) электролита, а также растворимость соли электролита в растворителе при пониженных и низких температурах. При этом растворитель, составляющий электролит, должен иметь достаточно высокую температуру кипения, чтобы не закипать и не создавать кавитацию при эксплуатации и небольшом нагревании. Также важным параметром является объемная концентрация ионов в электролите, которая влияет на кинетику интеркаляции ионов в электродные материалы.

На основании вышеуказанных соображений были сформулированы следующие технические требования к электролиту для ЛИА, способных работать при пониженных и низких температурах:



- 1) Температура фазового перехода (плавление/гелеобразование): не выше  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 2) Температура кипения: не ниже  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 3) Номинальная удельная проводимость при нормальных условиях: не ниже  $0.2\text{ мСм см}^{-1}$
- 4) Удельная проводимость при температуре  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ : не ниже  $0.02\text{ мСм см}^{-1}$
- 5) Удельная проводимость при температуре  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ : не ниже  $0.001\text{ мСм см}^{-1}$
- 6) Концентрация ионов лития в электролите: не ниже  $1\text{ М}$

## **2 Определение круга компонентов ЛИА, способных работать при пониженных и низких температурах и совместимых с предлагаемым катодным материалом**

### **2.1 Определение круга анодных материалов ЛИА, способных работать при пониженных и низких температурах и совместимых с предлагаемым катодным материалом**

Согласно анализу литературы, существует несколько классов анодных материалов, удовлетворяющих разработанным техническим требованиям. При пониженных и низких температурах сохраняют емкостные и мощностные характеристики в первую очередь анодные материалы, функционирующие по конверсионному и сплавообразующему механизмам, тогда как интеркаляционные материалы, в числе которых и графит, используемый в большинстве коммерческих ЛИА, при пониженных температурах существенно теряют в емкостных и мощностных характеристиках, а при низких температурах полностью перестают функционировать.

- 1) Семейство нанодисперсных титанатов лития [1]. За счет более высокой (в 30-50 раз) удельной площади поверхности, меньшего изменения объема при интеркаляции ионов лития и, как следствие, меньшего потенциального барьера интеркаляции ионов лития по сравнению с углеродными анодными материалами, нанодисперсный титанат лития сохраняет достаточно высокие удельные емкостные и мощностные характеристики при пониженных и низких температурах, удовлетворяя разработанным техническим требованиям [2].
- 2) Семейство конверсионных материалов на основе оксидов металлов, таких как оксид никеля или олова [3, 4]. В компактном состоянии такие материалы неспособны к работе при пониженных и низких температурах из-за малой скорости распространения фронта конверсии, однако будучи нанесенными тонким слоем на дисперсные носители, такие как углеродные наноматериалы или графеноподобный нитрид углерода, эти оксиды приобретают свойства низкотемпературных анодных материалов. Такие композитные материалы сохраняют достаточно высокие удельные емкостные и мощностные

характеристики при пониженных и низких температурах, удовлетворяя разработанным техническим требованиям.

- 3) Семейство УНМ, таких как графен и УНТ [5]. В отличие от графита, имеющего слоистую структуру и испытывающего сильное анизотропное расширение при интеркаляции ионов лития за счет увеличения межплоскостного расстояния при образовании фазы  $\text{LiC}_6$ , литиирование УНМ происходит не по интеркаляционному механизму, а только по поверхности наночастиц, что позволяет избежать расширения фазы при литиировании. Одностенные УНТ и восстановленный оксид графена также сохраняют достаточно высокие удельные эксплуатационные характеристики при пониженных и низких температурах и удовлетворяют разработанным техническим требованиям.
- 4) Семейство полуметаллических материалов, таких как нанодисперсный кремний и германий [6, 7]. Такие материалы образуют сплавы с литием даже при низких температурах. Сплавообразование характеризуется достаточно низким потенциальным барьером, что позволяет нанодисперсным кремнию и германию также сохранять достаточно высокие удельные эксплуатационные характеристики при пониженных и низких температурах и удовлетворяют разработанным техническим требованиям.
- 5) Семейство органических полимеров, таких как поли(пара-фенилен) [8]. За счет аморфной структуры, литиирование таких полимеров также не сопровождается существенным изменением объема фазы. Поли(пара-фенилен) и некоторые его производные также сохраняют достаточно высокие удельные эксплуатационные характеристики при пониженных и низких температурах и удовлетворяют разработанным техническим требованиям.

## **2.2 Определение круга электролитов ЛИА, способных работать при пониженных и низких температурах и совместимых с предлагаемым катодным материалом**

Круг растворителей, которые удовлетворяли бы разработанным техническим требованиям в части температуры фазовых переходов, и при этом были бы способны растворять соли лития и обеспечивать их заметную электролитическую диссоциацию, достаточно узок. Круг солей лития, которые обеспечивали бы достаточную растворимость и электрическую проводимость раствора при пониженных и низких температурах, также весьма ограничен. Коммерческие электролиты на базе гексафторфосфата лития и смеси органических карбонатов непригодны для функционирования аккумуляторов при низких температурах в силу их склонности к гелированию. Из литературы известно несколько

подходов к обеспечению соответствия электролитов для ЛИА разработанным техническим требованиям.

- 1) Введение в коммерческие электролиты на базе гексафторфосфата лития и смеси органических карбонатов добавок, снижающих температуру их фазового перехода и улучшающих растворимость гексафторфосфата лития при низких температурах [9]. Введение добавки сложного эфира, выступающего в качестве со-растворителя, позволяет обеспечить достаточно высокие эксплуатационные характеристики электролита при пониженных и низких температурах. Такие электролиты удовлетворяют разработанным техническим требованиям.
- 2) Использование фторированных карбонатных растворителей в сочетании с гексафторфосфатом лития [10]. Фторированные карбонатные растворители за счет ослабления межмолекулярных взаимодействий, характерного для фторорганических соединений, характеризуются существенным снижением температуры фазовых переходов. Использование фторированных карбонатных растворителей позволяет обеспечить достаточно высокие эксплуатационные характеристики электролита при пониженных и низких температурах. Такие электролиты удовлетворяют разработанным техническим требованиям.
- 3) Использование альтернативных растворителей, таких как простые эфиры (диоксолан, диметоксиэтан), сложные эфиры (бутилацетат, бутиролактон) и ионные жидкости [11]. Использование растворителей с низкой температурой плавления позволяет уйти от основной проблемы карбонатных растворителей, а также снизить потенциальный барьер десольватации ионов лития при интеркаляции в слой электродного материала. Использование таких растворителей позволяет обеспечить достаточно высокие эксплуатационные характеристики электролита при пониженных и низких температурах. Такие электролиты удовлетворяют разработанным техническим требованиям.
- 4) Использование альтернативных солей лития [11, 12]. Для повышения растворимости используют соли лития, лучше растворяющиеся при низких температурах, такие как тетрафторборат лития и бис(трифторметилсульфанил)имид лития. Использование таких солей позволяет получать электролиты с высокой концентрацией ионов лития при пониженных и низких температурах, что позволяет обеспечить достаточно высокие эксплуатационные характеристики электролита при пониженных и низких температурах. Электролиты на базе таких солей удовлетворяют разработанным техническим требованиям.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения данного этапа НИР были полностью решены поставленные задачи, а именно разработаны технические требования к анодному материалу и электролиту ЛИА, которые могут работать при пониженных и низких температурах, на основании анализа литературы определен круг анодных материалов и электролитов, которые будут использоваться для создания прототипов аккумуляторов, предусмотренных в настоящей НИР. В результате были разработаны технические требования к анодному материалу и электролиту ЛИА, отражающие необходимые эксплуатационные характеристики готового ЛИА при пониженных и низких температурах. Было определено пять семейств анодных материалов и четыре семейства электролитов, удовлетворяющих разработанным техническим требованиям.

По результатам выполнения данного этапа НИР был сделан вывод, что в настоящее время уровень техники позволяет использовать известные анодные материалы и электролиты для сборки прототипа ЛИА с разработанным катодным материалом. Был сделан вывод, что существует один коммерческий и четыре экспериментальных семейства анодных материалов, способных работать при пониженных и низких температурах и удовлетворяющих разработанным техническим требованиям. Также был сделан вывод, что существует четыре экспериментальных семейства электролитов, способных работать при пониженных и низких температурах и удовлетворяющих разработанным техническим требованиям.

Результаты данного этапа НИР могут быть использованы при создании низкотемпературных ЛИА с использованием различных инновационных катодных материалов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Yang X. G., Zhang G., Ge S., Wang C. Y. Fast charging of lithium-ion batteries at all temperatures // *Proc Natl Acad Sci U S A.* – 2018. – Т. 115, № 28. – С. 7266-7271.
2. Priyono B., Winowatan P. W., Syahrial A. Z., Faizah, Subhan A. Optimizing the performance of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/LTO by addition of silicon microparticle in half cell lithium-ion battery anode // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.* – 2018. – Т. 105.
3. Bai Z., Lv X., Liu D. H., Dai D., Gu J., Yang L., Chen Z. Two-Dimensional NiO@C-N Nanosheets Composite as a Superior Low-Temperature Anode Material for Advanced Lithium-/Sodium-Ion Batteries // *ChemElectroChem.* – 2020. – Т. 7, № 17. – С. 3616-3622.
4. Tan L., Lan X., Chen J., Zhang H., Hu R., Zhu M. LiF-Induced Stable Solid Electrolyte Interphase for a Wide Temperature SnO<sub>2</sub>-Based Anode Extensible to –50 °C // *Advanced Energy Materials.* – 2021. – Т. 11, № 39.
5. Lee M. J., Lee K., Lim J., Li M., Noda S., Kwon S. J., DeMattia B., Lee B., Lee S. W. Outstanding Low-Temperature Performance of Structure-Controlled Graphene Anode Based on Surface-Controlled Charge Storage Mechanism // *Advanced Functional Materials.* – 2021. – Т. 31, № 14.
6. Markevich E., Salitra G., Aurbach D. Low Temperature Performance of Amorphous Monolithic Silicon Anodes: Comparative Study of Silicon and Graphite Electrodes // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2016. – Т. 163, № 10. – С. A2407-A2412.
7. Gavrilin I. M., Kudryashova Y. O., Kuz'mina A. A., Kulova T. L., Skundin A. M., Emets V. V., Volkov R. L., Dronov A. A., Borgardt N. I., Gavrilov S. A. High-rate and low-temperature performance of germanium nanowires anode for lithium-ion batteries // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 2021. – Т. 888.
8. Huang X., Ma W., Tang L., Hu L., Chen Y., Zhang C., Ji X., Jiang J.-X. A conjugated poly(p-phenylene) anode with Na-solvent co-insertion enables high-rate and low-temperature Na-ion batteries // *Chemical Engineering Journal.* – 2023. – Т. 477.
9. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Chin K. B., Whitcanack L. D. Lithium-Ion Electrolytes Containing Ester Cosolvents for Improved Low Temperature Performance // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2010. – Т. 157, № 12.
10. Holoubek J., Yu M., Yu S., Li M., Wu Z., Xia D., Bhaladhare P., Gonzalez M. S., Pascal T. A., Liu P., Chen Z. An All-Fluorinated Ester Electrolyte for Stable High-Voltage Li Metal Batteries Capable of Ultra-Low-Temperature Operation // *ACS Energy Letters.* – 2020. – Т. 5, № 5. – С. 1438-1447.

11. Xu J., Wang X., Yuan N., Ding J., Qin S., Razal J. M., Wang X., Ge S., Gogotsi Y. Extending the low temperature operational limit of Li-ion battery to  $-80^{\circ}\text{C}$  // *Energy Storage Materials*. – 2019. – T. 23. – C. 383-389.

12. Zhao Q., Zhang Y., Tang F., Zhao J., Li S. Mixed Salts of Lithium Difluoro (Oxalate) Borate and Lithium Tetrafluoroborate Electrolyte on Low-Temperature Performance for Lithium-Ion Batteries // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – T. 164, № 9. – C. A1873-A1880.