

УДК 544.65+621.355.9

ПРОБЛЕМЫ ОПТИМИЗАЦИИ СООТНОШЕНИЯ АКТИВНЫХ МАСС В ЭЛЕКТРОДАХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

С. А. Ли¹, Е. В. Рыжикова¹, А. М. Скундин^{1,2✉}

¹Национальный исследовательский университет «МЭИ»
111250, Россия, Москва, Красноказарменная ул., 14

²Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Россия, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

✉ E-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию: 20.04.2020 / Принята: 04.05.2020 / Опубликовано: 30.06.2020

С использованием литературных данных о влиянии температуры на электрохимическое поведение электродов на основе LiFePO_4 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ как положительных и отрицательных электродов литий-ионного аккумулятора проведен расчёт разрядных характеристик аккумуляторов с такими электродами и различными соотношениями количества активного материала на электродах в диапазоне температур от -15 до $+60^\circ\text{C}$. Установлено, что с изменением температуры меняется характер зависимости удельной ёмкости аккумулятора, рассчитанной на суммарную массу активных веществ, от соотношения количеств активных материалов на разноименных электродах.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, соотношение активных масс, оптимизация аккумулятора.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

The Active Materials Ratio in Electrodes of Lithium-Ion Batteries: Optimisation Problems

Sergey A. Li¹, <https://orcid.org/0000-0001-8832-8446>, li.sergey.99@mail.ru

Evgeniya V. Ryzhikova¹, <https://orcid.org/0000-0002-0666-8197>, jeny4880523@gmail.com

Aleksander M. Skundin^{1,2✉}, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, askundin@mail.ru

¹National Research University “Moscow Power Engineering Institute”
14 Krasnokazarmennaya St., 111250 Moscow, Russia

²A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia

Received: 20 April 2020 / Accepted: 04 May 2020 / Published: 30 June 2020

Using literature information about the temperature effect on the electrochemical behavior of electrodes based on LiFePO_4 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ being positive and negative electrodes of a lithiumion battery, the discharge characteristics of batteries with such electrodes and various ratios of the amount of active material on the electrodes in the temperature range from -15 to $+60^\circ\text{C}$ were calculated. It was established that as the temperature changed, the type of the dependence of the specific capacity of the battery, calculated on the total mass of active materials, on the ratio of the quantities of active materials on unlike electrodes changed.

Keywords: lithium-ion battery, active mass ratio, battery optimization.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-68-72>

ВВЕДЕНИЕ

Рациональная конструкция литий-ионного аккумулятора (как и любого химического источника тока) предполагает, что ак-

тивные вещества положительного и отрицательного электродов находятся в стехиометрическом (или близком к нему) соотношении. Нарушение этого правила приводит к снижению удельной ёмкости и удельной

энергии, рассчитанных на массу всего аккумулятора. В то же время удельные ёмкости разных активных материалов по-разному изменяются при изменении температуры, и аккумулятор, сбалансированный при одной температуре, оказывается разбалансированным при других температурах. К сожалению, данных о влиянии температуры на поведение отдельных электродов в литературе крайне мало. Редкими примерами могут служить работы [1–6]. В работах [1, 2] приведены данные о влиянии температуры на электрохимическое поведение электродов на основе феррофосфата лития и титаната лития как положительных и отрицательных электродов литий-ионного аккумулятора. В настоящей работе с учётом этих литературных данных проведена оценка влияния соотношения количеств активных масс на электродах аккумулятора электрохимической системы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ на характеристики аккумулятора при разных температурах. Привлекательность такой электрохимической системы определяется тем, что активные вещества обоих электродов функционируют по двухфазному механизму, что обеспечивает их хорошую циклируемость при достаточно высоких токах нагрузки.

РАСЧЁТ ХАРАКТЕРИСТИК АККУМУЛЯТОРА

Теоретические удельные ёмкости титаната лития и феррофосфата лития близки (175 и 170 мА·ч/г соответственно). Практически реализуемые значения ёмкости зависят от тока нагрузки и температуры. При снижении температуры ёмкость уменьшается. Рис. 1, построенный по данным, приведенным в [1, 2], показывает, как зависит ёмкость электродов на основе титаната лития и феррофосфата лития при разряде в режиме около 1С от температуры.

Видно, что при снижении температуры уже до -15°C ёмкость электродов на основе титаната лития оказывается почти втрое меньше, чем у электродов на основе феррофосфата лития. Причины зависимости ёмкости электродов литий-ионных аккумулято-

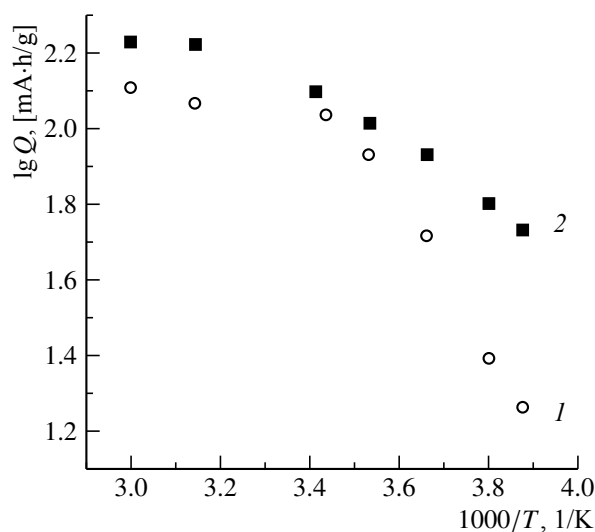


Рис. 1. Зависимость разрядной ёмкости электродов на основе LiFePO_4 (1) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (2) от температуры (по данным [1, 2])

Fig. 1. The dependence of the discharge capacity of the electrodes based on LiFePO_4 (1) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (2) versus temperature (according to [1, 2])

ров от температуры подробно обсуждаются в работах [3, 7], и они связаны с ростом поляризации при снижении температуры (при увеличении поляризации конечный потенциал разряда наступает раньше, т. е. при меньшей разрядной ёмкости). По мнению авторов [3], основное значение здесь имеет активационная поляризация, т. е. замедленность переноса заряда при внедрении или извлечении иона лития, тогда как в работе [7] основная роль отводится замедленности твердофазной диффузии. Именно поэтому зависимость разрядной ёмкости Q от температуры T построена в аррениусовских координатах $\lg Q, 1/T$, а производная этой зависимости формально имеет смысл некоей эффективной энергии активации.

С использованием разрядных кривых отдельных электродов, приведенных в [1, 2], были построены разрядные кривые виртуальных аккумуляторов системы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ при разных соотношениях количеств активных масс на электродах. Расчёты проводились для аккумуляторов, сбалансированных при температуре $+60^\circ\text{C}$ (загрузка $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ на отрицательном электроде в 1.24 раза больше, чем загруз-

ка LiFePO_4 на положительном электроде) и при температуре -15°C (соотношение загрузок $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и LiFePO_4 составляет 2.78), а также для некоего среднего аккумулятора с соотношением загрузок $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и LiFePO_4 , равным 2.00. Результаты приведены на рис. 2.

Первые выводы из рис. 2 тривиальны: с ростом соотношения активных масс на электродах увеличивается общее количе-

ство активных масс и увеличивается общая ёмкость аккумулятора, причем этот эффект сильнее проявляется при пониженных температурах.

Эти выводы наглядно иллюстрируются рис. 3, а, где показана зависимость общей ёмкости виртуальных аккумуляторов от температуры при условии, что общая масса активного вещества на положительном электроде всех аккумуляторов одинакова (1 г).

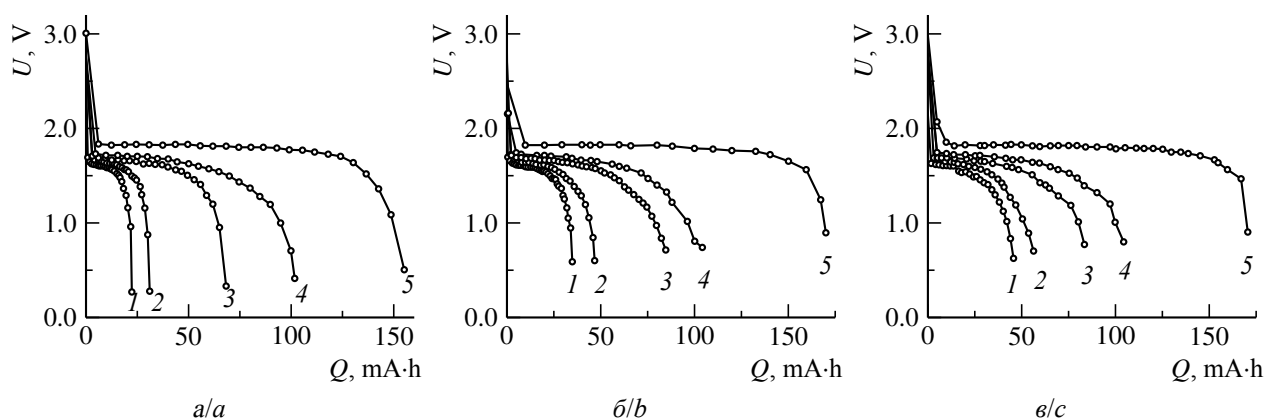


Рис. 2. Рассчитанные разрядные кривые для аккумуляторов с соотношением активных масс 1.24 (а), 2.00 (б) и 2.78 (в) при температурах, $^\circ\text{C}$: 1 – -15 , 2 – -10 , 3 – 0, 4 – 10, 5 – 60

Fig. 2. The calculated discharge curves for the batteries with an the active mass ratio of 1.24 (a), 2.00 (b) and 2.78 (c) at temperatures, $^\circ\text{C}$: 1 – -15 , 2 – -10 , 3 – 0, 4 – 10, 5 – 60

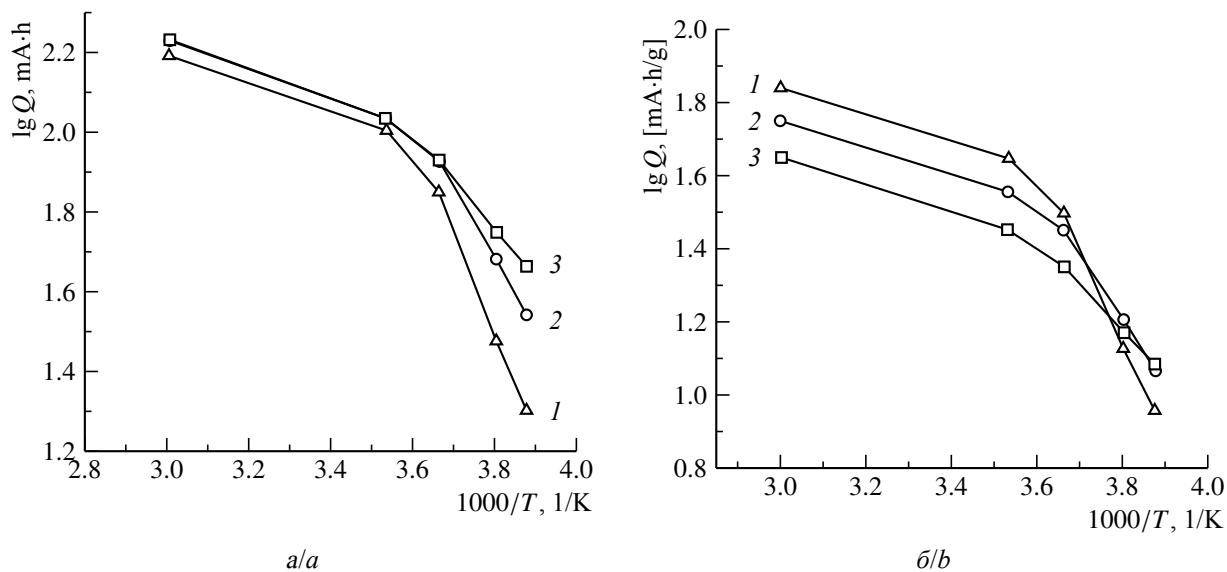


Рис. 3. Зависимость общей (а) и удельной (б) ёмкости виртуальных аккумуляторов от температуры при соотношении активных масс положительного и отрицательного электродов: 1 – 1:1.24, 2 – 1:2.00, 3 – 1:2.78

Fig. 3. Dependence of the total (a) and specific (b) capacity of virtual batteries on temperature at the ratio of active masses of the positive and the negative electrodes: 1 – 1:1.24, 2 – 1:2.00, 3 – 1:2.78

Как видно, при минимальной рассматриваемой температуре общая ёмкость аккумулятора, сбалансированного на эту температуру, в 2.3 раза превышает ёмкость аккумулятора, сбалансированного на температуру 60°C.

Гораздо интереснее температурная зависимость удельной ёмкости аккумуляторов, рассчитанной на суммарную массу активных веществ. Эта зависимость показана на рис. 3, б. При относительно высоких температурах (10 и 60°C) наибольшую удельную ёмкость имеют аккумуляторы с минимальным общим количеством активных веществ, что согласуется с рис. 1. При снижении температуры различие в удельных ёмкостях аккумуляторов уменьшается, при температуре -10°C оно ничтожно, а при температуре -15°C порядок расположения аккумуляторов по удельной ёмкости изменяется: минимальную удельную ёмкость имеет аккумулятор с соотношением активных масс 1 : 1.24.

Для оптимизации аккумулятора представляет интерес представить соотношения между удельной ёмкостью аккумулятора, соотношением масс активных веществ на электродах и температурой в таком виде, как показано на рис. 4.

Рис. 4 наглядно иллюстрирует, что чем больше разница в количествах активных веществ на разноименных электродах (т. е. чем для более низкой температуры сбалансирован аккумулятор), тем меньше удельная ёмкость аккумулятора изменяется с температурой.

В данной работе мы оперировали с удельной ёмкостью аккумулятора, рассчитанной только на массу активных материалов. Реально представляет интерес удельная ёмкость в расчёте на массу всего аккумулятора с учётом массы электролита, сепаратора, корпуса, электродных подложек, токоотводов и т. д. Коэффициент эффективности конструкции (соотношение реальной удельной ёмкости аккумулятора к удельной ёмкости в расчёте на массу активных веществ) зависит как от конструктивных особенностей,

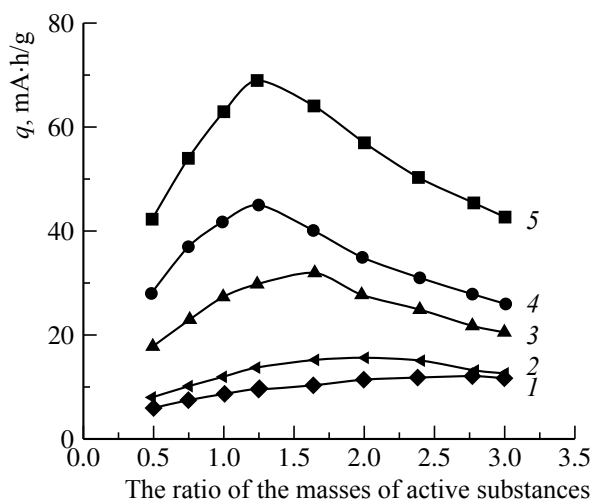


Рис. 4. Удельная ёмкость аккумуляторов с разным соотношением активных масс на положительном и отрицательном электродах при температурах, °C: 1 – -15°C, 2 – -10, 3 – 0, 4 – 10, 5 – 60

Fig. 4. The specific capacity of batteries with different ratios of active masses on the positive and the negative electrodes at temperatures, °C: 1 – -15°C, 2 – -10, 3 – 0, 4 – 10, 5 – 60

так и от абсолютной ёмкости аккумулятора. Обычно коэффициент эффективности конструкции составляет от 50 до 80%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разрядная ёмкость аккумуляторов зависит от температуры, причём температурные зависимости отдельных электродов могут различаться очень сильно. В настоящей статье с использованием данных о влиянии температуры на электрохимическое поведение электродов на основе LiFePO_4 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ как положительных и отрицательных электродов литий-ионного аккумулятора проведен расчёт разрядных характеристик аккумуляторов с такими электродами и различными соотношениями количества активного материала на электродах в диапазоне температур от -15 до 60°C. Установлено, что с изменением температуры меняется характер зависимости удельной ёмкости аккумулятора (рассчитанной на суммарную массу активных веществ) от соотношения количеств активных материалов на разноименных электродах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тусеева Е. К., Кулова Т. Л., Скундин А. М. Влияние температуры на поведение электродов из титаната лития // *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 1135–1143.
2. Тусеева Е. К., Кулова Т. Л., Скундин А. М., Галева А. К., Курбатов А. П. Влияние температуры на поведение электродов из феррофосфата лития // *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 329–334.
3. Singer J. P., Birke K. P. Kinetic study of low temperature capacity fading in Li-ion cells // *J. Energy Storage*. 2017. Vol. 13. P. 129–136.
4. Li Q., Jiao S., Luo L., Ding M. S., Zheng J., Cartmell S. S., Wang C.-M., Xu K., Zhang J.-G., Xu W. Wide-Temperature Electrolytes for Lithium-Ion

- Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. P. 18826–18835.
5. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. The low temperature performance of Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 115. P. 137–140.
6. Zhu G., Wen K., Lv W., Zhou X., Liang Y., Yang F., Chen Z., Zou M., Li J., Zhang Y., He W. Materials insights into low-temperature performances of lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 300. P. 29–40.
7. Кулова Т. Л. Влияние температуры на обратимые и необратимые процессы при интеркаляции лития в графит // *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 1221–1230.

REFERENCES

1. Tusseeva E. K., Kulova T. L., Skundin A. M. Temperature Effect on the Behavior of a Lithium Titanate Electrode. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2018, vol. 54, pp. 1186–1194.
2. Tusseeva E. K., Kulova T. L., Skundin A. M., Galeeva A. K., Kurbatov A. P. Temperature Effects on the Behavior of Lithium Iron Phosphate Electrodes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2019, vol. 55, pp. 194–199.
3. Singer J. P., Birke K. P. Kinetic study of low temperature capacity fading in Li-ion cells. *J. Energy Storage*, 2017, vol. 13, pp. 129–136.
4. Li Q., Jiao S., Luo L., Ding M. S., Zheng J., Cartmell S. S., Wang C.-M., Xu K., Zhang J.-G., Xu W. Wide-Temperature Electrolytes for Lithium-Ion

- Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, pp. 18826–18835.
5. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. The low temperature performance of Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2003, vol. 115, pp. 137–140.
6. Zhu G., Wen K., Lv W., Zhou X., Liang Y., Yang F., Chen Z., Zou M., Li J., Zhang Y., He W. Materials insights into low-temperature performances of lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 300, pp. 29–40.
7. Kulova T. L. Effect of Temperature on Reversible and Irreversible Processes during Lithium Intercalation in Graphite. *Russian J. Electrochem.*, 2004, vol. 40, pp. 1052–1059.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Ли Сергей Андреевич – студент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет “МЭИ”». Служебный тел.: +7 (495) 952-14-38, e-mail: li.sergey.99@mail.ru

Рыжикова Евгения Владимировна – студентка, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет “МЭИ”». Служебный тел.: +7 (495) 952-14-38, e-mail: jeny4880523@gmail.com

Скундин Александр Мордухаевич – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН). Служебный тел.: +7 (495) 952-14-38, e-mail: askundin@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Ли С. А., Рыжикова Е. В., Скундин А. М. Проблемы оптимизации соотношения активных масс в электродах литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2020. Т. 20, № 2. С. 68–72. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-68-72>

For citation

Li S. A., Ryzhikova E. V., Skundin A. M. The Active Materials Ratio in Electrodes of Lithium-Ion Batteries: Optimisation Problems. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 68–72 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-2-68-72>