

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 3. С. 133–149

Electrochemical Energetics, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 133–149

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-3-133-149>, EDN: RDMEZS

Научная статья

УДК 544.643 / .652

**КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА, ТОЛЩИНЫ И МОРФОЛОГИИ
ПОВЕРХНОСТИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

А. В. Ушаков[✉], К. С. Рыбаков, А. В. Хрыкина

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83*

Ушаков Арсений Владимирович, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Института химии, arsenivushakov@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0495-7750>

Рыбаков Кирилл Сергеевич, ассистент кафедры физической химии Института химии, rybakov-ks@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4821-2910>

Хрыкина Анна Валериевна, аспирант, ассистент кафедры физической химии Института химии, khryckina2015@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1198-0107>

Аннотация. Рассмотрены роль состава, толщины и морфологии поверхности электродных композитов на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ или $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с углеродным наноматериалом и поливинилиденфторидом на демонстрируемое ими электрохимическое поведение. Толщиной и морфологией поверхности электродов управляют совместно прокатом на вальцах с разным зазором и контролируем с применением 3D лазерной микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. При увеличении содержания углеродного наноматериала наблюдается увеличение удельной ёмкости электрода за счёт нефарадеевской компоненты вплоть до значений удельной ёмкости с кажущимся превышением теоретических возможностей $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ или $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. При прокате заготовок электрода мы наблюдаем, что электродные композиты на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с уменьшением зазора улучшают своё поведение в части начальной удельной ёмкости и стойкости к высоким токовым нагрузкам, а для композитов на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ наблюдаем экстремум. Делаем заключение, что для проявления электрохимической активности электродных композитов важен не только контакт $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ или $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с электролитом, но и трёхфазный контакт $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ или $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с частицами углеродного наноматериала и электролитом.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, Li-ion, электродный композит, углеродный наноматериал, углеродные нанотрубки, фосфат ванадия-лития, титанат лития

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10091).

Авторы благодарят А. М. Захаревича (ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», г. Саратов) за исследование методом сканирующей электронной микроскопии, Д. И. Морозова (АО «НПО «Орион», г. Москва) за регистрацию микрорельефа методом трехмерной сканирующей лазерной микроскопии.

Для цитирования: Ушаков А. В., Рыбаков К. С., Хрыкина А. В. Композитные электроды на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и углеродных нанотрубок: влияние состава, толщины и морфологии поверхности на электрохимические свойства // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 3. С. 133–149. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-3-133-149>, EDN: RDMEZS

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

Article

Composite electrodes based on $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and carbon nanotubes: The influence of composition, thickness and surface morphology on electrochemical properties

A. V. Ushakov[✉], K. S. Rybakov, A. V. Khrykina

Saratov State University
83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Arseni V. Ushakov, arsenivushakov@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0495-7750>

Kirill S. Rybakov, rybakov-ks@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4821-2910>

Anna V. Khrykina, khryckina2015@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1198-0107>

Abstract. The influence of the composition, the thickness and the surface morphology of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ or $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ based electrode composites with carbon nanomaterial and polyvinylidene fluoride on their electrochemical performance was examined. The thickness and the surface morphology of the electrodes were jointly controlled by rolling with different gaps and monitored using 3D laser microscopy and scanning electron microscopy. Increasing carbon nanomaterial content, the increase in the specific capacity of the electrode due to the non-Faradic component was observed up to the values of the specific capacity seemingly exceeding the theoretical capabilities of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ or $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. When rolling the electrode with decreasing gap, we observed that $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -based electrode composites improved their performance in terms of initial specific capacity and resistance to high current loads. As for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based composites we observed the extremum. We concluded that not only the contact of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ or $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with electrolyte, but the three-phase contact of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ or $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with carbon nanomaterial particles and electrolyte as well was important for the electrochemical activity of electrode composites.

Keywords: lithium-ion battery, Li-ion, electrode composite, carbon nanomaterial, carbon nanotubes, lithium vanadium phosphate, lithium titanate

Acknowledgments. The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 21-73-10091).

The authors are grateful to Andrei M. Zakharevich (Saratov State University) for the scanning electron microscopy study, Dmitrii I. Morozov (Joint-Stock company scientific and production association "Orion", Moscow) for registration of microrelief by three-dimensional scanning laser microscopy.

For citation: Ushakov A. V., Rybakov K. S., Khrykina A. V. Composite electrodes based on $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and carbon nanotubes: The influence of composition, thickness and surface morphology on electrochemical properties. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 3, pp. 133–149 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-3-133-149>, EDN: RDMEZS

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

ВВЕДЕНИЕ

Перезаряжаемые источники тока, способные к быстрому обмену энергией с питаемой ими или заряжающей их системами, являются неотъемлемым атрибутом современного общества. Одним из главных научных вызовов в области разработок и совершенствования химических источников тока является разработка и поиск функциональных материалов для электродов, сочетающих главные преимущества аккумуляторов (высокие удельные электроёмкость и энергоёмкость) и суперконденсаторов (высокая скорость обмена энергией).

Ряд твёрдых материалов, способных к обратимой интеркаляции лития или его извлечению, продемонстрировал выдающееся электрохимическое поведение в части

способности к скоростному накоплению заряда. Этой способностью обладают материалы на основе фосфата ванадия(III)-лития $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP, предполагаемый материал катода) и титаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO, предполагаемый материал анода). Их применение должно расширить перечень питаемых автономных устройств, поскольку электродные материалы на их основе демонстрируют высокие электрохимические характеристики в процессе испытаний в лабораторных макетах в паре с литиевым электродом или другими электродными материалами [1–4]. Помимо этого, эксплуатация аккумуляторов на основе данных композитов является безопасной [5]. В то же время возможность реализации характеристик этих материалов в одной электрохимической системе ограничена: продукты побочного процесса окисления элек-

тролита при заряде катода негативно сказываются на функциональном поведении анода; по неопределенным на данный момент причинам снижается возможная скорость электродного процесса с участием $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [6, 7].

Интересна концепция, альтернативная успешно коммерчески реализованным литий-ионным аккумуляторам (ЛИА), которая подразумевает использование в качестве отрицательного электрода интеркалируемого литием материала, а в качестве положительного электрода – материала с высокой площадью поверхности, способного к электрохимическому формированию двойного электрического слоя на границе раздела электрод/электролит [8]. Такие литий-ионные конденсаторы (ЛИК) способны к обмену электрическим зарядом с более высокой плотностью мощности, чем ЛИА, и предлагают более высокую удельную энергию, чем электрохимические суперконденсаторы. Это позволяет им объединить функции как ЛИА, так и суперконденсаторов [9]. Более высокая плотность мощности в значительной степени обусловлена отсутствием сопротивления переносу заряда, которое наблюдается в случае интеркаляции на положительном электроде. Предполагается, что ЛИК могут предложить более длительный срок службы, чем ЛИА, из-за отсутствия механизмов деградации, связанных с фарадеевскими реакциями, а также напряжений и деформаций, связанных с интеркаляцией на положительном электроде. Отрицательный электрод все еще подвергается фарадеевским реакциям и интеркаляции, но если используется материал с потенциалом в пределах окна стабильности электролита, такой как ЛТО, тогда деградация на этом электроде также может быть минимизирована. Существует множество комбинаций материалов для ЛИК. Одно семейство ЛИК изготавливается с использованием комбинации активированного угля, полимерных связующих и проводящих добавок в качестве положительного электрода и ЛТО с таким же связующим веществом и добавками, что и у отрицательного электрода, с гек-

сафторфосфатом лития (LiPF_6) в смеси органических растворителей (обычно 1 М в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната) в качестве электролита [10, 11]. Упрощенно: заряд такого ЛИК сопровождается внедрением ионов лития в структуру ЛТО, адсорбцией ионов PF_6^- на границе раздела активированного угля и электролита, разряд – обратными процессами.

Эффективность работы соответствующих материалов и электрохимических систем зависит не только от свойств твердых материалов, электролита и их межфазной границы, но также и от добавок, составляющих отдельные кристаллические или аморфные фазы [12]. Мы ставим задачу рассмотреть возможность сочетания различных по природе материалов – материала, способного к быстрой обратимой интеркаляции лития или его извлечению, и углеродного наноматериала, на котором ожидается значимое участие двойного электрического слоя.

В реализации электрохимического поведения композитного электрода нельзя исключать роль его толщины и морфологии поверхности. Поэтому мы ставим ещё одну задачу – управлять толщиной и морфологией поверхности совместно. В качестве такого способа управления этими характеристиками мы выбираем прокат на вальцах алюминиевой пластины с нанесённым на неё электродным композитом. Способ выбран с перспективой адаптации соответствующего воздействия в производстве литий-ионных аккумуляторов. Прокат электродных лент в производстве литий-ионных аккумуляторах является одним из ключевых этапов производства, от которого зависят параметры выпускаемых аккумуляторов: энергоэффективность (отдача по энергии), ресурс циклов и максимальные зарядный и разрядный токи [12].

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1. Изготовление рабочего электрода

Синтез материалов $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ осуществляли по ранее опи-

санним методикам [3, 4, 6, 7]. В качестве углеродного наноматериала использовали углерод наноструктурированный активированный «Арт-нано» марки НСУ «С», модифицированный диметилформамидом (ООО «Перспективные исследования и технологии», Республика Беларусь) (CNT). В качестве связующего применяли поливинилиденфторид (PVDF Solef®).

При подготовке электродного композита суспензия твёрдых материалов в 3.0 мас.% растворе PVDF в N-метилпирролидоне (х. ч., АО «ЭКОС-1», Россия), гомогенизированная перемешиванием с УЗИ-воздействием, наносилась на одну сторону алюминиевой пластины начальной толщиной 0.40 мм. Заготовки с нанесённой суспензией сушили в вакууме в течение 12 ч при температуре 110°C, затем осуществляли прокатку электродов на вальцах ВП-6 (ООО «Юмо», Россия). Степень уплотнения регулировалась установкой соответствующего зазора между вальцами. Прокат осуществляли в два этапа: на первом этапе зазор между вальцами составлял 0.30 мм, при этом заготовка электрода размещалась перпендикулярно вальцам, на втором этапе применялся зазор от 0.15 до 0.30 мм, при этом заготовка электрода размещалась параллельно вальцам. Уровень нанесения композита на токоотвод контролировался и составлял 2.0–5.0 мг·см⁻².

1.2. Исследование морфологии электродного композита

С целью изучения морфологии поверхности различных образцов в зависимости от степени уплотнения электродного материала на токоподводе проводили исследования на лазерном сканирующем конфокальном 3D микроскопе Keyence Series VK-X200 (Keyence Corporation of America, США). Для измерений были установлены оптимальные параметры микроскопа, включая увеличение (варьировалось от $\times 10$ до $\times 150$), яркость и контрастность изображения. После установки параметров образцы были помещены на измерительную платформу микроско-

па. Затем было проведено сканирование образцов, в процессе которого были получены 2D- и 3D-изображения поверхности. Полученные изображения были проанализированы с помощью программного обеспечения VK Viewer, которое позволяет изучать морфологию поверхности образцов, включая такие параметры, как шероховатость, глубина рельефов, размеры частиц и другие.

Для задачи изучения морфологии электродных композитов также применяли сканирующую электронную микроскопию (Автоэмиссионный сканирующий (растровый) электронный микроскоп MIRA II LMU, оснащённый EDX-элементным анализатором, TESCAN, Чехия). Применялись увеличения от $\times 500$ до $\times 100000$.

1.3. Электрохимические измерения

Электрохимические исследования полученных образцов осуществляли методом гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии. В качестве рабочего электрода использовались электродные композиты на основе LVP или LTO с разным соотношением активного компонента и углеродным наноматериалом, а в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовался металлический литий. В качестве электролита применялся 0.67 М раствор LiClO₄ в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (соотношение 7 : 3 по объёму) (АО «Литий-элемент», Россия). Электролит в тестируемых ячейках был в избытке. Сборка электрохимических ячеек осуществлялась в перчаточном боксе в атмосфере аргона высокой чистоты (ООО «Праксайр Волгоград», Россия), высушенного с применением P₂O₅ и насыщенного парами используемого электролита.

Для электрохимических исследований применяли оборудование: многоканальный потенциостат-гальваностат P-20X8 и одноканальный потенциостат P-45X с модулем импеданса FRA-24M (ООО «Элинс», Россия). Исследования осуществляли при контролируемой температуре в суховоздушном термостате ТС-1/80 СПУ (АО «Смоленское

СКТБ СПУ», Россия) или с применением жидкостного программируемого термостата PolyScience «AlexRedCTD» (США).

Для обработки и визуализации полученных данных использовался программный код [13], написанный на языке Python.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Особенности электрохимического поведения электродных композитов разного состава с LVP или LTO и углеродным наноматериалом

Гальваностатическое циклирование электродов на основе композитов LVP или LTO с углеродными наноматериалами выявило кажущееся превышение практической удельной ёмкости интеркаляционного материала в сравнении с теоретической, всё более значимое с увеличением содержания углеродного наноматериала. Так, для электродов с соотношением LVP: углеродный наноматериал: PVDF 5:85:10 (по массе) в диапазоне потенциалов от 2 до 4.6 В vs. Li^+/Li удельная ёмкость в расчёте на интеркаляционный материал превышает 400 мА·ч/г при теоретическом пределе 197 мА·ч/г (рис. 1). Для электродов на основе LTO аналогичного состава в диапазоне потенциалов от 1 до 2.5 В vs. Li^+/Li также наблюдается значимое превышение над теоретической возможностью LTO 175 мА·ч/г (рис. 2). Для композитов, включающих только углеродный наноматериал, удельная ёмкость не превышает 20 мА·ч/г. С увеличением содержания углеродного наноматериала форма зарядных и разрядных кривых при сохранении площадей, характерных для интеркаляционного материала LVP или LTO, включает длинные наклонные участки, характерные для углеродного наноматериала. Это указывает на возрастающую долю нефарадеевской компоненты в ёмкости композита. Из-за большой протяжённости соответствующих участков и при высокой поляризации мы наблюдаем существенное увеличение разницы средних потенциалов при заряде и разряде

при увеличении содержания углеродного наноматериала.

При этом циклическая вольтамперометрия (ЦВ) (рис. 3, 4) показывает, что пики катодного и анодного полуциклов становятся острее и по потенциалам существенно сближаются (для температуры 30°C в случае композита с соотношением LTO: CNT = 60:30 разница положений экстремумов 0.47 В, а для LTO: CNT = 5:85–0.10 В). Это указывает на то, что увеличение содержания углеродных нанотрубок в композите положительно сказывается на поведении LTO за счёт улучшения условий протекания процессов на границе электродного материала и жидкого электролита. Аналогичный эффект наблюдаем для LVP.

Измерения, выполненные методом ЦВ в широком диапазоне потенциалов при разных температурах, проявляют дополнительные электрохимические процессы. В то время как во всём рассмотренном интервале температур (от –10 до 40°C) для композита с LTO: CNT = 60:30 мы не наблюдаем пиков, дополнительных к характерным для LTO (см. рис. 3), для композита с LTO: CNT = 5:85 видим симметричные пары пиков для анодного и катодного полуциклов в интервале от 3.5 до 4.0 В, которые становятся острее с ростом температуры (см. рис. 4). Для последнего композита с ростом температуры в анодном полуцикле проявляется пик при 1.2–1.3 В. В катодной области при этом наблюдаем нарушение выпуклости пика, характерного для LTO.

2.2 Особенности электрохимического поведения электродных композитов с LVP или LTO и углеродным наноматериалом разной толщины и морфологии поверхности

Электрохимическое поведение электродных композитов на основе LVP и углеродного наноматериала ожидаемо улучшается в ряде образцов, для которого уменьшается толщина зазора между вальцами.

Рис. 5 иллюстрирует кривые заряда и разряда композитов на основе LVP и уг-

леродных нанотрубок в составе электродов с разным уровнем обсуждаемого воздействия, а рис. 6 – зависимости удельной разрядной ёмкости LVP от тока разряда при симметричном заряде и при заряде малым током (0.2 С). Упомянутое улучшение поведения заключается в: 1) увеличении начальной удельной ёмкости при токах 0.1–0.2 С на 30%; 2) увеличении токов, для которых наблюдается удельная ёмкость выше 100 мА·ч/г, с 1 С до 50 С; 3) уменьшении поляризации, соот-

ветственно, увеличении энергоэффективности (для тока 1 С разность средних напряжений заряда и разряда уменьшилась с 0.9 до 0.18 В, отдача по энергии в макете с литиевым противоэлектродом увеличилась с 79 до 95%) – для электрода с наименьшим зазором 0.15 мм при прокате в сравнении с электродом, который не подвергался прокату).

Рис. 7 иллюстрирует кривые заряда и разряда композитов на основе LTO и углеродных нанотрубок в составе электродов

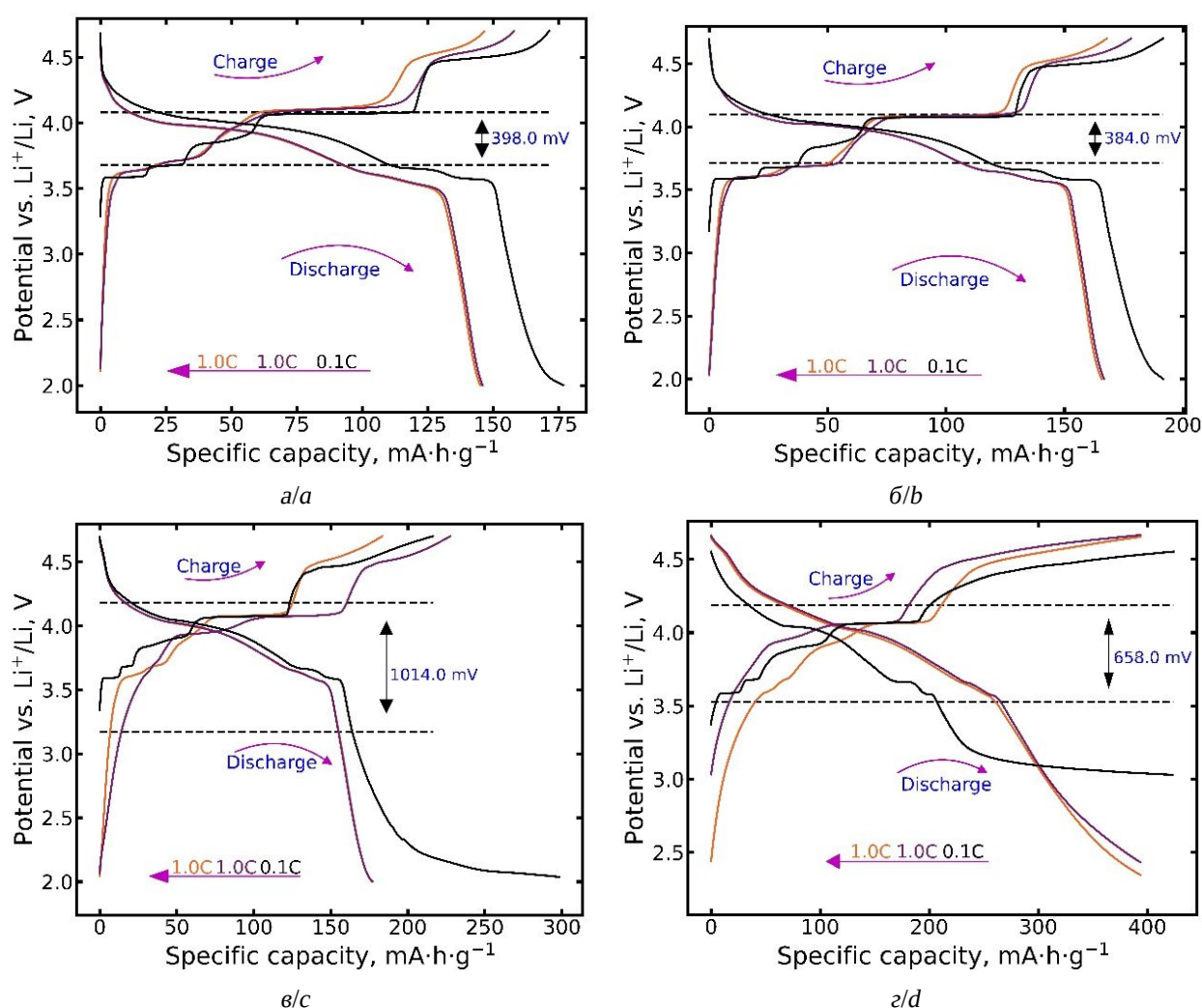


Рис. 1. Кривые гальваностатического заряда и разряда электродов на основе композитов LVP с углеродными нанотрубками (CNT). Ёмкость приведена к единице массы LVP: а – LVP : CNT = 85 : 5, масса LVP в электроде 4.1 мг; б – LVP : CNT = 65 : 25, масса LVP в электроде 3.1 мг; в – LVP : CNT = 25 : 65, масса LVP в электроде 2.1 мг; г – LVP : CNT = 5 : 85, масса LVP в электроде 0.33 мг. Температура 30°C (цвет онлайн)

Fig. 1. Galvanostatic charge and discharge curves of the electrodes based on LVP composites with carbon nanotubes (CNT). The capacity is given per unit mass of LVP: a – LVP : CNT = 85 : 5, LVP mass in the electrode 4.1 mg; b – LVP : CNT = 65 : 25, LVP mass in the electrode 3.1 mg; c – LVP : CNT = 25 : 65, LVP mass in the electrode 2.1 mg; d – LVP : CNT = 5 : 85, LVP mass in the electrode 0.33 mg. The temperature is 30°C (color online)

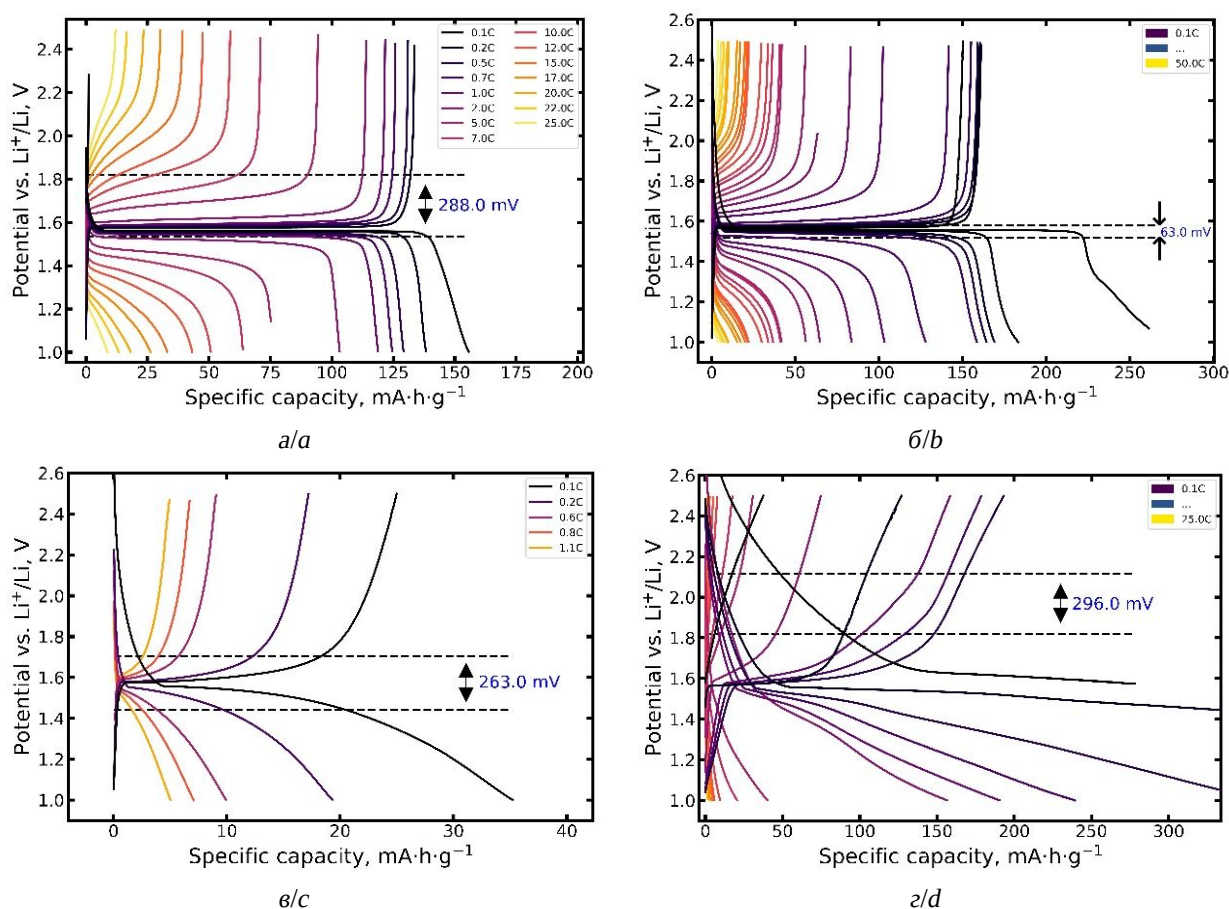


Рис. 2. Кривые гальваностатического заряда и разряда электродов на основе композитов LTO с углеродными нанотрубками (CNT). Ёмкость приведена к единице массы LTO: *a* – LTO : CNT = 85 : 5, масса LTO в электроде 3.9 мг; *b* – LTO : CNT = 60 : 30, масса LTO в электроде 4.1 мг; *в* – LTO : CNT = 30 : 60, масса LTO в электроде 3.9 мг; *г* – LTO : CNT = 5 : 85, масса LTO в электроде 0.49 мг. Температура 30°C (цвет онлайн)

Fig. 2. Galvanostatic charge and discharge curves of the electrodes based on LTO composites with carbon nanotubes (CNT). The capacity is given per unit mass of LTO: *a* – LTO : CNT = 85 : 5, LTO mass in the electrode 3.9 mg; *b* – LTO : CNT = 60 : 30, LTO mass in the electrode 4.1 mg; *c* – LTO : CNT = 30 : 60, LTO mass in the electrode 3.9 mg; *d* – LTO : CNT = 5 : 85, LTO mass in the electrode 0.49 mg. The temperature is 30°C (color online)

с разным уровнем обсуждаемого воздействия и зависимость удельной разрядной ёмкости LTO от тока разряда при симметричном заряде. Электрод, не подвергавшийся прокату, при токе 0.1 С функционировал с высоким перенапряжением около 1 В и в диапазоне потенциалов от 1 до 2.5 В показал удельную анодную ёмкость меньше 1 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$. Для этого ряда композитов отмечаем, что по мере уменьшения зазора между вальцами до 0.20 мм электрохимическое поведение LTO улучшается, а электрод после проката с зазором 0.15 мм демонстрирует более низкую начальную анодную удельную ёмкость

и менее пригоден к большим токовым нагрузкам.

Распределение композита по толщине, а также морфология поверхности, её шероховатость контролировались с помощью лазерной сканирующей микроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Рис. 8, 9 иллюстрируют контроль шероховатости электродных композитов с применением лазерной сканирующей микроскопии. Для случая проката заготовок электродов с композитом, содержащим LTO, углеродный наноматериал и PVDF-связующее, наблюдаем формирование чёткого градиента толщи-

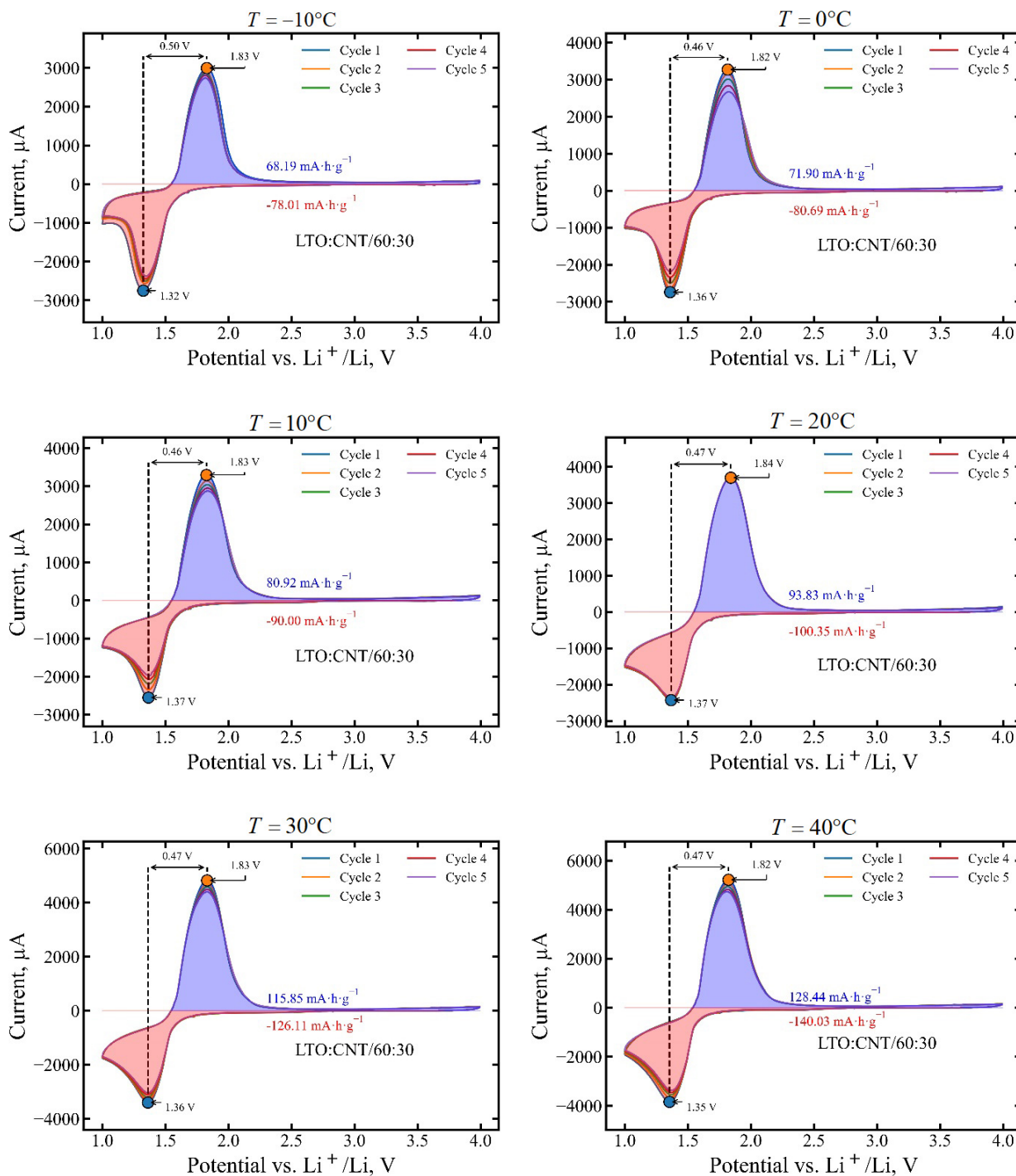


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы электрода на основе композита LTO с углеродными нанотрубками (CNT). LTO : CNT = 60 : 30. Масса LTO в электроде 4.1 мг. Скорость развёртки 1 мВ/с. Температура приведена у каждой диаграммы (цвет онлайн)

Fig. 3. Cyclic voltammograms of the electrode based on LTO composite with carbon nanotubes (CNT). LTO : CNT = 60 : 30. The mass of LTO in the electrode is 4.1 mg. The sweep rate is 1 mV/s. The temperature is given at each diagram (color online)

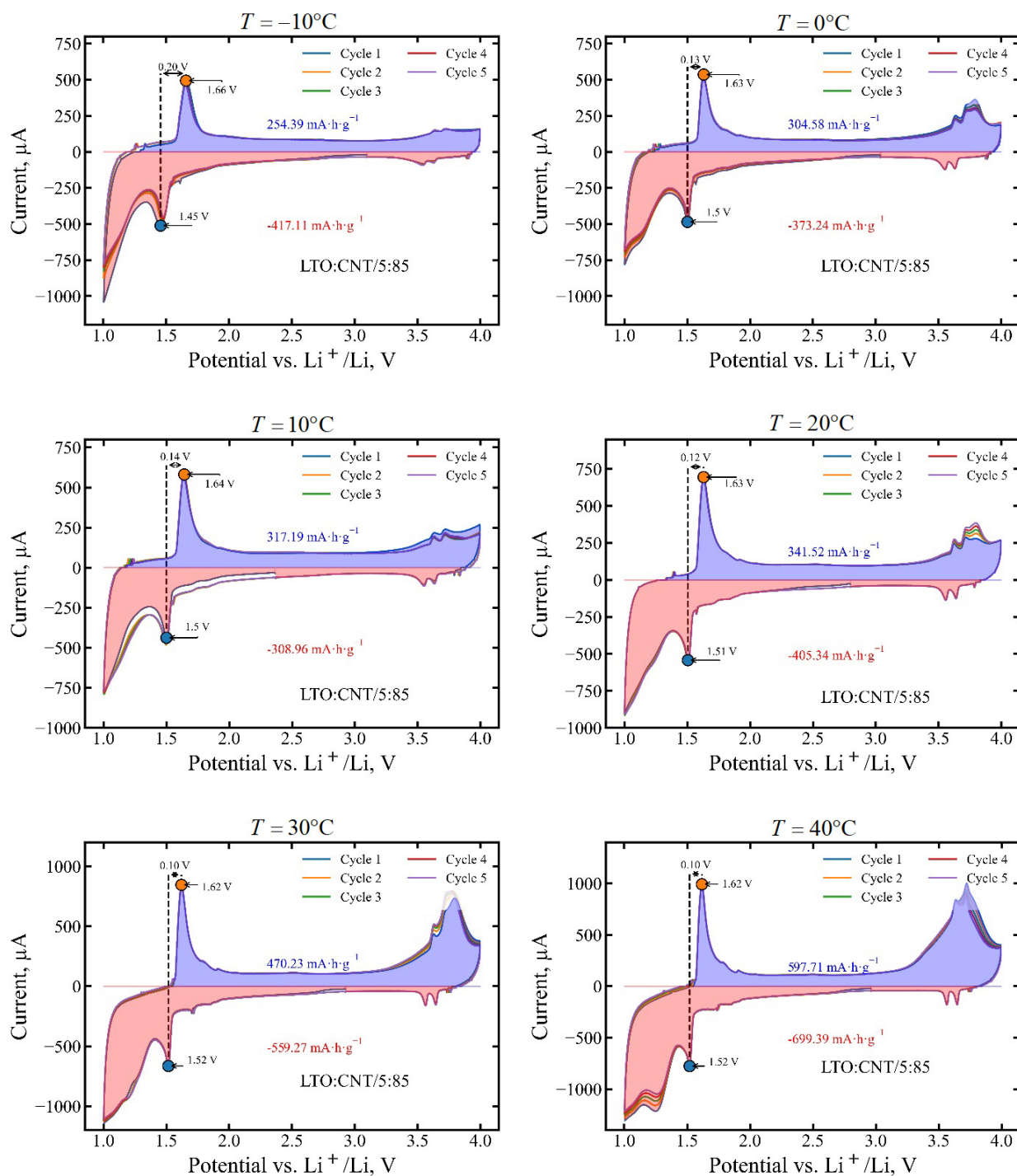


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы электрода на основе композита LTO с углеродными нанотрубками (CNT). LTO : CNT = 5 : 85. Масса LTO в электроде 0.33 мг. Скорость развёртки 1 мВ/с. Температура приведена у каждой диаграммы (цвет онлайн)

Fig. 4. Cyclic voltammograms of the electrode based on LTO composite with carbon nanotubes (CNT). LTO : CNT = 5 : 85. The mass of LTO in the electrode is 0.33 mg. The sweep rate is 1 mV/s. The temperature is given at each diagram (color online)

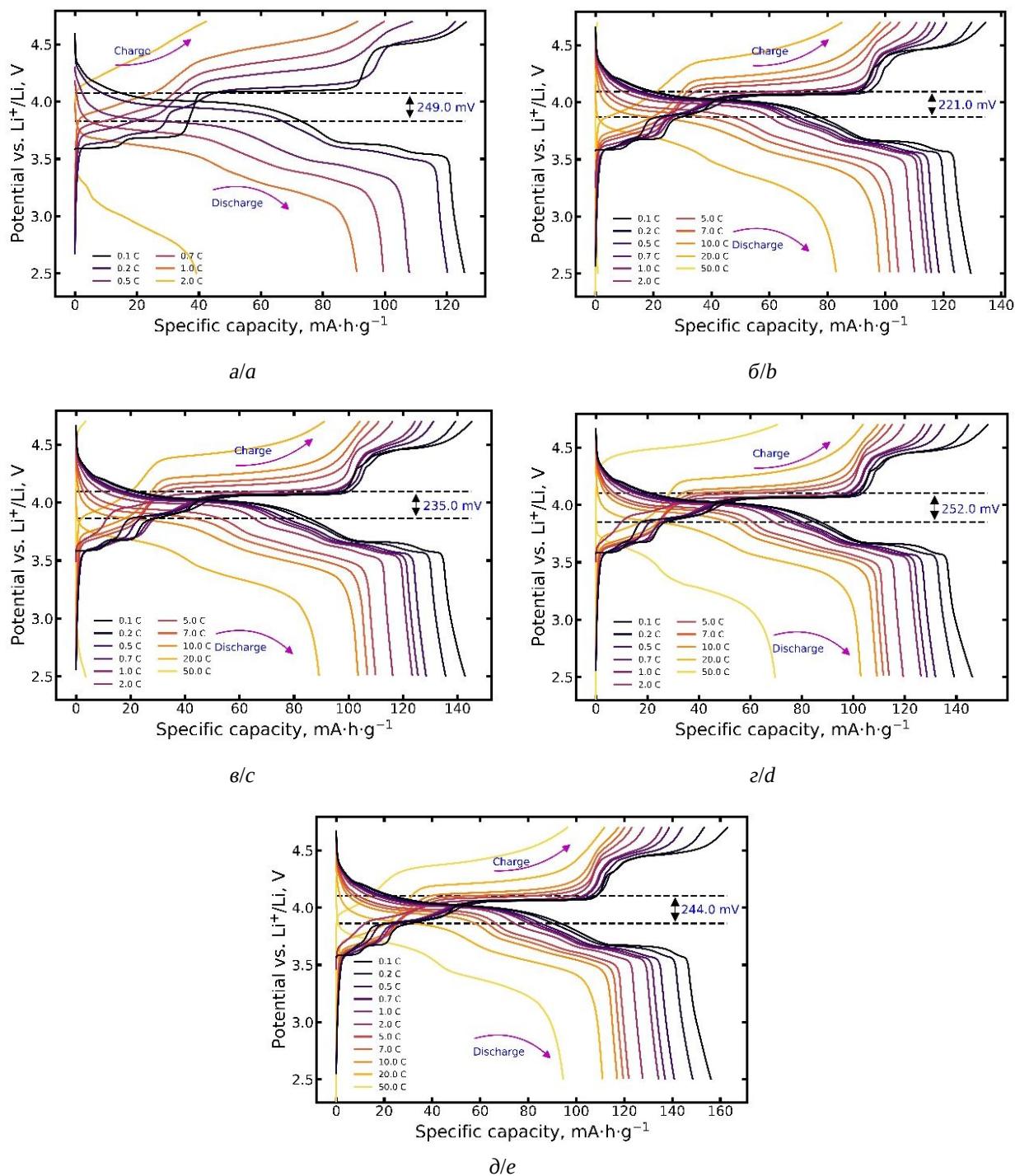


Рис. 5. Кривые гальваностатического заряда и разряда разными токами электродов на основе композитов LVP с углеродным наноматериалом CNT и PVDF (массовое соотношение 85:5:10) при температуре 30°C. Токи заряда и разряда симметричны: а – электрод без проката; б, в, г, д – электроды с прокатом на вальцах с разным зазором (0,30, 0,25, 0,20 и 0,15 мм соответственно) (цвет онлайн)

Fig. 5. Galvanostatic charge and discharge curves at different currents of the electrodes based on LVP composites with carbon nanomaterial CNT and PVDF (mass ratio 85:5:10) at 30°C. The charge and discharge currents are symmetrical: a – electrode without rolling; b, c, d, e – electrodes rolled with different gaps (0.30, 0.25, 0.20 and 0.15 mm, respectively) (color online)

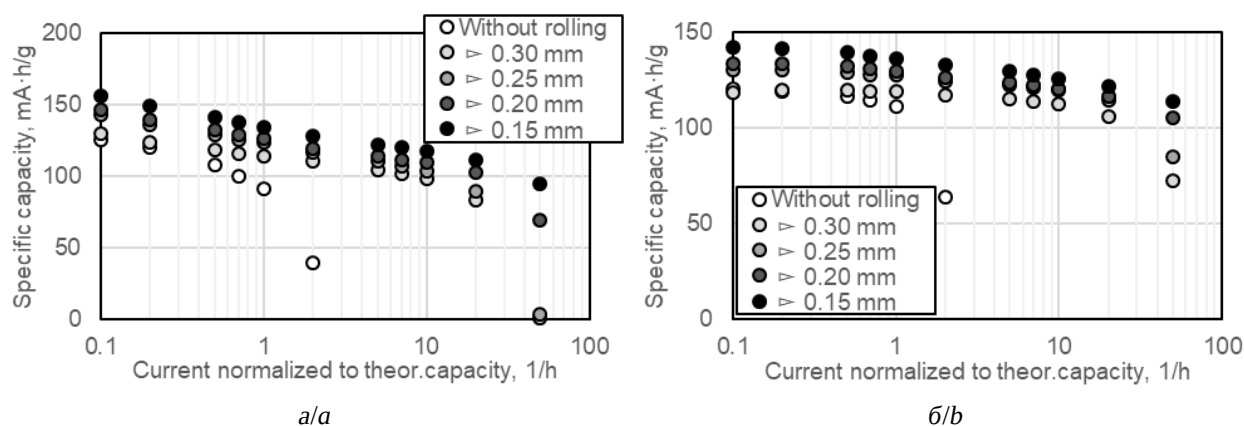


Рис. 6. Токвые зависимости удельной разрядной ёмкости LVP в составе композита с углеродным наноматериалом и PVDF при разном воздействии: без воздействия и прокат на вальцах с зазором от 0.15 до 0.30 мм: *a* – токи заряда и разряда симметричны, *б* – ток заряда 0.2 С

Fig. 6. The current dependences of the specific discharge capacity of LVP in the composite with carbon nanomaterial and PVDF at different exposure: without exposure and rolled with the gap from 0.15 to 0.30 mm: *a* – the charge and discharge currents are symmetrical, *b* – the charge current is 0.2 С

ны вдоль направления перемещения заготовки при прокате (для заготовки электрода с наименьшим зазором между вальцами этот градиент толщины составляет до 40 мкм на каждые 1.5 мм вдоль заготовки). Для случая с композитом на основе LVP мы данного эффекта не наблюдаем. Это указывает на то, что электродный композит активного материала с углеродными нанотрубками и полимерным связующим обладает свойствами вязкоупругого тела. В наших случаях для композита с LTO доминирует вязкая компонента, отвечающая за движение материала вдоль направления напряжения и наличие градиента толщины после снятия напряжения, а для композита с LVP доминирует упругая (эластичная) компонента, отвечающая за отсутствие значимого градиента толщины после снятия напряжения. Для композитов наблюдаем значительное снижение шероховатости электрода – имевшиеся в исходных заготовках острые выступы сминаются, частично заполняя прилегающие углубления.

Анализ методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 10, 11) показывает неоднородность распределения компонентов электродного композита, обнаруживаемую на снимках с масштабом, соответствующим десяткам микрометров – выделяются «тёмные» замкнутые области с эффектом

матового стекла, с длиной секущих до 10–20 мкм и долей от общей картины около 15%. Анализ при большем увеличении показывает, что в этих областях преимущественно располагаются клубки не распутанных углеродных нанотрубок в полимерном окружении. Остальная область представлена частицами активного материала, окутанными меньшими клубками углеродных нанотрубок и связующим. При этом углеродный материал более плотно прилегает к частицам активного материала для случая с заготовками, прокатанными с меньшим зазором между вальцами. Существенное значение в заготовке электродов отводим порядку смешения компонентов. Более равномерный морфологический состав электрода получается, если сначала получать суспензию углеродных нанотрубок в растворе полимерного связующего, затем продолжать гомогенизацию с внесением активного материала.

Сопоставление данных электрохимического поведения, толщины и морфологии электродного композита активного литий-аккумулирующего материала с углеродными нанотрубками и полимерным связующим позволяет сделать заключение о роли не только контакта LTO или LVP с электролитом, но и трёхфазных контактов LTO или

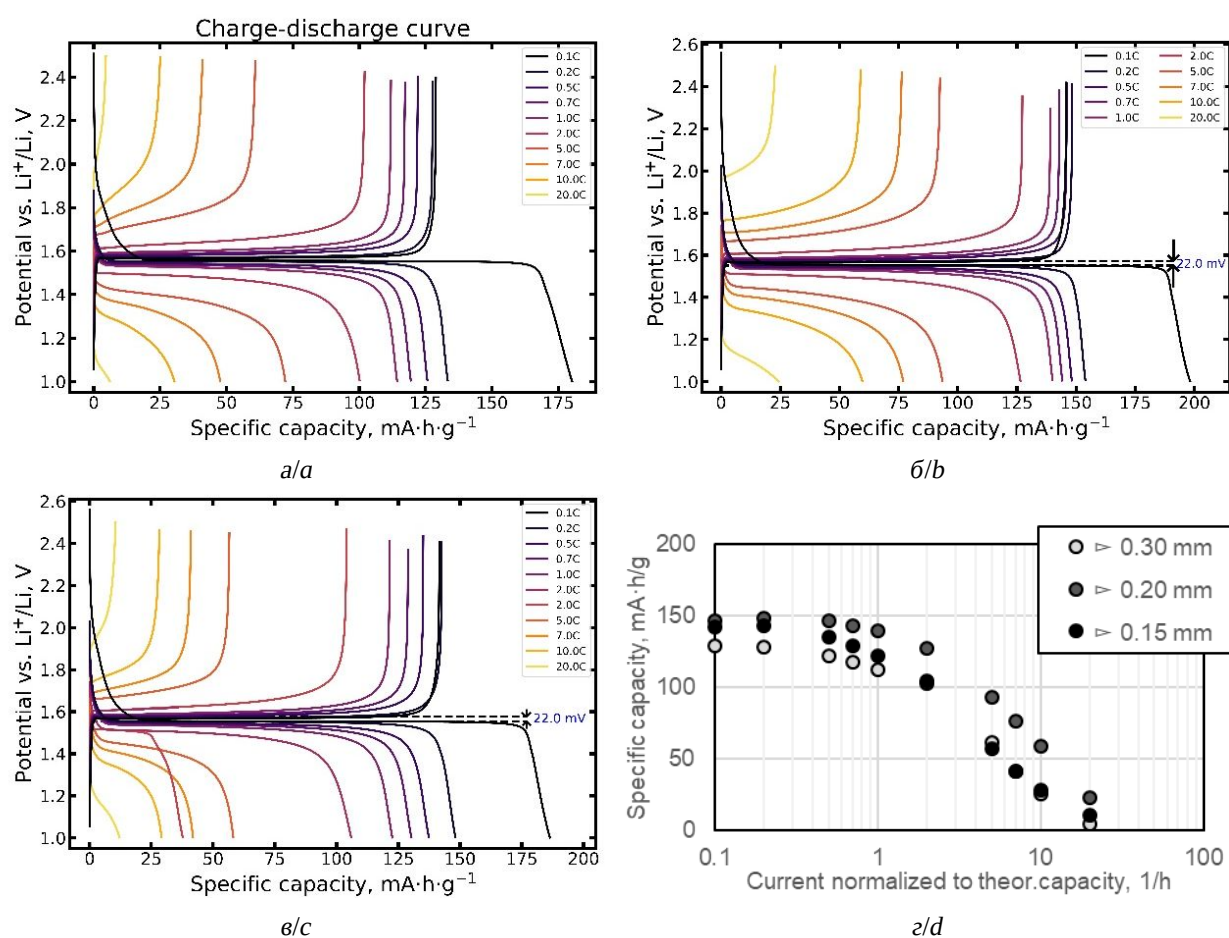


Рис. 7. Кривые гальваностатического заряда и разряда разными токами электродов на основе композитов LTO с углеродным наноматериалом CNT и PVDF (массовое соотношение 85:5:10) при температуре 30°C после проката на вальцах с разным зазором (0,30, 0,20 и 0,15 мм соответственно) (а, б, в). Токвые зависимости удельной разрядной ёмкости LTO (г). Токи заряда и разряда симметричны (цвет онлайн)

Fig. 7. Galvanostatic charge and discharge curves at different currents of the electrodes based on LTO composites with carbon nanomaterial CNT and PVDF (mass ratio 85:5:10) at 30°C with rolled with different gaps (0,30, 0,20 and 0,15 mm, respectively) (а, б, в). The current dependences of LTO specific discharge capacity (г). The charge and discharge currents are symmetrical (color online)

LVP с частицами углеродного наноматериала и электролитом.

С увеличением уплотнения электродного композита снижается общий объём пор, доступный для заполнения жидким электролитом в электрохимической ячейке или макете аккумулятора, вместе с этим уменьшается толщина композита и улучшается контакт между агломератами частиц электропроводящей углеродной компоненты и агломератами частиц активного материала. При этом также уменьшается общая шероховатость поверхности электрода и общая «рабочая» площадь поверхности, противопоставляемая другому

электроду в макете аккумулятора. Если исключительно поверхность активного материала в композите определяет функциональное поведение электрода, мы должны наблюдать для электродных композитов разной степени уплотнения одинаковую удельную ёмкость при малых токовых нагрузках, достаточных для вовлечения в процесс всего объёма материала, и различие при повышенных токовых нагрузках, при которых существенно сказывается электрическое сопротивление композитного слоя. Мы же наблюдаем увеличение ёмкости при малых плотностях тока с увеличением степени уплотнения композита вместе с возрастанием допустимых для цикли-

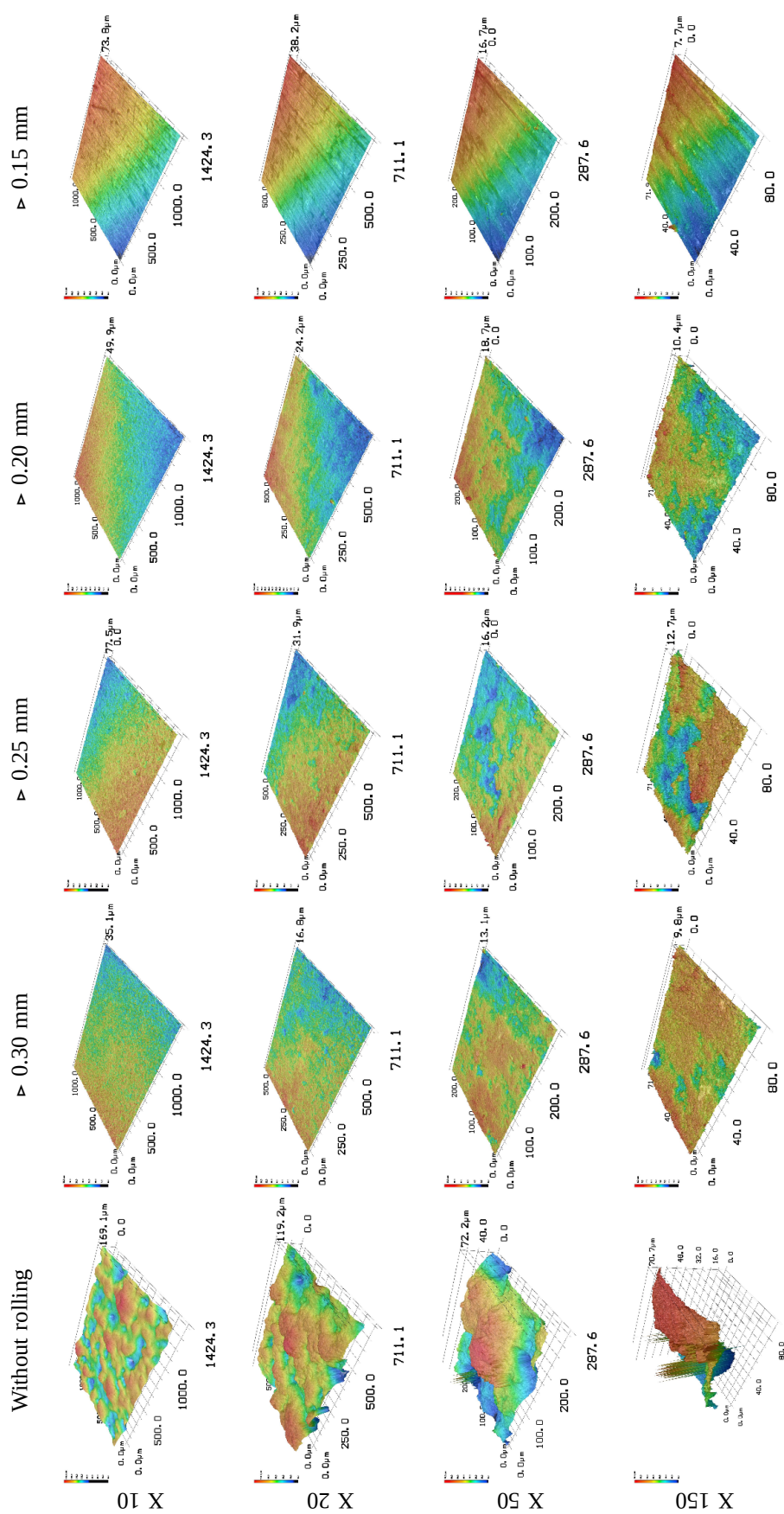


Рис. 8. Микрорельеф композита с LTO, углеродным наноматериалом и PVDF (массовое соотношение 85 : 5 : 10) на поверхности заготовки электрода с разным режимом проката (данные лазерной микроскопии при разном увеличении) (цвет онлайн)
 Fig. 8. Microrelief of the composite with LTO, carbon nanomaterial and PVDF (mass ratio 85 : 5 : 10) on the surface of the electrode with different rolling mode (laser microscopy data at different magnification) (color online)

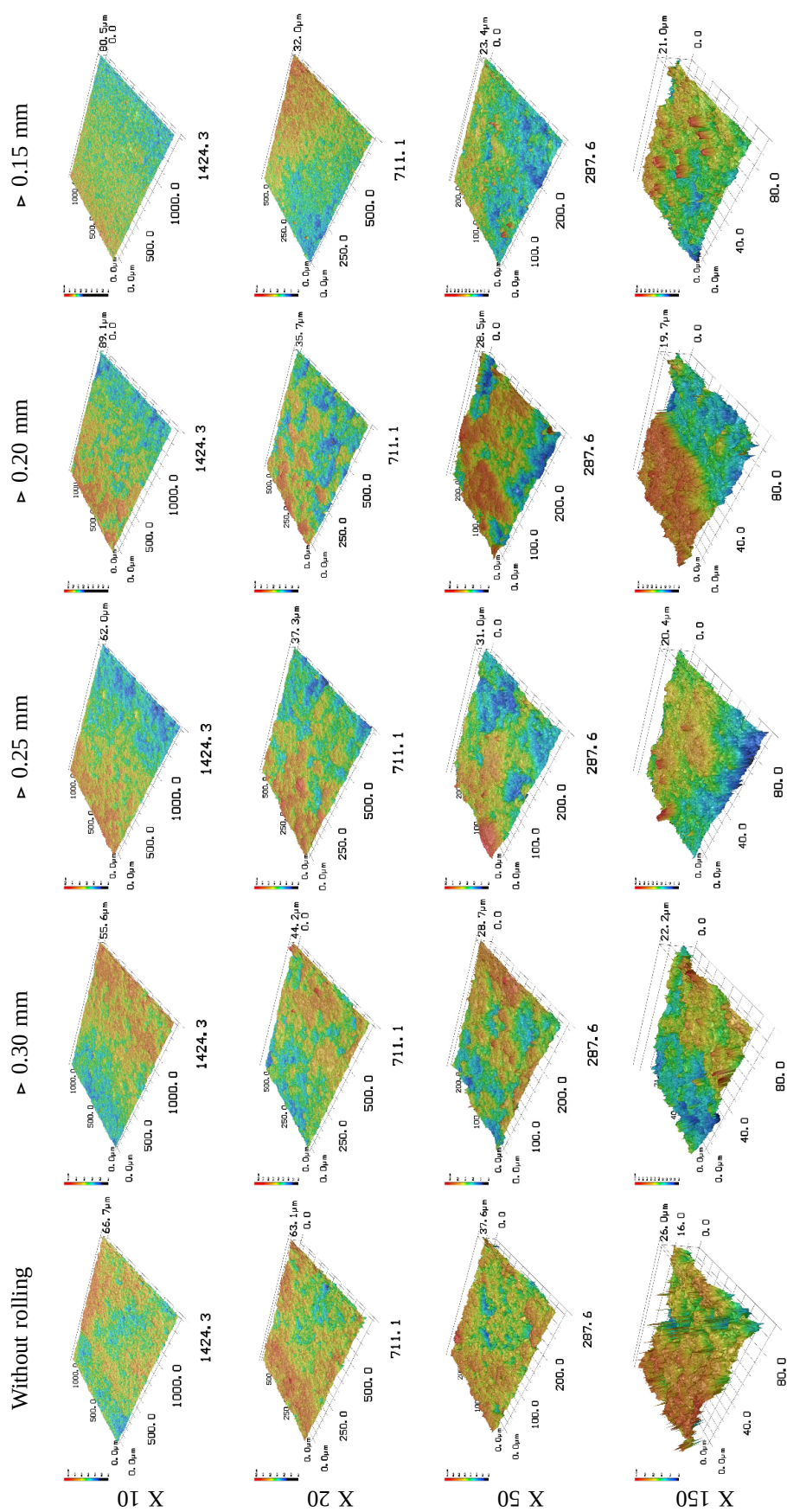
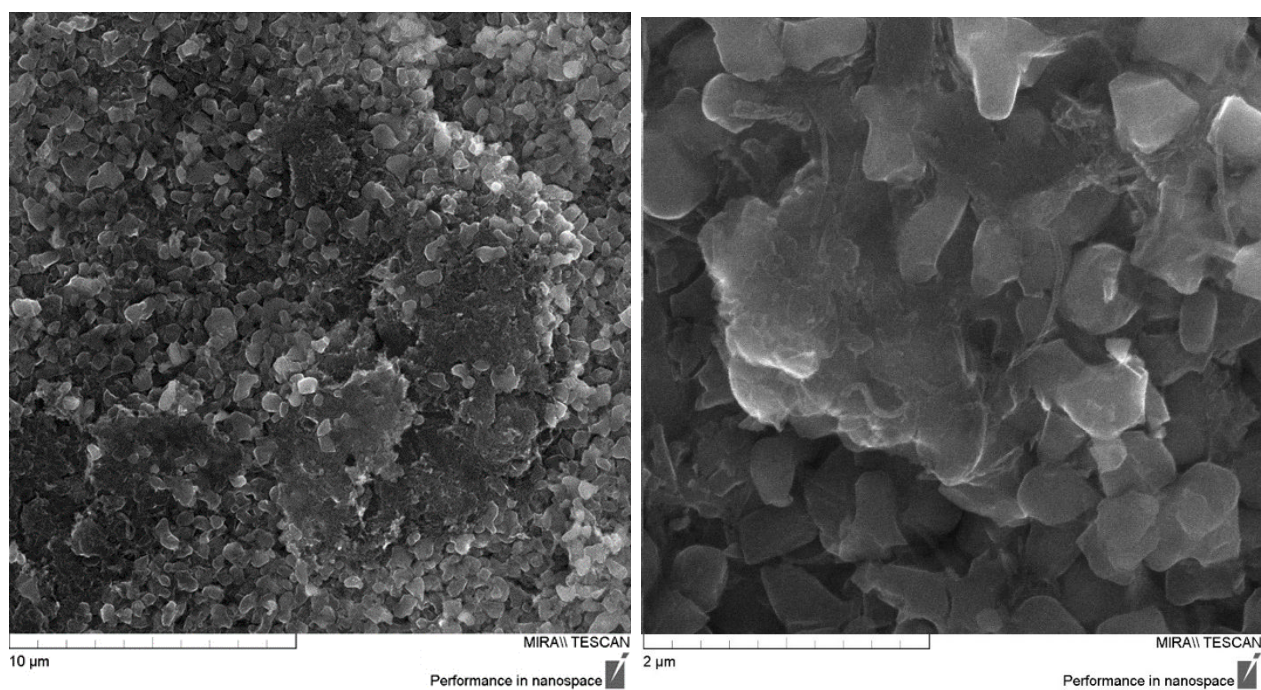
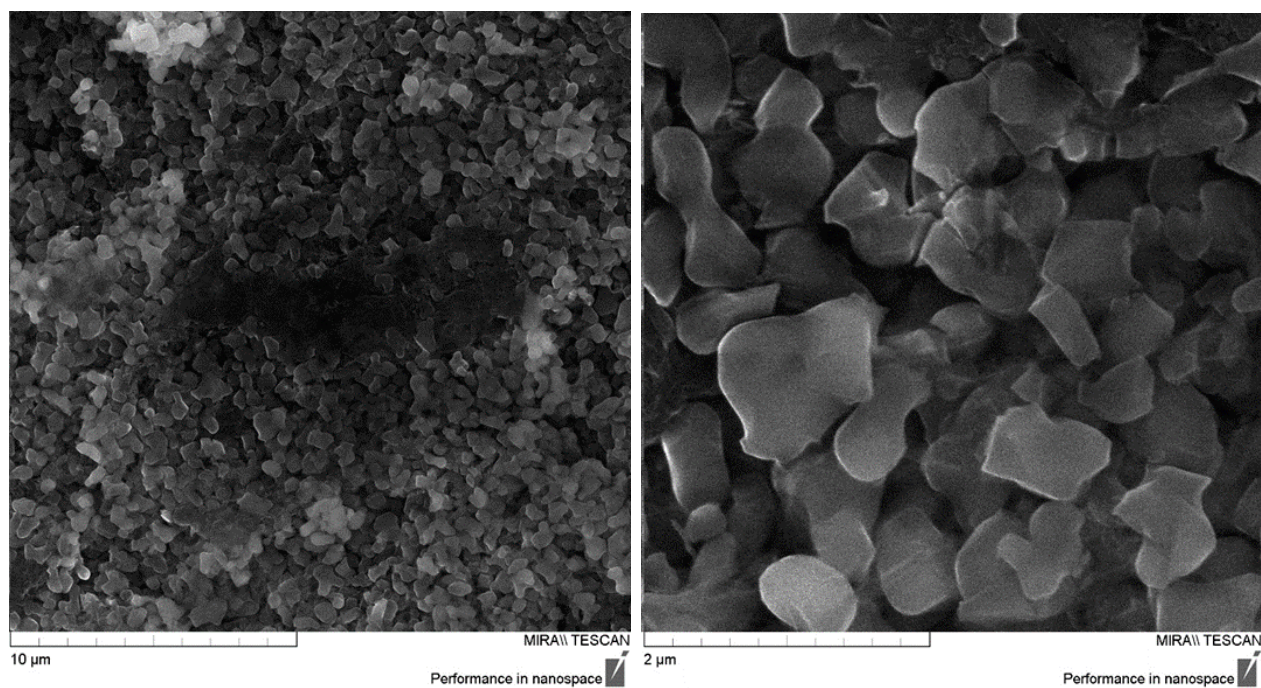


Рис. 9. Микрорельеф композита с LVP, углеродным наноматериалом и PVDF (массовое соотношение 85 : 5 : 10) на поверхности заготовки электрода с разным режимом проката (данные лазерной микроскопии при разном увеличении) (цвет онлайн)
 Fig. 9. Microrelief of the composite with LVP, carbon nanomaterial and PVDF (mass ratio 85 : 5 : 10) on the surface of the electrode with different rolling mode (laser microscopy data at different magnification) (color online)



a/a



б/б

Рис. 10. Изображения СЭМ поверхности заготовок электродов с композитами титаната лития, углеродных нанотрубок и полимерного связующего, подвергшихся прокату с зазором между вальцами: *a* – 0.20 мм, *б* – 0.30 мм

Fig. 10. SEM images of the surface of electrode blanks with lithium titanate composites, carbon nanotubes and polymer binder, subjected to rolling with the gap between the rollers: *a* – 0.20 mm, *b* – 0.30 mm

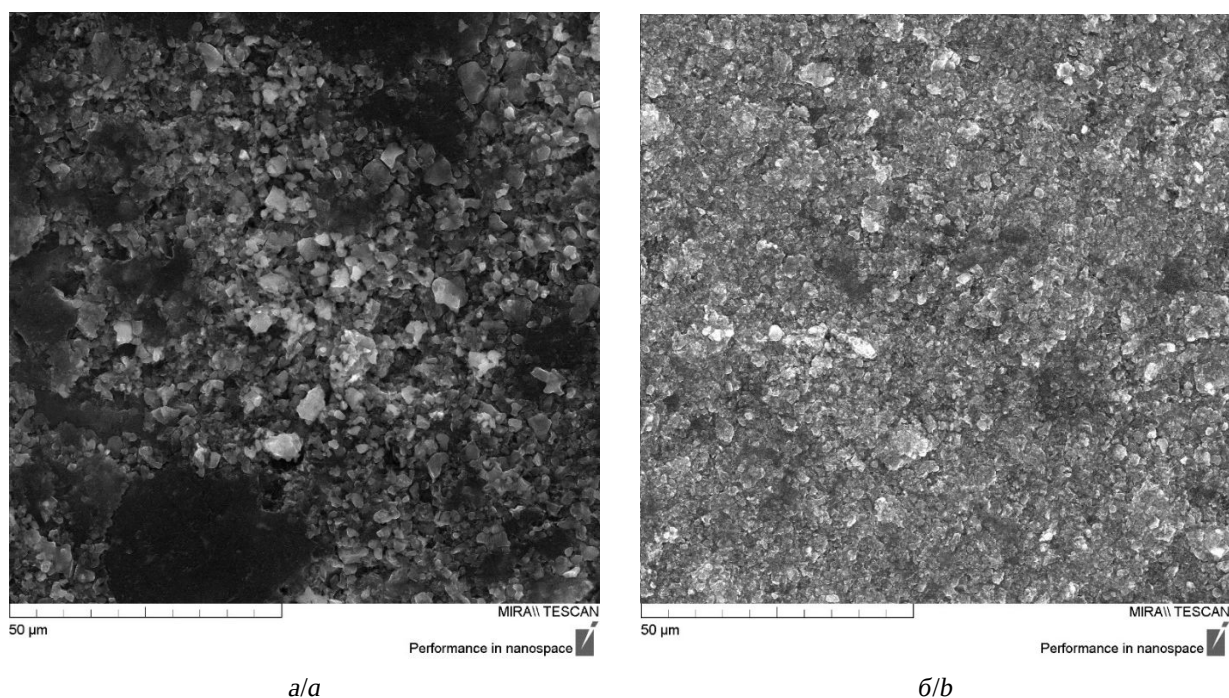


Рис. 11. Изображения СЭМ поверхности заготовок электродов с композитами LVP, углеродных нанотрубок и полимерного связующего, подвергшихся прокату с зазором между вальцами 0.25 мм: *а* – при изготовлении суспензии активный материал и углеродные нанотрубки вносились совместно в раствор PVDF в N-метилпирролидоне, *б* – активный материал вносился в предварительно гомогенизированную суспензию углеродных нанотрубок в растворе полимера

Fig. 11. SEM images of the surface of electrode blanks with LVP composites, carbon nanotubes and polymer binder, rolled with a roll gap of 0.25 mm: *a* – during suspension fabrication, the active material and carbon nanotubes were introduced together into the solution of PVDF in N-methylpyrrolidone, *b* – the active material was introduced into a pre-homogenized suspension of carbon nanotubes in the polymer solution

рования токов, и на СЭМ-изображениях заготовок электродов наблюдаем улучшение контакта частиц активного материала и агрегатов углеродных нанотрубок. С улучшением этого контакта, очевидно, уменьшается доступ жидкого электролита к поверхности активного материала, однако трёхфазный контакт должен при этом улучшаться.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При увеличении содержания углеродного наноматериала наблюдается кажущееся увеличение удельной ёмкости электродного материала за счёт значительного участия нефарадеевской компоненты. Кроме этого, увеличение содержания углеродных нанотрубок в композите положительно сказывается на поведении LTO и LVP за счёт улучшения условий протекания процессов на границе электродного материала и жид-

кого электролита. Этот эффект наблюдается как в режиме гальваностатического циклирования, так и в режиме циклической вольтамперометрии.

В рассмотренном диапазоне зазора между вальцами от 0.15 до 0.30 мм при прокате заготовок электрода мы наблюдаем, что электродные композиты на основе LVP улучшают своё поведение с уменьшением зазора, а для композитов на основе LTO для начальной удельной анодной ёмкости и для стойкости к высоким токовым нагрузкам наблюдаем экстремум. Свойства коррелируют с особенностями морфологии поверхности, зарегистрированной с применением 3D лазерной микроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

В совокупности данные электрохимического поведения электродов на основе LTO или LVP с углеродными нанотрубками и по-

лимерным связующим в корреляции с составом, толщиной и морфологией поверхности электродного композита позволяют сделать заключение о роли в электрохимической ак-

тивности не только контакта ЛТО или LVP с электролитом, но и трёхфазных контактов ЛТО или LVP с частицами углеродного наноматериала и электролитом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Zhao B., Ran R., Liu M., Shao Z. A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2015, vol. 98, pp. 1–71. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.10.001>
2. Rui X., Yan Q., Skyllas-Kazacos M., Lim T. M. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for lithium-ion batteries: A review. *J. Power Sources*, 2014, vol. 258, pp. 19–38. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.126>
3. Ivanishchev A. V., Ushakov A. V., Ivanishcheva I. A., Churikov A. V., Mironov A. V., Fedotov S. S., Khasanova N. R., Antipov E. V. Structural and electrochemical study of fast Li diffusion in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -based electrode material. *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 230, pp. 479–491. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.009>
4. Ivanishchev A. V., Churikov A. V., Ushakov A. V. Lithium transport processes in electrodes on the basis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ by constant current chronopotentiometry, cyclic voltammetry and pulse chronoamperometry. *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 122, pp. 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.131>
5. Doughty D. H., Roth E. P. A General Discussion of Li Ion Battery Safety. *Electrochem. Soc. Interface*, 2012, vol. 21, pp. 37–44. <https://doi.org/10.1149/2.F03122if>
6. Ushakov A. V., Makhov S. V., Gridina N. A., Ivanishchev A. V., Gamayunova I. M. Rechargeable lithium-ion system based on lithium-vanadium(III) phosphate and lithium titanate and the peculiarity of it functioning. *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly*, 2019, vol. 150, pp. 499–509. <https://doi.org/10.1007/s00706-019-2374-4>
7. Makhov S. V., Ushakov A. V., Ivanishchev A. V., Gridina N. A., Churikov A. V., Gamayunova I. M., Volynskiy V. V., Klyuev V. V. Peculiarities of lithium pentatitanate and lithium-vanadium(III) phosphate joint operation in the lithium-accumulating system. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 99–119 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-2-99-119>
8. Lu M., series ed., Begun F., Frackowiak E., eds. *Supercapacitors: Materials, systems, and applications*. John Wiley & Sons, 2013. 568 p.
9. Du Pasquier A., Plitz I., Menocal S., Amattucci G. A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications. *J. Power Sources*, 2003, vol. 115, iss. 1, pp. 171–178. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00718-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00718-8)
10. Dsoke S., Fuchs B., Gucciardi E., Wohlfahrt-Mehrens M. The importance of the electrode mass ratio in a Li-ion capacitor based on activated carbon and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *J. Power Sources*, 2015, vol. 282, pp. 385–393. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.079>
11. Rauhala T., Leis J., Kallio T., Vuorilehto K. Lithium-ion capacitors using carbide-derived carbon as the positive electrode – A comparison of cells with graphite and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as the negative electrode. *J. Power Sources*, 2016, vol. 331, pp. 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.010>
12. Li J., Fleetwood J., Hawley W. B., Kays W. From Materials to Cell: State-of-the-Art and Prospective Technologies for Lithium-Ion Battery Electrode Processing. *Chem. Rev.*, 2022, vol. 122, iss. 1, pp. 903–956. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00565>
13. Rybakov K. Elins_GUI. *GitHub*, 2022. Available at: https://github.com/rybakov-ks/Elins_GUI (accessed March 15, 2024).

Поступила в редакцию 01.04.2024; одобрена после рецензирования 15.04.2024; принята к публикации 08.05.2024; опубликована 30.09.2024

The article was submitted 01.04.2024; approved after reviewing 15.04.2024; accepted for publication 08.05.2024; published 30.09.2024