

УДК 544.643.076.2

СПОСОБЫ ПОНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЛИ- ТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Ларионов Д. Н.¹, студент гр. ПЭм -1 -24, I курс

Научный руководитель Давлетбаев Р.С., д-р.х.н., доцент, зав.каф. МВТМ

¹Казанский государственный энергетический университет
г. Казань

Введение

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко применяются в различных областях техники, включая портативные электронные устройства, электромобили и системы хранения энергии. Однако их эффективность существенно снижается при низких температурах, характерных для арктического климата [1].

Актуальность разработки способов повышения холодостойкости ЛИА обусловлена растущим использованием этих источников питания в суровых климатических условиях, где снижение их рабочих характеристик может привести к критическим последствиям. Низкие температуры приводят к значительному уменьшению емкости и мощности ЛИА, увеличению времени зарядки, а также ухудшению их циклической жизни, сокращая срок службы и снижая надежность функционирования энергоемких систем. Вследствие этого, разработка эффективных методов модификации ЛИА для обеспечения их стабильной работы в арктическом климате является необходимой задачей [1].

Целью работы - изучение методов модификации литий-ионных аккумуляторов, направленных на улучшение их характеристик и ресурса при эксплуатации в условиях экстремально низких температур.

Влияние температуры на кинетику электрохимических реакций в литий-ионных аккумуляторах

Ухудшение характеристик ЛИА с понижением температур обусловлено комплексным влиянием холода на физико-химические процессы, протекающие внутри батареи. Ключевым фактором является замедление кинетики электрохимических реакций, лежащих в основе работы ЛИА. При понижении температуры снижается скорость диффузии ионов лития в электролите и активных материалах электродов (катода и анода), что приводит к уменьшению количества ионов, участвующих в процессе зарядки-разрядки [2,3]. Это проявляется в замедлении скорости переноса заряда на границе раздела электрод/электролит и, как следствие, снижении выходного тока и емкости батареи. Более того, уменьшение скорости диффузии лития может приводить к неравномерному распределению потенциала внутри электродов, что способ-

ствует развитию внутренних напряжений и ускорению процессов деградации [1-3].

Температура оказывает значительное влияние на электропроводность как электролита, так и активных материалов электродов. С понижением температуры вязкость электролита увеличивается, что затрудняет движение ионов лития и уменьшает его ионную проводимость. Аналогично, электропроводность активных материалов, как правило, также снижается при низких температурах, что дополнительно ограничивает скорость протекания электрохимических реакций. Это приводит к увеличению внутреннего сопротивления батареи, которое проявляется в виде снижения выходного напряжения и увеличения времени зарядки-разрядки. Таким образом, снижение электропроводности электролита и активных материалов являются ключевыми факторами ограничения производительности ЛИА в условиях низких температур [4].

Образование дендритов – ещё один критический аспект деградации ЛИА при низких температурах. При низких температурах процесс образования дендритов может ускоряться из-за неравномерного распределения потенциала и замедления скорости диффузии ионов лития. Вырастающие дендриты могут пробить сепаратор, разделяющий анод и катод, вызывая короткое замыкание и, как следствие, выход батареи из строя [5].

Существующие модели деградации ЛИА при низких температурах базируются на совокупности вышеописанных эффектов. Они, как правило, учитывают влияние температуры на кинетику электрохимических реакций, электропроводность компонентов батареи и процессы образования дендритов. Различные модели используют различные подходы для описания этих процессов, от упрощенных эмпирических зависимостей до сложных физико-химических моделей, основанных на уравнениях диффузии и кинетики. Однако, точное предсказание поведения ЛИА в условиях низких температур остается сложной задачей, требующей дальнейшего развития и усовершенствования существующих моделей, а также учета специфических особенностей различных типов ЛИА и их компонентов. Для достижения высокой точности прогнозирования необходимо учитывать взаимодействие различных факторов, таких как температура, скорость зарядки-разрядки и глубина разряда.

Способы понижения температуры эксплуатации литий-ионных аккумуляторов

1. Модификация электролита: Одним из наиболее перспективных направлений повышения низкотемпературной работоспособности литий-ионных аккумуляторов является модификация электролита. Ключевой аспект здесь – снижение температуры его замерзания [6]. Традиционные органические электролиты на основе карбонатных растворителей (этиленкарбоната (EC), пропиленкарбоната (PC), диэтилкарбоната (DEC) и диметилкарбоната (DMC)) обладают относительно высокой температурой замерзания [7].

Для улучшения низкотемпературных характеристик электролитов широко применяется добавление различных функциональных добавок. Эти добавки могут воздействовать на несколько параметров одновременно, например, снижать вязкость электролита, повышать его ионную проводимость при низких температурах и предотвращать образование кристаллов льда. К числу эффективных добавок относятся литиевые соли с низкой энергией сольватации (LiPF_6 , LiF_4). Так, добавление небольших количеств литиевых солей может существенно повысить ионную проводимость электролита при отрицательных температурах[7].

В качестве радикального решения проблемы низкотемпературной работы рассматривается применение твердотельных электролитов. Эти материалы, в отличие от жидких, не замерзают при низких температурах и обладают высокой ионной проводимостью до -40°C . Однако, широкое внедрение твердотельных электролитов сдерживается такими факторами, как высокая стоимость, сложность производства и относительно низкая ионная проводимость по сравнению с лучшими жидкими электролитами при комнатной температуре. Актуальным направлениям исследований являются разработка новых материалов твердотельных электролитов с улучшенными характеристиками, а основе оксидов или полимеров [8].

2. Модификация активных материалов:

Модификация структуры активных материалов направлена на повышение их электронной и ионной проводимости при низких температурах. Введение проводящих добавок, таких как углеродные нанотрубки или графен, в активный материал позволяет создать эффективную электронную сеть, способствующую быстрому переносу электронов. Кроме того, контроль размера частиц и создание пористой структуры активного материала увеличивает площадь поверхности контакта с электролитом, что способствует улучшению ионного транспорта. Применение методов допирования, например, замещение некоторых ионов в кристаллической решетке активного материала на ионы с большей подвижностью, также может существенно повысить низкотемпературную проводимость[9-11].

Наноструктурирование активных материалов, включающее синтез наночастиц, нановолокон или нанолистов, значительно увеличивает площадь поверхности и сокращает длину диффузационного пути ионов лития. Это приводит к значительному улучшению кинетики электрохимических реакций и повышению мощности ЛИА при низких температурах. Применение методов самосборки и направленного роста кристаллов позволяет создавать упорядоченные наноструктуры с оптимизированными свойствами. Кроме того, наноструктурирование может способствовать формированию стабильного интерфейса между активным материалом и электролитом, предотвращая деградацию аккумулятора в условиях низких температур [11].

Обсуждения и выводы

В ходе исследования способов понижения температуры эксплуатации литий-ионных аккумуляторов для адаптации к арктическим условиям были рассмотрены ключевые аспекты влияния низких температур на кинетику электрохимических реакций в таких батареях. Установлено, что понижение температуры существенно снижает ионную проводимость электролита, скорость диффузии литиевых ионов в электродах и, как следствие, ёмкость и мощность аккумуляторов.

Комплексный подход, включающий оптимизацию состава электролита и электродов, а также использование эффективных методов теплового менеджмента, является наиболее перспективным направлением для модификации литий-ионных аккумуляторов под арктические условия. Дальнейшие исследования должны быть направлены на разработку новых материалов и технологий, обеспечивающих максимальное повышение эффективности и надежности работы литий-ионных аккумуляторов в условиях экстремально низких температур.

Список литературы:

1. Кулова Т. Л., Сқундин А. М. Проблемы низкотемпературных литий-ионных аккумуляторов //Электрохимическая энергетика. – 2017. – Т. 17. – №. 2. – С. 61-88.
2. Huang, C.K., Sakamoto, J.S., Wolfenstine, J., and Surampudi, S., The Limits of Low-Temperature Performance of Li-Ion Cells, J. Electrochem. Soc., 2000, vol. 147, p. 2893. <https://doi.org/10.1149/1.1393622>
3. Zhang, S.S., Xu, K., and Jow, T.R., Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries, Electrochim. Acta, 2004, vol. 49, p. 1057. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.10.016>
4. Крохта Г. М. и др. Особенности работы стартерных аккумуляторных батарей при самопрогреве двигателя в зимний период //Достижения науки и техники АПК. – 2016. – Т. 30. – №. 12. – С. 94-97.
5. Yamaki, J.-I., Tobishima, S.-I., Hayashi, K., Saito, K., Nemoto, Y., and Arakawa, M., A consideration of the morphology of electrochemically deposited lithium in an organic electrolyte, J. Power Sources, 1998, vol. 74, p. 219. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00067-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00067-6)
6. Кузьмина А. А. и др. Особенности работы электродов литий-ионного аккумулятора при пониженных температурах //Электрохимия. – 2020. – Т. 56. – №. 11. – С. 994-1001.
7. Александров В. И., Сацик А. В., Юдин В. С. ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ В АРКТИКЕ //ББК 72 Т38. – 2023.
8. Ярмоленко О. В., Юдина А. В., Игнатова А. А. Современное состояние и перспективы развития жидких электролитных систем для литий-ионных аккумуляторов //Электрохимическая энергетика. – 2016. – Т. 16. – №. 4. – С. 155-195.

9. Области применения литиевых аккумуляторов. Основные производители литиевых аккумуляторов / SSK group [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.sskgroup.ru/tree/?lang=rus&id=192>, свободный – (03.02.2024)
10. Варыпаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А. Химические источники тока: Учеб. Пособие для хим.-технол. спец. вузов . М: Высш. шк., 1990. 240 с.
11. Ерин С. Наноматериалы аккумулирования энергии в литий-ионных источниках питания //Технологии в электронной промышленности. – 2015. – №. 3. – С. 72-74.