

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)

по образовательной программе 8D05301 – Химия

Абдрахмановой Ажар Бауыржановны

Исследование электролитов для химических источников тока с литиевым анодом

Общая характеристика работы

В диссертационной работе проведены исследования электролитных систем для химических источников тока с металлическим анодом и безанодных конфигураций на основе различных литиевых солей и органических растворителей. Особое внимание уделено влиянию функциональных добавок на электрохимические показатели элементов. Установлено, что состав электролита определяет процессы формирования межфазного слоя, стабильность литиевого электрода и характеристики ячеек в различных системах. Для каждого типа литиевого источника тока определены оптимальные электролитные композиции, обеспечивающие наилучшее сочетание удельной емкости, долговременной стабильности и кулоновской эффективности.

Актуальность темы исследования

В последние годы спрос на химические источники тока на основе лития значительно возрос, однако их главным ограничением является нестабильность твердого межфазного слоя при работе с металлическим литием, образование дендритов и разложение электролита. Эти явления приводят к быстрому снижению емкости элементов, преждевременному выходу устройства из строя и проблемам с безопасностью.

Поэтому разработка электролитов, обеспечивающих стабильность и кинетику ионов лития в различных температурных режимах, является особенно актуальной. Для Казахстана разработка таких систем напрямую влияет на достижение технологической независимости и развитие экспорта высокотехнологичной продукции.

В связи с этим данная диссертационная работа направлена на определение оптимальных составов электролитов, стабилизирующих литиевый анод, и имеет как научное, так и практическое значение.

Цель диссертационной работы – разработать научно обоснованные подходы к выбору и оптимизации состава электролитов для химических источников тока с литиевым анодом, обеспечивающих высокую ионную проводимость, формирование стабильного твердого межфазного слоя (SEI) с низким сопротивлением, а также долговременную электрохимическую стабильность и эффективность элементов в различных режимах эксплуатации и температурных диапазонах.

Для достижения цели в работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Отбор и получение электролитных систем;
2. Исследование влияния составов электролитов на стабильность литиевого электрода в процессе циклирования;
3. Изучение межфазного слоя, формирующегося на поверхности литиевого электрода в процессе циклирования;

4. Исследование влияния состава электролита на электрохимические свойства;
5. Сборка прототипа химического источника тока с использованием литиевого металла в качестве анода и оценка его работоспособности.

Объект исследования

Электролитные системы для химических источников тока с литиевым анодом на основе солей литий дифтор(оксалато)борат (LiDFOB), литий бис(трифторометансульфонил)имид (LiTFSI), LiBF_4 , LiClO_4 и LiPF_6 в смесях растворителей пропиленкарбоната (ПК), диметоксиэтана (ДМЭ), фторэтиленкарбоната (ФЭК), этилацетата (ЭА) с добавками 1,3-диоксолана (ДОЛ), винилкарбоната (ВК), фторэтиленкарбоната (ФЭК) и LiNO_3 .

Предмет исследования

Влияние состава электролитов (природа литиевых солей, смесей растворителей и функциональных добавок) на процессы формирования межфазных слоев, стабильность литиевого электрода, качество циклирования и электрохимические характеристики химических источников тока различного типа ($\text{Li-V}_2\text{O}_5$, Li-CF_x , $\text{Li-CF}_x/\text{V}_2\text{O}_5$, Cu-NMC_{111}).

Методы исследования

В данной диссертационной работе для исследования электролитных систем применялся комплекс методов, включающий как электрохимические, так и физико-химические подходы. Электрохимические испытания проводились с использованием гальваностатического циклирования для оценки удельной емкости, стабильности и ресурса элементов, а также регистрации разрядных профилей при различных токовых режимах и определения кулоновской эффективности. Для анализа сопротивления межфазного слоя, процессов переноса заряда и измерения ионной проводимости был применен метод импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 100 кГц до 10 мГц. Для анализа структуры и морфологии электродных покрытий использовалась сканирующая электронная микроскопия. В рамках прототипирования выполнялась сборка литиевых ячеек различных типов в аргоновом перчаточном боксе с использованием стандартной лабораторной оснастки, а также изготовление призматических прототипов в мягком корпусе из ламинированной алюминиевой фольги.

Научная новизна работы

Впервые комплексно исследовано влияние состава электролита – природы литиевой соли, смесей растворителей и функциональных добавок – на совокупность характеристик двух основных типов литиевых химических источников тока. К этим характеристикам относятся ионная проводимость, сопротивление переноса заряда и стабильность SEI-слоя:

- вторичные источники тока ($\text{Li-V}_2\text{O}_5$, Cu-NMC_{111}),
- первичные источники тока (Li-CF_x , $\text{Li-V}_2\text{O}_5/\text{CF}_x$).

Для электролитов на основе солей LiDFOB , LiTFSI , LiBF_4 , LiClO_4 и LiPF_6 в смесях растворителей ПК:ДМЭ, ФЭК:ДМЭ и ПК:ДМЭ:ЭА с добавками ДОЛ, ФЭК и LiNO_3 впервые систематически получены температурные зависимости ионной проводимости в диапазоне $-20\text{ }^\circ\text{C}$ – $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Показано, что применение электролита 1 М LiDFOB в ПК:ДМЭ с 2% ФЭК + 2% ВК приводит к формированию гибридного SEI, обогащённого LiF и продуктами полимеризации ВК, что существенно снижает межфазное сопротивление, повышает кулоновскую эффективность до 99–100% и обеспечивает высокое сохранение ёмкости при больших токовых нагрузках в системе Li–V₂O₅.

Электролиты LiDFOB с добавкой ДОЛ формируют упругий и прочный SEI при высоких токовых нагрузках (сохранение 120–140 мА·ч/г при 5С), улучшая скоростные характеристики. В отличие от них, системы на основе LiTFSI показали наибольшую долговременную стабильность при низких и средних токах (С/2–С), сохраняя около 100 мА·ч/г на протяжении ~300 циклов при кулоновской эффективности 99–100%. Таким образом, электролиты LiDFOB предпочтительны для высоких токов, а LiTFSI – для длительного циклирования.

Выявлены различия в природе SEI: в электролитах на основе LiDFOB формируется борорганическая структура SEI, что объясняет высокую стабильность при низких температурах и особенности разрядных характеристик на высоких токах; в системах LiTFSI образуется тонкий неорганический LiF-обогащённый SEI, обеспечивающий высокую мощностную отдачу.

Предложены оптимальные составы электролитов для различных систем:

- для системы Li–V₂O₅/CF_x – 1 М LiTFSI в ПК:ДМЭ (3:7) + 15% ДОЛ;
- для системы Li–V₂O₅ – 1 М LiDFOB в ПК:ДМЭ (3:7) + 2% ФЭК + 2% ВК;
- для системы Li–CF_x – 0,4 М LiDFOB + 0,6 М LiBF₄ в ПК:ДМЭ (3:7);
- для анод-свободной системы Cu–NMC111 – электролит на основе солей LiDFOB и LiPF₆ в смеси растворителей ФЭК:ДМЭ.

Впервые выполнено прототипирование призматических элементов с гибридным катодом V₂O₅/CF_x и электролитом 1 М LiTFSI в ПК:ДМЭ + 15% ДОЛ, обеспечивающих удельную энергию до 420 Вт·ч/кг при сохранении стабильной работы в высокотокковых режимах.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Электролит на основе соли 1 М LiTFSI с добавлением 15% ДОЛ в смеси растворителей ПК:ДМЭ в соотношении 3:7 в системе Li–V₂O₅ обеспечивает формирование на литиевом аноде эластичного, стабильного межфазного слоя с низким сопротивлением. Это подтверждается данными импедансной спектроскопии, демонстрирующими снижение межфазного сопротивления на 10–15%, достижением кулоновской эффективности 99–100% в начальных циклах, а также сохранением удельной ёмкости на уровне около 100 мА·ч/г к 300 циклу.

2. Безанодная система Cu–NMC₁₁₁ с электролитом на основе соли LiDFOB в смеси растворителей ФЭК:ДМЭ при температуре 30 °С достигает удельную ёмкость около ≈200 мА·ч/г и кулоновскую эффективность около ≈96%. При температуре 60 °С сохраняются стабильные электрохимические характеристики системы. Электролит характеризуется высокой ионной проводимостью в диапазоне температур от –20 до 60 °С. Стабильное сохранение кулоновской эффективности в процессе циклирования свидетельствует о формировании устойчивого межфазного слоя на поверхности меди и снижении интенсивности побочных реакций.

3. Двухсолевой электролит состава 0,4 М LiDFOB + 0,6 М LiBF₄ в смеси растворителей ПК:ДМЭ (3:7) применяется в первичных элементах на основе Li–CF_x в низкотемпературном режиме. При температуре –20 °С данный электролит обеспечивает стабильное разрядное плато в диапазоне 2,2–1,9 В и удельную ёмкость ≈230 мА·ч/г. По сравнению с исследованными односолевыми электролитами показано, что применение двухсолевого электролита позволяет улучшить низкотемпературные электрохимические характеристики первичных элементов.

Практическая и теоретическая значимость работы

Практическая значимость диссертационной работы заключается в возможности прямого применения результатов разработки и оптимизации составов жидких электролитов для химических источников тока с литиевым анодом. В результате комплексного исследования определены оптимальные составы электролитов, обеспечивающие высокую ионную проводимость, формирование стабильного твёрдого межфазного слоя и низкое межфазное сопротивление. Эти показатели имеют решающее значение для повышения энергоэффективности, долговременной стабильности и общей надёжности элементов.

Предложенные электролитные составы основаны на коммерчески доступных реагентах и технологически полностью совместимы с элементами формата CR2032, а также с аккумуляторами мягкого корпуса типа pouch-cell, что создаёт условия для их промышленного внедрения. Для Республики Казахстан данные результаты имеют практическое значение с точки зрения развития систем накопления энергии, стабилизации возобновляемых источников энергии и снижения импортозависимости в области аккумуляторных технологий.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении закономерностей влияния состава электролита на формирование межфазных процессов на поверхности литиевого анода, структурные особенности SEI-слоя и кинетику переноса заряда. В ходе исследования количественно обосновано влияние природы литиевых солей и функциональных добавок на межфазное сопротивление, сопротивление переноса заряда и параметры ионной проводимости. Полученные данные уточняют механизмы формирования импедансного отклика в системах с литиевым металлическим анодом и позволяют глубже понять физико-химические процессы на границе электрод–электролит. Эти результаты могут служить основой для совершенствования теоретических моделей в области химии электролитов и интерфейсной электрохимии.

Достоверность полученных результатов была обеспечена применением современных инструментальных методов, что позволило воспроизводить экспериментальные данные с минимальными погрешностями.

Апробация практических результатов работы

Практические результаты диссертационной работы были апробированы на Международных и Республиканских научных конференциях: Международная научно-практическая конференция «XVII Торайгыровские чтения» (Павлодар, 2025 г.), Международная научная онлайн конференция 11th Polish-Kazakh Meeting (2025 г.), «Science and industry -challenges and opportunities» (Lublin, 2024

г.), Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Фараби Әлемі» (Алматы, 2024 г.), Международная научная онлайн конференция 9th Polish-Kazakh Meeting (2023 г.), Международная научная конференция «Современные достижения и тенденции химии и химической технологии в XXI веке» (Павлодар, 2023 г.).

Публикации

По полученным результатам диссертационной работы были опубликованы 12 работ: 4 статьи в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан; 1 статья, опубликованная в рецензируемом журнале, входящем в базу Scopus; 6 тезисов докладов на Международных конференциях; 1 патент на полезную модель Республики Казахстан.

Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации

Abdrakhmanova A., Sabitova A., Mussabayeva B., Bayakhmetova B., Sharipkhan Z., Yermoldina E. Investigation of Ionic Conductivity of Electrolytes for Anode-Free Lithium-Ion Batteries by Impedance Spectroscopy // *Electrochem. MDPI AG.* – 2025. – Vol. 6, Iss. 20. – P. 20: исследование, методология, валидация, визуализация, написание первой версии, редактирование.

Abdrakhmanova A., Omarova N., Sabitova A., Kuderina B. Low- Temperature Electrochemical Behavior of Li/CF_x Cells: The Role of Electrolyte Composition. // *Bulletin of the L.N. Gumilyov ENU. Chemistry. Geography Series.* – 2025. – Vol. 153, Iss. 4. – P.11-19: исследование, методология, валидация, визуализация, написание первой версии, редактирование.

Abdrakhmanova A., Krivchenko V., Sabitova A., Kuderina B. DOL-Enhanced Electrolytes As a Route to Stable Anodes in Li-V₂O₅ Systems // *Academic Journal Of Physical And Chemical Sciences.* – 2025. – Vol. 4, Iss. 356. – P.196-207: исследование, методология, валидация, визуализация, написание первой версии, редактирование.

Абдрахманова А., Омарова Н., Сабитова А. Влияние состава электролитов на электрохимические показатели безанодных литий-ионных элементов // *Доклады Национальной академии наук РК.* – 2023. – Т. 3, № 347. – С. 83–93: исследование, методология, валидация, визуализация, написание первой версии, редактирование.

Abdrakhmanova A., Sabitova A., Omarova N. A review on electrolytic systems for lithium-ion batteries // *News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan.* – 2023. – Vol. 3, Iss. 456. – P. 7–21: исследование, методология, валидация, визуализация, написание первой версии, редактирование.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из трех разделов, заключения, списка использованных источников, насчитывающего 164 наименования публикаций и приложения. Основное содержание работы изложено на 129 страницах, иллюстрировано 34 рисунками и 6 таблицами.