

ISSN 1608-4039 (Print)  
ISSN 1680-9505 (Online)

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Cd|KOH|NiOOH

Zn|NH<sub>4</sub>Cl|MnO<sub>2</sub>

Li|LiClO<sub>4</sub>|MnO<sub>2</sub>

Pb|H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>|PbO<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>|KOH|O<sub>2</sub>

ЭХЭ

**2017**

**ТОМ 17 № 2**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ  
ЭНЕРГЕТИКА**

**Том 17      № 2      2017**

Основан в 2001 г.      Founded in 2001  
Выходит 4 раза в год      4 issues per year

ISSN 1608-4039 (Print)  
ISSN 1680-9505 (Online)

**Главный редактор**

д-р хим. наук, проф. *И. А. Казаринов* (Россия)

**Заместитель главного редактора**

д-р хим. наук, проф. *А. М. Скундин* (Россия)

**Ответственный секретарь**

канд. хим. наук, доц. *М. М. Бурашникова* (Россия)

**Редакционная коллегия:**

д-р хим. наук, проф. *В. З. Барсуков* (Украина)  
д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *Ю. М. Вольфович* (Россия)  
д-р хим. наук *В. Е. Гутерман* (Россия)  
д-р хим. наук, проф. *Ю. А. Добровольский* (Россия)  
канд. хим. наук, ст. науч. сотр. *В. В. Жданов* (Россия)  
д-р хим. наук, проф. *Ю. П. Зайков* (Россия)  
д-р техн. наук, проф. *Ю. Б. Каменев* (Россия)  
д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *С. А. Кириллов* (Украина)  
д-р хим. наук, проф. *В. С. Колосницын* (Россия)  
д-р хим. наук, проф. *Н. Д. Кошель* (Украина)  
д-р техн. наук, проф. *Н. В. Кулешов* (Россия)  
д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)  
д-р хим. наук, доц. *А. П. Курбатов* (Казахстан)  
д-р хим. наук, проф. *А. Л. Львов* (Россия)  
академик Болгарской Академии наук,  
проф. *Д. Павлов* (Болгария)  
д-р хим. наук, проф. *С. С. Попова* (Россия)  
д-р хим. наук, проф. *В. Н. Фатеев* (Россия)  
д-р техн. наук, проф. *А. И. Финаенов* (Россия)  
д-р хим. наук, чл.-кор. РАН *А. Б. Ярославцев* (Россия)

**ELEKTROKHMICHESKAYA  
ENERGETIKA**

*Electrochemical energetics*  
**Volume 17      no. 2      2017**

**Editor-in-Chief**

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Ivan A. Kazarinov* (Russia)

**Deputy Editors-in-Chief**

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Alexander M. Skundin* (Russia)

**Executive Secretary**

Cand. Sci. (Chem.) *Marina M. Burashnikova* (Russia)

**Editorial Board:**

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vyacheslav Z. Barsukov* (Ukraine)  
Dr. Sci. (Chem.) *Yury M. Vol'fkovich* (Russia)  
Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir E. Guterman* (Russia)  
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yury A. Dobrovolskii* (Russia)  
Cand. Sci. (Chem.) *Vasilii V. Zhdanov* (Russia)  
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yurii P. Zajkov* (Russia)  
Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Yury B. Kamenev* (Russia)  
Dr. Sci. (Chem.) *Svyatoslav A. Kirillov* (Ukraine)  
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir S. Kolosnitsyn* (Russia)  
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Nikolay D. Koshel* (Ukraine)  
Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Nikolay V. Kuleshov* (Russia)  
Dr. Sci. (Chem.) *Tatiana L. Kulova* (Russia)  
Dr. Sci. (Chem.) *Andrey P. Kurbatov* (Kazakhstan)  
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Arlen L. L'vov* (Russia)  
Professor *Detchko Pavlov* (Bulgaria)  
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Svetlana S. Popova* (Russia)  
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir N. Fateev* (Russia)  
Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Alexander I. Finaenov* (Russia)  
Corresponding member of RAS, Dr. Sci. (Chem.)  
*Andrey B. Yaroslavtsev* (Russia)

**Адрес учредителя, издателя и редакции:**

Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83  
Саратовский университет, Институт химии  
Редакция журнала «Электрохимическая энергетика»  
Тел. +7-8452-516413  
<http://energetica.sgu.ru>  
e-mail: [info@energetica.sgu.ru](mailto:info@energetica.sgu.ru), [burashnikova\\_mm@mail.ru](mailto:burashnikova_mm@mail.ru)

**Address for Correspondence:**

83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia  
Saratov State University, Institute of Chemistry  
Editorial Office «Electrochemical energetics»  
Tel. +7-8452-516413  
<http://energetica.sgu.ru>  
e-mail: [info@energetica.sgu.ru](mailto:info@energetica.sgu.ru), [burashnikova\\_mm@mail.ru](mailto:burashnikova_mm@mail.ru)

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

2017

Том 17 № 2

Научный журнал

Решением Президиума ВАК Министерства образования и науки РФ журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание учёной степени доктора и кандидата наук (специальности: 05.14.00 – энергетика, 05.17.00 – химическая технология, 02.00.00 – химические науки)

## СОДЕРЖАНИЕ

*Кулова Т. Л., Скундин А. М.*

Проблемы низкотемпературных литий-ионных аккумуляторов

61

*Прохоров И. Ю.*

Роль структурных состояний ионных доноров в протонпроводящих мембранах на основе поливинилового спирта

89

*Махов С. В., Ушаков А. В.,*

*Иванищев А. В., Гридина Н. А.,*

*Чуриков А. В., Гамаюнова И. М.,*

*Вольнский В. В., Клюев В. В.*

Особенности совместного функционирования пентатитаната лития и фосфата ванадия(III) – лития в литий-аккумулялирующей системе

99

ISSN (Online) 1680-9505

Электронная версия журнала представлена на сайте:  
<http://energetica.sgu.ru/>

Она содержит общую информацию о журнале: правила оформления рукописей статей, условия подписки, а также содержание каждого номера с краткими аннотациями статей на русском и английском языках

CONTENTS

*Kulova T. L., Skundin A. M.*  
The Problems of Low-temperature  
Lithium-ion Batteries

**61**

*Prokhorov I. Yu.*  
Role of Ionic Donor Structural State  
in Polyvinyl Based Proton Conducting  
Membranes

**89**

*Makhov S. V., Ushakov A. V.,  
Ivanishchev A. V., Gridina N. A.,  
Churikov A. V., Gamayunova I. M.,  
Volynskii V. V., Klyuev V. V.*  
Peculiarities of Lithium Pentatitanate and  
Lithium – Vanadium(III) Phosphate Joint  
Operation in the Lithium-accumulating  
System

**99**

ISSN (Online) 1680-9505

The URL of the electronic version of the journal is:  
<http://energetica.sgu.ru/>

It contains general information: detailed submission  
instructions, subscription conditions, tables of contents  
with abstracts in Russian and English

УДК 544.65+621.355.9

## ПРОБЛЕМЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Т. Л. Кулова, А. М. Скундин<sup>✉</sup>

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН  
119071, Россия, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4*

<sup>✉</sup> E-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 01.06.17 г.

Приводится анализ основных публикаций за последние 15 лет, посвящённых особенностям функционирования литий-ионных аккумуляторов при низких температурах. Рассмотрены общие подходы к проблеме, роль основных составляющих поляризации при низких температурах, особенности работы отрицательных и положительных электродов при низких температурах, а также особенности низкотемпературных электролитов.

*Ключевые слова:* литий-ионные аккумуляторы, низкие температуры, поляризация.

## THE PROBLEMS OF LOW-TEMPERATURE LITHIUM-ION BATTERIES

**Tatiana L. Kulova**, ORCID: 0000-0002-5838-804X, tkulova@mail.ru  
**Alexander M. Skundin**<sup>✉</sup>, ORCID: 0000-0001-7627-5703, askundin@mail.ru

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochem of the RAS  
31, Leninskii Prosp., Moscow, 119071, Russia*

Received 01.06.17

The critical analysis of literature of last 15 years, concerning features of low-temperature behavior of lithium-ion batteries is presented. Some generalized approaches to the problem as well as the role of main polarization components at low temperatures; features of functioning of negative and positive electrodes are reviewed. Some low-temperature electrolytes are reviewed as well.

*Key words:* lithium-ion batteries, low-temperatures, polarization.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-2-61-88

## ВВЕДЕНИЕ

Большинство современных литий-ионных аккумуляторов предназначено для питания портативной электронной аппаратуры (сотовые телефоны, портативные компьютеры, портативный беспроводной электроинструмент и т. д.). Интервал рабочих температур таких устройств чаще всего укладывается в пределы от  $-20$  до  $+35$  °С. Большинство фирм-производителей гарантируют, что при температуре  $-20$  °С разрядная ёмкость аккумулятора в режиме *C/5* составит 80% от номинальной ёмкости. Однако появляются всё новые сферы возможного применения литий-ионных аккумуляторов,

где рабочие температуры могут опускаться до  $-40$  и даже  $-50$  °С (вооружение и военная техника, авиационная и космическая техника, транспортные устройства и т. п.). Снижение температуры приводит к принципиальным проблемам функционирования литий-ионного аккумулятора, поскольку снижаются скорости всех активационных процессов, в частности, снижаются электропроводность электролита, скорость диффузии в твёрдой и жидкой фазах, скорость переноса заряда в электрохимических процессах [1–15]. Поскольку температурная зависимость скоростей всех указанных процессов обычно описывается уравнением Аррениуса (или близким к нему), торможение

сильно увеличивается при снижении температуры. Ещё в 2001 г. было показано [4], что снижение температуры от комнатной до  $-40^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению удельной энергии коммерческих аккумуляторов типоразмера 18650 производства компании Panasonic с 100 до 5 Вт·ч/л и уменьшению их максимальной удельной мощности от 800 до 10 Вт/л. Важно отметить, что все перечисленные выше факторы взаимосвязаны [16]. Например, замена одного электролита на другой при сохранении неизменными состава и структуры электродов сопровождается не только изменением внутреннего омического сопротивления, но также и скорости переноса заряда на межфазной границе, состава и структуры пассивных слоёв Solid Electrolyte Interphase (SEI), скорости переноса ионов через эти слои и т. п. В определённых случаях можно выделить одну стадию, лимитирующую поведение всего аккумулятора при низких температурах. Например, в [7] на основе анализа данных электрохимической импедансной спектроскопии дисковых аккумуляторов с графитовым отрицательным электродом и положительным электродом на основе никелата лития было показано, что сопротивление переноса заряда  $R_{ct}$  увеличивается при снижении температуры гораздо быстрее, чем сопротивление переноса ионов через SEI ( $R_{SEI}$ ) и суммарное омическое сопротивление  $R_b$ . В результате при температуре  $+20^\circ\text{C}$  доля  $R_{ct}$  составляет около 30% от суммарного внутреннего сопротивления ( $R_{ct} + R_{SEI} + R_b$ ), а при температурах от  $-20$  до  $-60^\circ\text{C}$  эта доля очень близка к 100%. Описанный результат не позволяет выделить вклад отдельных электродов в общее значение  $R_{ct}$ , тем более что при таком анализе не проявляется сопротивление твердофазной диффузии, однако наглядно показывает сложность взаимоотношения отдельных факторов, влияющих на низкотемпературное поведение литий-ионного аккумулятора. В работе тех же авторов [17] показано, что замена одномолярного раствора  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната с диметилкарбона-

том и диэтилкарбонатом на раствор  $\text{LiBF}_4$  в том же растворителе приводит к кардинальному снижению сопротивления переноса заряда при температуре  $-20^\circ\text{C}$ , несмотря на то, что проводимость раствора  $\text{LiBF}_4$  более чем в 2 раза ниже проводимости раствора  $\text{LiPF}_6$ . Близкий результат получен в [18], где, однако, приведены данные по импедансной спектроскопии индивидуального электрода на основе  $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ .

В некоторых случаях снижение температуры эксплуатации литий-ионного аккумулятора приводит к неожиданным последствиям. Например, в статье [19] описана ситуация, когда в интервале температур от  $25$  до  $70^\circ\text{C}$  увеличение температуры сопровождается ускорением деградации характеристик при циклировании за счёт естественного ускорения процессов саморазряда. В то же время в интервале температур от  $25$  до  $-20^\circ\text{C}$  скорость деградации при циклировании увеличивается при снижении температуры. (В обоих случаях температурная зависимость скорости деградации описывается уравнением Аррениуса, но в диапазоне температур  $25$ – $70^\circ\text{C}$  энергия активации положительна, а в диапазоне температур от  $-20$  до  $+20^\circ\text{C}$  эффективная энергия активации отрицательна.) Ускорение деградации при снижении температуры было объяснено возможным осаждением металлического лития на отрицательном электроде при заряде аккумулятора при низкой температуре. Известное явление инкапсулирования свежесозданного лития приводит к ускорению снижения ёмкости при циклировании [20].

Характерная особенность функционирования литий-ионных аккумуляторов при низких температурах (ориентировочно  $-20^\circ\text{C}$  и ниже) состоит в том, что поляризация в процессе заряда обычно превышает поляризацию при разряде [2, 3, 10, 21]. В результате разрядная ёмкость при одной и той же отрицательной температуре оказывается тем больше, чем при более высокой температуре проводился предварительный заряд.

## ПОЛЯРИЗАЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

В ранних работах ухудшение характеристик литий-ионных аккумуляторов при снижении температуры приписывали в основном к ухудшению характеристик отрицательных электродов из углеродных материалов [3]. Как уже указывалось во введении, снижение температуры приводит к росту омической поляризации за счёт снижения проводимости электролита, к снижению скорости переноса ионов лития через слой *SEI* (как за счёт увеличения толщины *SEI*, так и за счёт снижения коэффициента диффузии лития в материале *SEI*), к снижению скорости переноса заряда, т. е. собственно электрохимической стадии процесса, а также к снижению скорости диффузии лития в углероде. В работах 1999 г. [21, 22] отмечалось, что при использовании в качестве электролита растворов  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната (ЭК) с диметилкарбонатом (ДМК) омическое падение в электролите при температурах ниже  $-20^\circ\text{C}$  может играть заметную роль, но при переходе к более сложным растворителям, в частности к смеси ЭК-ДМК-диэтилкарбонат (ДЭК), роль этого фактора становится незначительной. Вопрос об относительном вкладе других составляющих поляризации в общую поляризацию пока не имеет однозначного ответа. Так, по данным [23] при снижении температуры от  $+60$  до  $-40^\circ\text{C}$  сопротивление электролита в ячейке с графитовым электродом возросло от 3.3 до 39 Ом, сопротивление *SEI* – от 10 до 1000 Ом и сопротивление переноса заряда – от 15 до 35000 Ом (результаты получены методом электрохимической импедансной спектроскопии). Отметим, что такая сильная температурная зависимость скорости переноса заряда соответствует довольно большому значению энергии активации – 97.4 кДж/моль. По данным этой же работы коэффициент диффузии лития в графите при переходе от 30 к  $-40^\circ\text{C}$  уменьшается в 12 раз в полностью литированном состоянии и в 25 раз в делитированном состоянии. По данным [12] снижение темпе-

ратуры от  $+25$  до  $-30^\circ\text{C}$  привело к росту сопротивления электролита в 10–12 раз, росту сопротивления *SEI* – в 28–32 раза и росту сопротивления переноса заряда в 28–41 раз. Вывод о замедленной диффузии лития в графите как об определяющем факторе ухудшения характеристик при температурах  $-20^\circ\text{C}$  и ниже сделан в работах [2, 3]. Описанное в [24] влияние размера частиц графита на ёмкость электродов при температуре  $-40^\circ\text{C}$  также объясняется диффузионным характером замедленной стадии разряда электродов. Характерно, что концентрационная поляризация, вызванная диффузией лития в графите, в процессе деинтеркаляции оказывается меньше, чем при интеркаляции графита, и это различие, не существенное при комнатной температуре, заметно увеличивается при снижении температуры [2, 3]. В то же время из данных [1, 12] следует сильное влияние природы электролита на поляризацию графитовых электродов, что опровергает выводы [2,3] и объясняет асимметрию поляризации при литировании и делитировании влиянием скорости переноса заряда.

В [25] приведены данные обстоятельного исследования кинетики электродных процессов методом электрохимической импедансной спектроскопии. В этой работе исследовались отрицательные электроды из графита (МСМВ) и положительные электроды из  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  в трёх разных электролитах – растворах  $\text{LiPF}_6$  в смесях ЭК с этилметилкарбонатом (ЭМК) несколько разных составов. Сопротивление переноса заряда на МСМВ не зависело от состава электролита и увеличивалось при снижении температуры по закону Аррениуса с энергией активации 41.6 кДж/моль. В работе [26] для графитового электрода получено значение энергии активации переноса заряда 58 кДж/моль. В [27] приведено значение 61 кДж/моль для энергии активации процесса переноса заряда на графитовом электроде. В [28] отмечено, что энергия активации переноса заряда на электродах из МСМВ, измеренная в диапазоне

от  $-20$  до  $40$  °С, заметно зависит от состава электролита: в растворах  $\text{LiPF}_6$  и  $\text{LiBF}_4$  в смеси ЭК-ДМК она возрастала от 58 до 66 кДж/моль при увеличении содержания ЭК от 0 до 40%. Близкие результаты приведены в [29].

В работе [24] проводили испытания литий-ионных аккумуляторов, в состав отрицательных электродов которых кроме МСМВ вводили большое количество порошка серебра. Этот приём позволил втрое повысить разрядную ёмкость при температуре  $-40$  °С в режиме 1С, но механизм такого эффекта в статье не обсуждается. Позже благотворное влияние добавок металлических нанопорошков к графитовому электроду было подтверждено в работе [30], причём было отмечено сильное влияние природы металла на снижение поляризации (лучшие результаты достигнуты при добавлении меди, алюминия и олова). Кроме того, снижение поляризации при низких температурах наблюдалось при лёгком поверхностном окислении графита. В более поздних работах той же группы исследователей [31–34] подробно исследовано поведение композитов графита с наноловом при низких температурах, причём олово вводилось или как вакуумное покрытие толщиной около 5 нм на отдельных частицах графита, или как примесь нанопорошка (с размером частиц менее 100 нм). Наилучшие результаты достигались при вакуумном осаждении олова. Так, если электроды из чистого слабоокисленного графита имели при комнатной температуре и температуре  $-30$  °С ёмкость 365 и 1 мА·ч/г, то электроды из смеси графита с нанопорошком олова при этих же температурах показали ёмкость 370 и 94 мА·ч/г, а электроды из графита с оловянным нанопокрыванием – соответственно 377 и 152 мА·ч/г. Механизм влияния олова проявлялся как в изменении свойств *SEI*, так и в изменении кинетики собственно переноса заряда. При комнатной температуре сопротивление *SEI* на электродах из графита составляло от 20 до 35 Ом (в зависимости от степени литирования), а сопротивление

*SEI* на композитах с оловом было в пределах от 5 до 10 Ом. Гораздо больший вклад в поляризацию вносило сопротивление переноса заряда, которое при комнатной температуре составляло 200–230 Ом на электродах из чистого графита и около 25 Ом на композитах. Понижение температуры приводило к существенному росту сопротивления переноса заряда в соответствии с уравнением Аррениуса, причём энергия активации составляла 55–60 кДж/моль для электродов из чистого графита и смеси графита с нанопорошком олова и 50–55 кДж/моль для электродов с оловянным нанопокрыванием.

Характерно, что увеличение толщины оловянного покрытия с 5 до 50 нм способствовало снижению как сопротивления *SEI* (особенно при низких температурах), так и снижению сопротивления переноса заряда, и даже энергии активации этого последнего процесса до 35 кДж/моль [34].

В работах [35, 36] описаны аналогичные электроды с покрытием из меди или с добавлением нанопорошка меди, на которых получены качественно такие же результаты, как и на композитах графита с оловом.

Из неграфитовых материалов низкотемпературное поведение наиболее подробно изучено на титанате лития  $\text{Li}_4\text{Tl}_5\text{O}_{12}$  [37]. Ещё в самой первой работе 2006 г. [38] было обнаружено, что снижение температуры от  $+20$  до  $-30$  °С приводит к закономерному росту общей поляризации и снижению разрядной ёмкости. При циклировании с небольшими токами (С/8) разрядная ёмкость на образце с более крупными частицами (700 нм) при всех температурах была меньше, чем на образце с более мелкими частицами (350 нм), что было объяснено затруднениями твердофазной диффузии. Однако при увеличении токов циклирования ёмкости, зарегистрированные на образце с более мелкими частицами при низких температурах, оказались меньше, чем на образце с более крупными частицами, что авторы объяснили повышенными контактными (межчастичным) сопротивлением. В то же время в работе [39] показано, что электроды из тита-



ната лития, полученного технологией сжигания с использованием целлюлозы и нитрата глицина (cellulose-assisted glycine-nitrate combustion (cellulose-GN) process) [40] (при температуре на 100 °С более низкой, чем при обычном твёрдофазном синтезе) и имеющего более мелкие частицы, не отличаются по своим характеристикам от обычных электродов при комнатной температуре, но имеют намного меньшее поляризационное сопротивление и намного большую ёмкость при температуре –20 °С.

В работе той же исследовательской группы [41] с использованием электрохимической импедансной спектроскопии определён вклад разных составляющих поляризации электродов из титаната лития в общую поляризацию. Отмечается, что по мере снижения температуры заметно увеличивается роль сопротивления переноса заряда. Так, для материала без углеродного покрытия сопротивление переноса заряда при температурах 25, 0, –10 и –20 °С составило 45.3, 358.6, 1208.0 и 2943.0 Ом соответственно. (Такая температурная зависимость сопротивления переноса заряда соответствует энергии активации 58 кДж/моль.) Сопротивление поверхностной плёнки при этом составляло 2.0, 10.9, 4.1 и 2.3 Ом, т. е. *SEI* на чистом титанате лития практически не образуется. Для такого же материала с углеродным покрытием (обычным для титаната лития) сопротивление переноса заряда при тех же температурах было меньше и меньше увеличивалось при снижении температуры (соответственно 50.9, 144.9, 347.9 и 993.4 Ом). Но в этом случае уже сказывалось влияние *SEI*: сопротивление поверхностной плёнки при указанных температурах составляло 4.5, 12.6, 20.5 и 39.2 Ом. (В [9] приводится значение энергии активации переноса заряда на электроде из титаната лития 52.75 кДж/моль.)

Качественно такие же выводы о влиянии размера частиц титаната лития и углеродной оболочки на функционирование электродов при низких температурах были

сделаны в работах финских исследователей [42, 43].

В работе [44] приведены данные о кинетике электрода на основе  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в диапазоне температур от 10 до 70 °С. Рассчитанная по этим данным энергия активации лимитирующей стадии процесса составляет всего 22.3 кДж/моль.

Одна из разновидностей наноматериала на основе  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  описана в [45]. В этой работе синтезированы гофрированные пластинки  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  с толщиной около 10 нм и размером от 0.4 до 1 мкм. Такой материал имеет площадь удельной поверхности 206 м<sup>2</sup>/г при истинной плотности 6 г/см<sup>3</sup> (!). Допирование такого материала небольшим количеством углерода (0.6%) и азота (0.1%) обеспечивает его высокую проводимость. Даже при токовой нагрузке 10С электроды из этого материала имели ёмкость 180 и 135 мА·ч/г при температурах +20 и –20 °С.

В [46] описан синтез нанотитаната лития в суперкритическом метаноле с использованием олеиламина в качестве модификатора поверхности и источника углерода. Синтез проводится за короткое время (15 мин) и в результате получается материал со структурой «ядро–оболочка», где ядро с размером 5–15 нм состояло из высококристаллического  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , а оболочка толщиной 0.7–2.3 нм представляла собой хорошо графитированный углерод. Электроды из такого материала отличались пониженными значениями всех составляющих сопротивления и при температуре –20 °С имели ёмкость около 150 мА·ч/г, что лишь на 10% уступает показателю при комнатной температуре. Подобные структуры были синтезированы и другими способами [47, 48]. Оригинальный вариант структуры «ядро–оболочка», в котором в одной цилиндрической углеродной оболочке заключено несколько титанатных ядер («структура типа стручка»), описан в [49].

Заметного улучшения низкотемпературного поведения электродов из титаната лития удалось добиться при замене обыч-

ного углеродного покрытия отдельных частиц материала на покрытие из углерода (Super-P) с нанесёнными на него наночастицами меди размером 30–50 нм [50]. Количество меди составляло всего 8.7% от массы углерода. Влияние наночастиц меди проявилось в заметном снижении поляризации переноса заряда, причём для процесса литирования этот эффект был выражен сильнее, чем для делитирования. В результате снижение ёмкости при росте тока нагрузки и снижении температуры для образца с наночастицами меди было намного меньше. Так, при токе  $C/5$  ёмкость электрода без добавок меди составила 160 и 100 мА·ч/г при температурах +20 и –30 °С, тогда как для электрода с добавкой меди эти ёмкости составляли 165 и 130 мА·ч/г. Ещё сильнее этот эффект был выражен при нагрузке  $5C$  – для электрода без добавок меди соответствующие значения ёмкости составляли 120 и 5 мА·ч/г, а для электрода с добавками меди – 140 и 80 мА·ч/г.

В недавней работе [51] было найдено, что фторидная обработка поверхности частиц титаната лития существенно улучшает его характеристики при низких температурах. Фторидное покрытие наносили твердофазным синтезом – термообработкой титаната лития с добавкой 1% фторида аммония при температуре 300 °С в течение 2 часов. Получившееся покрытие имело толщину около 50 нм и повышенную шероховатость (площадь удельной поверхности исходного титаната лития составляла 3.86 м<sup>2</sup>/г, а после поверхностного фторирования она возросла до 4.20 м<sup>2</sup>/г). Поверхностное фторирование приводило к заметному снижению сопротивления переноса заряда при литировании и делитировании и соответствующему увеличению ёмкости при повышенных нагрузках и низких температурах. В этой работе убедительно показано, что циклирование титанатных электродов при температуре –20 °С сопровождается образованием *SEI*, причём на фторированном образце пассивная плёнка получается более тонкой и более плотной.

Известно, что допирование титаната лития посторонними ионами способствует повышению его электронной проводимости. В [52] описан титанат лития, допированный лантаном, имеющий формулу  $La_{0.06}Li_{3.94}Ti_5O_{12}$ . Электроды с таким материалом развивали ёмкость 118 мА·ч/г при температуре –40 °С и токе  $C/10$ . В [53] приводятся характеристики нановолокон титаната лития, допированного хромом и имеющего состав  $Li_{3.9}Cr_{0.3}Ti_{4.8}O_{12}$ . Сочетание одномерной наноструктуры и гетеровалентного допирования (хром в данном случае встраивается в позиции как титана, так и лития) обеспечило довольно высокие электрические характеристики электродов: ёмкость 100 мА·ч/г при температуре –20 °С и токе  $1C$ .

Хотя  $TiO_2$  уступает титанату лития по своим анодным характеристикам (прежде всего из-за большого изменения потенциала по мере разряда), он всё-таки рассматривается как один из возможных материалов отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора. В [54] описаны характеристики электрода из рутила в диапазоне температур от –40 до +20 °С. Во всех случаях такой электрод оказался работоспособен, и при циклировании в интервале потенциалов от 1 до 3 В его разрядная ёмкость составляла 183 и 34 мА·ч/г при температурах 20 и –40 °С.

Несколько неожиданные результаты приведены в [55], где показано, что электроды из кристаллического кремния способны циклироваться в электролите с добавкой фторэтиленкарбоната (ФЭК), причём в диапазоне температур от –20 до –30 °С снижение ёмкости с уменьшением температуры на таких электродах было гораздо меньше, чем на графитовых электродах.

Другие материалы отрицательного электрода, изученные при низких температурах, представляют определённую экзотику. В [56] описан композит из углеродных нановолокон,  $Fe_2O_3$  и наночастиц серебра, электроды из которого испытаны при температуре –5 °С, а в [57] – аналогичный

композит из углеродных нановолокон и наночастиц  $\alpha$ -железа и  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

### ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Большинство исследований, связанных с функционированием положительных электродов литий-ионных аккумуляторов при низких температурах, относится к электродам на основе литированного фосфата железа (феррофосфата лития  $\text{LiFePO}_4$ ). Этот материал рассматривается в качестве основного для литий-ионных аккумуляторов, предназначенных для электротранспорта, поскольку он обладает достаточной удельной ёмкостью, прекрасной циклируемостью, термической стабильностью, малым саморазрядом и другими преимуществами [58–60]. Основной недостаток феррофосфата лития – его очень малая электронная и ионная проводимость [61–63]. Для преодоления этого недостатка стало общепринятым наносить на частицы  $\text{LiFePO}_4$  электропроводное покрытие (обычно, углеродное), максимально снижать размер частиц  $\text{LiFePO}_4$ , а также допировать  $\text{LiFePO}_4$  гетеровалентными ионами. Ещё в 2000 г. экспериментально было показано, что активационные процессы, определяющие кинетику электрода на основе  $\text{LiFePO}_4$ , значительно ускоряются при увеличении температуры [64]. Так, при циклировании электрода током 23 мА/г при температурах 23, 40 и 60 °С разность медианных потенциалов (потенциалов при степени литирования 50%) при заряде и разряде составляла 0.15, 0.1 и 0.05 В соответственно. Разрядная ёмкость при этих температурах была равна 60, 95 и 120 мА·ч/г. Естественно было ожидать значительного торможения процессов на феррофосфатном электроде при снижении температуры. Этот факт экспериментально был подтверждён в [58], где изучался электрод из нанопорошка  $\text{LiFePO}_4$  со сплошным углеродным покрытием толщиной 1–2 нм без электропроводных добавок. При комнатной температуре и токе 100 мА/г ёмкость такого электрода составила 160 мА·ч/г (близко

к теоретической). При температуре –20 °С ёмкость при токах 100 и 10 мА/г составляла 60 и 125 мА·ч/г, а при температуре –35 °С ёмкость при токе 10 мА/г снизилась до 80 мА·ч/г.

Кинетика феррофосфатных электродов определяется, однако, не только омическими и диффузионными факторами, но и скоростью поверхностной реакции, что следует, в частности, из заметного влияния состава электролита на характеристики феррофосфатных электродов. Большинство работ, выполненных в последние 10–15 лет, были направлены именно на оптимизацию состава и структуры активного материала и на оптимизацию электролита. В работе [65] проводилось систематическое исследование влияния размера частиц  $\text{LiFePO}_4$  и его чистоты на характеристики электродов при разных температурах. Оказалось, что снижение размера частиц даже от 1.5 до 1.0 мкм приводит к определённому росту ёмкости, причём при снижении температуры этот эффект становится значительнее. Так, при токе  $C/5$  и температуре 25 °С ёмкость материала, синтезированного из сырья промышленной чистоты, составила 151 и 158 мА·ч/г (рост на 5%) при размерах частиц 1.5 и 1.0 мкм. При температуре –20 °С этот же показатель составлял 43.5 и 75.5 мА·ч/г (рост на 74%). Когда такие же электроды были изготовлены из материала реактивной чистоты, ёмкость при температуре 25 °С сохранилась на том же уровне (151 и 158 мА·ч/г), а при температуре –20 °С составила 78 и 113 мА·ч/г. Влияние размера частиц  $\text{LiFePO}_4$  на ёмкость при пониженной температуре отмечалось также в [66]. В [26] приводятся данные об энергии активации процесса переноса заряда на электродах из феррофосфата лития, которая оказалась равной 31 кДж/моль. В то же время в [67] приводится другое значение этой энергии активации – 40.9 кДж/моль.

Большое влияние на низкотемпературное поведение  $\text{LiFePO}_4$  оказывает морфология и толщина углеродного покрытия [68]. В этой работе активный материал был

получен твердофазным синтезом из смеси  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  с добавкой полистирола в виде сферических частиц диаметром 150–300 нм. В зависимости от содержания полистирола в исходной смеси получались частицы феррофосфата лития разного размера и с разной толщиной углеродного покрытия: с увеличением содержания полистирола (от 3 до 8%) размер частиц феррофосфата уменьшался от 1 до 0.2 мкм, количество углерода в конечном материале увеличивалось от 1.4 до 3.7%, а толщина углеродного покрытия возрастала от 1 до 5 нм. Увеличение толщины углеродного покрытия приводило к снижению поляризации при разряде при температуре  $-20^\circ\text{C}$ , особенно при повышенных токах. Так, при разряде в режиме  $C/10$  медианный потенциал образцов с минимальным и максимальным содержанием углерода составлял 3.27 и 3.35 В, тогда как при разряде в режиме  $5C$  он был равен соответственно 2.53 и 2.75 В. С точки зрения ёмкости существовал определённый оптимум содержания углерода – 3.0%. При температуре  $-20^\circ\text{C}$  в режиме  $C/10$  ёмкость образцов с содержанием углерода 1.4 и 3.0% составляла 87 и 147 мА·ч/г, а в режиме  $5C$  – 3 и 32 мА·ч/г соответственно.

В [69] описаны электроды, изготовленные из феррофосфата лития с углеродным покрытием, синтезированного полиольным методом [70] из  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiOH}$ , лимонной кислоты и триэтиленгликоля. Полученный материал состоит из наностержней длиной около 160 нм и диаметром 80 нм с тонким покрытием из аморфного углерода. При токе  $C/10$  такие электроды имели ёмкость 160 и 110 мА·ч/г при температурах 25 и  $-20^\circ\text{C}$ , а при токе  $1C$  эти величины снижались до 150 и 65 мА·ч/г. Пористый наноккомпозит из феррофосфата лития с тонким углеродным покрытием, синтезированный методом, аналогичным описанному в [46], дан в [71]. Электроды из этого материала имели при температуре  $-20^\circ\text{C}$  ёмкость 117 мА·ч/г в режиме  $5C$ .

Авторы [72] вместо того, чтобы нанести тонкое углеродное покрытие на каждую частицу  $\text{LiFePO}_4$ , создали структуру, где наночастицы  $\text{LiFePO}_4$  размером 50–100 нм помещены в губку из хорошо графитированного углерода. Толщина стенок этой губки составляла около 10 нм. Такая структура была синтезирована пиролизом полиферроцена. Наличие графитовой губки обеспечило высокую электронную проводимость материала – 0.2 См/см. Электроды с таким композитом при температуре  $-40^\circ\text{C}$  и разряде в режиме  $C/5$  имели ёмкость около 80 мА·ч/г, тогда как ёмкость электродов из обычного  $\text{LiFePO}_4$  не превышала 20 мА·ч/г. Медианный потенциал при разряде описанного композита при температуре  $-40^\circ\text{C}$  и токе  $C/5$  был близок к 3.0 В, тогда как для сравнительного электрода этот потенциал составлял около 2.2 В. Аналогичный подход с 3D углеродной структурой описан также в [73], где углеродная структура напоминает скорее паутину, чем губку.

В работе [74] обращается внимание на влияние электропроводной добавки, которая вводится в активную массу положительных электродов на основе  $\text{LiFePO}_4$  независимо от присутствия тонкого углеродного покрытия на индивидуальных частицах, на низкотемпературные характеристики электродов. Обычно в качестве электропроводной добавки используется сажа, но во многих работах отмечается также преимущество углеродных нанотрубок. В [74] показано, что при циклировании даже в довольно мягком режиме  $C/5$  электроды из  $\text{LiFePO}_4$  без углеродного покрытия и без электропроводной добавки при температуре  $-25^\circ\text{C}$  развивают ёмкость в 53.4% от ёмкости при температуре  $+25^\circ\text{C}$ . Для электродов с углеродным покрытием толщиной 2–3 нм, но без электропроводной добавки эта величина возрастает до 66.1%, а для электрода с покрытием и с добавкой углеродных нанотрубок при общем содержании углерода 5.7% доля ёмкости при температуре  $-25^\circ\text{C}$  составила 71.4% от ёмкости при температуре  $+25^\circ\text{C}$ .

В работе [75] предложено в качестве электропроводного компонента использовать  $Ti_3SiC_2$ . Композит в этом случае представляет тесную смесь гранулярных частиц  $LiFePO_4$  с тонким углеродным покрытием и пластинчатых частиц  $Ti_3SiC_2$ . Такой композит с содержанием 4%  $Ti_3SiC_2$  имел удельную проводимость всего 3.4 мкСм/см, однако его низкотемпературные характеристики оказались вполне приемлемыми. При температуре  $-20^\circ C$  и режимах разряда C/10 и 1C электроды из такого композита имели ёмкость 120 и 100 мА·ч/г, а разность медианных потенциалов для заряда и разряда 0.13 и 0.38 В соответственно.

В [76] в качестве электропроводного (электронпроводящего и ионпроводящего) агента предложено использовать многостенные углеродные нанотрубки, покрытые с поверхности тонким (6–7 нм) слоем полимерного электролита на основе полиэтиленгликоля и  $LiClO_4$ . С электродами, содержащими коммерческий  $LiFePO_4$  с тонким углеродным покрытием и 10% добавку такого электропроводного агента в режиме C/10 при температурах 25, 8 и  $-20^\circ C$  была получена ёмкость соответственно 160, 138 и 90 мА·ч/г.

Альтернативой углеродному покрытию может быть также покрытие из проводящих полимеров. В [77] описан композит из  $LiFePO_4$  с покрытием из полиацена (полимер, состоящий из линейной цепочки бензольных колец), полученным пиролизом фенолформальдегидной смолы. Само по себе нанесение такого покрытия привело к увеличению электронной проводимости при комнатной температуре от  $10^{-9}$  до 10 См/см. При циклировании электродов из такого композита в режиме 1C при температурах 60, 40, 20, 0,  $-10$  и  $-20^\circ C$  была зарегистрирована ёмкость 145, 140, 130, 112, 100 и 88 мА·ч/г.

Интересная особенность низкотемпературного поведения электродов на основе  $LiFePO_4$  описана в [78]. Снижение температуры приводит к замедлению не только токообразующих процессов, но и к замедлению

процессов деградации. В этой работе было обнаружено, что при циклировании при температуре  $25^\circ C$  скорость деградации электрода составляет 2.25 мА·ч/г за цикл, тогда как при температуре  $-20^\circ C$  она снижается до 0.5 мА·ч/г за цикл. В результате в начальный период циклирования ёмкость при комнатной температуре заметно превосходит ёмкость при температуре  $-20^\circ C$ , а уже после 20-го цикла происходит инверсия и на 40-м цикле ёмкость при температуре  $-20^\circ C$  почти в полтора раза превосходит ёмкость при комнатной температуре.

В литературе можно найти много работ, посвящённых гетеровалентному допированию  $LiFePO_4$  с целью повышения его проводимости. Применительно к низкотемпературному функционированию таких электродов наиболее изучено допирование марганцем [18, 79, 80]. В уже цитированной работе [18] было установлено, что из трёх изученных материалов –  $LiFePO_4$ ,  $LiFe_{0.95}Mn_{0.05}PO_4$  и  $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$  – при повышенных токах разряда и при пониженных температурах среднедопированный материал  $LiFe_{0.95}Mn_{0.05}PO_4$  имеет преимущество. Из импедансных измерений было установлено, что с понижением температуры сильнее всего увеличивается сопротивление переноса заряда. При переходе от температуры  $+25^\circ C$  к  $-40^\circ C$  это сопротивление возрастает в 280 раз. Сопротивление пассивной плёнки при этом увеличивается в 136 раз, т. е. вдвое менее резко.

В [79] сравниваются материалы составов  $LiFePO_4$ ,  $LiFe_{0.8}Mn_{0.2}PO_4$ ,  $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$  и  $LiMnPO_4$ . В этом ряду все марганецсодержащие материалы уступают простому  $LiFePO_4$ , как при комнатной, так и при низких температурах.

В [80] изучено поведение материала, состоящего из наночастиц  $Li_{0.99}La_{0.01}Fe_{0.9}Mg_{0.1}PO_4$ , заключённых в матрицу из углеродного аэрогеля (т. е. структура, аналогичная описанной в [72]). Такой материал имеет явные преимущества перед аналогичным недопированным феррофосфатом лития, особенно при низких

температурах. Так, при комнатной температуре сопротивление переноса заряда для недопированного и допированного материалов составляло 79 и 65 Ом, а при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$  эти величины были равны соответственно 780 и 391 Ом.

В практике литий-ионных аккумуляторов весьма распространён приём нанесения тонких слоёв оксидных покрытий на активные материалы положительного электрода с целью снижения контактных (межчастичных) сопротивлений и изменения характера поверхностных плёнок. В частности, описаны покрытия феррофосфата лития наночастицами оксидов циркония, кремния, меди, цинка и титана. В [81] приводятся данные о низкотемпературном поведении электродов из  $\text{LiFePO}_4$  с покрытием из частиц  $\text{CeO}_2$  размером около 50 нм. Такое покрытие обеспечило улучшение характеристик электрода, особенно при повышенных токах и пониженных температурах. Так, даже в мягком режиме ( $C/10$ ) ёмкость электрода без покрытия составляла 150.0 и 87.0 мА·ч/г при температурах  $+20$  и  $-20^{\circ}\text{C}$ , тогда как ёмкость электрода с покрытием из  $\text{CeO}_2$  при тех же температурах составляла, соответственно, 153.8 и 99.7 мА·ч/г. Увеличение ёмкости коррелировало со снижением поляризации. При температуре  $+20^{\circ}\text{C}$  разность медианных потенциалов при заряде и разряде составила 0.07 В для электрода без покрытия и 0.05 В для электрода с покрытием из  $\text{CeO}_2$ . При температуре  $-20^{\circ}\text{C}$  эта разность составляла 0.26 В для электрода без покрытия и 0.20 В для электрода с покрытием. На основании импедансных измерений был сделан вывод, что покрытие из  $\text{CeO}_2$  приводит не только к уменьшению межчастичных сопротивлений, но также и к уменьшению сопротивления переноса заряда, хотя механизм этого последнего эффекта авторами [81] не обсуждается.

В последнее время особое внимание исследователей привлекает ванадофосфат лития  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  как определённая альтернатива феррофосфату лития [82–84]. В интервале потенциалов от 3.0

до 4.3 В для этого материала возможна обратимая экстракция и внедрение двух ионов лития (что соответствует редокс-паре  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ ), причём на зарядных кривых регистрируются три площадки при потенциалах 3.65, 3.70 и 4.10 В, соответствующих двухфазным переходам  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \leftrightarrow \text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \leftrightarrow \text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ . Преимущества  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  перед  $\text{LiFePO}_4$  показаны в [85]. В этой работе на электродах из  $\text{LiFePO}_4$  получена ёмкость 141.8, 92.7, 57.9 и 46.7 мА·ч/г при температурах 23, 0,  $-10$  и  $-20^{\circ}\text{C}$  в режиме 0.3C. А на электродах из  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  в тех же условиях реализована ёмкость 127.0, 109.9, 108.6 и 103.8 мА·ч/г. Измерения электрохимического импеданса показали, что ванадофосфат лития имеет преимущества перед феррофосфатом при низких температурах как по кинетике поверхностной реакции (переноса заряда), так и по твердофазной диффузии лития. При температуре  $-20^{\circ}\text{C}$  сопротивление переноса заряда на электроде из феррофосфата лития составляло 781 Ом, а на электроде из ванадофосфата лития – 505 Ом. Коэффициент диффузии лития в ванадофосфате был больше по абсолютной величине и меньше изменялся с температурой, чем в феррофосфате лития. При температурах 23, 0,  $-10$  и  $-20^{\circ}\text{C}$  коэффициент диффузии лития в феррофосфате лития составлял  $8.63 \cdot 10^{-11}$ ,  $2.16 \cdot 10^{-11}$ ,  $1.64 \cdot 10^{-11}$  и  $0.25 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с, а в ванадофосфате лития, соответственно,  $8.66 \cdot 10^{-10}$ ,  $8.02 \cdot 10^{-10}$ ,  $7.41 \cdot 10^{-10}$  и  $5.22 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с. Температурная зависимость скорости диффузии лития в феррофосфате лития и в ванадофосфате лития соответствовала, таким образом, энергии активации диффузии 47.48 и 6.57 кДж/моль. Слабая температурная зависимость характеристик электрода из нанопластинок ванадофосфата лития отмечена также в [86]: при циклировании в режиме  $C/10$  при температурах 25, 0,  $-10$  и  $-20^{\circ}\text{C}$  была зарегистрирована разрядная ёмкость 126.6, 125.8, 122.5 и 120.7 мА·ч/г. Более скромные результаты для электродов из ванадофосфата лития

доложены в [87]. В этой работе в режиме  $C/10$  при температурах 65, 40, 25, 0 и  $-20^\circ\text{C}$  ёмкость составляла 132.1, 129.2, 128.7, 111.1 и 84.3 мА·ч/г. Энергия активации диффузии лития в этой работе оказалась равной 44.61 кДж/моль. В работе [88] для энергии активации диффузии лития в  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (в диапазоне температур от  $-40$  до  $+40^\circ\text{C}$ ) было получено значение 65.15 кДж/моль, а для энергии активации процесса переноса заряда – 55.4 кДж/моль. Поскольку статьи [86] и [88] опубликованы в одно и то же время, вопрос о значительной разнице в полученных результатах в них не обсуждается.

Замечательные характеристики электрода из композита  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  с углеродными нанотрубками отмечены в [89]. Такие электроды при температуре  $-20^\circ\text{C}$  в режимах  $C/2$ ,  $1C$ ,  $2C$ ,  $5C$  и  $10C$  (!) показали разрядную ёмкость 116.2, 108.2, 103.7, 96.3 и 86.1 мА·ч/г. В [90] показан благотворный эффект нанесения покрытий из наночастиц  $\text{CeO}_2$  на ванадофосфат лития (аналогично эффекту, описанному в [81]), причём установлена явная экстремальная зависимость характеристик от количества нанесённого  $\text{CeO}_2$ . Так, при температуре  $0^\circ\text{C}$  сопротивление поверхностной плёнки на образцах без покрытия и с покрытием в количестве 1, 2 и 3% составляло 43.92, 24.62, 12.45 и 18.91 Ом. При температуре  $-20^\circ\text{C}$  эти же сопротивления составляли 83.10, 61.47, 22.90 и 56.59 Ом. Сопротивление переноса заряда при температуре  $0^\circ\text{C}$  для тех же образцов составляло 56.98, 35.19, 25.89 и 31.72 Ом, а при температуре  $-20^\circ\text{C}$  – 491.80, 129.90, 119.50 и 198.90 Ом соответственно. В [91] описаны электроды из ванадофосфата лития с покрытием из наночастиц  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Такое покрытие также приводит к улучшению характеристик при пониженной температуре, причём этот эффект также экстремальным образом зависит от количества  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  на поверхности частиц ванадата. Оптимальным оказалось покрытие 4%  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

Из традиционных оксидных материалов положительных электродов литий-ион-

ных аккумуляторов применительно к эксплуатации при низких температурах особого внимания заслуживают слоистые соединения с избытком лития общей формулы  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ . Такие соединения можно рассматривать как твёрдые растворы  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и  $\text{LiMO}_2$  (здесь  $M = \text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ ,  $\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}$  etc.) [92, 93]. При первом заряде таких электродов происходит анодная экстракция иона лития, а также потеря некоторого количества кислорода с вовлечением марганца в последующий редокс-процесс. Таким образом увеличивается обратимая удельная ёмкость материала. Скорости указанных анодных процессов по-разному зависят от температуры. В [94] была отмечена связанная с этим особенность соединения  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$  (которое можно представить в виде твёрдого раствора  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$  и  $\text{LiCoO}_2$ ). При комнатной температуре электроды из этого соединения имели разрядную ёмкость 246 мА·ч/г на первых циклах в режиме  $C/10$ , однако к 30-му циклу эта величина снижалась до 180 мА·ч/г. При температуре  $-20^\circ\text{C}$  ёмкость в течение 35 циклов сохранялась практически постоянной около 150 мА·ч/г. Рост начальной ёмкости и одновременное увеличение скорости деградации при циклировании с увеличением температуры (в интервале от 0 до  $50^\circ\text{C}$ ) были отмечены также в [95] на примере  $\text{Li}[\text{Li}_{0.144}\text{Ni}_{0.136}\text{Co}_{0.136}\text{Mn}_{0.544}]\text{O}_2$ . Такой же эффект был описан в [96] применительно к  $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ . Механизм такого эффекта подробно обсуждается в [97]. В работах [98, 99] отмечено, что в ряду соединений  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (где  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) температурная зависимость кинетики внедрения и экстракции лития, и соответственно, разрядной ёмкости (в диапазоне температур от  $-10$  до  $45^\circ\text{C}$ ) коррелирует с проводимостью соединений. Лучшие характеристики были отмечены для соединения с  $x = 0.3$ : при температуре  $-10^\circ\text{C}$  его разрядная ёмкость составила 114.5 мА·ч/г. Близкий вывод сделан в [100]

при исследовании электрохимического поведения  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2-x}\text{Co}_{0.2x}\text{Mn}_{0.6-x}\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$  и  $0.05$ ) при температурах от  $30$  до  $-20^\circ\text{C}$ . Здесь показано, что допирование  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  небольшими количествами кобальта способствует снижению сопротивления переноса заряда, а также уменьшению энергии активации разряда на первой ступени (до потенциала  $3.85$  В). Для соединения  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  эта величина составила  $34.2$  кДж/моль, а для  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  –  $25.1$  кДж/моль. Ёмкость электрода из  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  при циклировании при температуре  $-20^\circ\text{C}$  в режиме  $C/10$  снизилась за 40 циклов с  $113$  до  $58$  мА·ч/г (т. е. менее чем вдвое), тогда как ёмкость электрода из  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  в этих же условиях снизилась с  $60$  до  $15$  мА·ч/г, т. е. вчетверо.

Эксперименты при наиболее низкой температуре, при которой исследовано электрохимическое поведение  $\text{Li}_{1.1}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.9}\text{O}_2$ , описаны в цитированной ранее работе [25]. При температуре  $-40^\circ\text{C}$  в режимах  $C/20$ ,  $C/10$ ,  $C/5$  и  $1C$  была получена ёмкость  $83.4$ ,  $78.9$ ,  $70.9$  и  $13.9$  мА·ч/г. При температуре  $-50^\circ\text{C}$  (!) в режимах  $C/20$ ,  $C/10$  и  $C/5$  получена ёмкость  $50.9$ ,  $26.1$  и  $11.9$  мА·ч/г.

В [101] показано, что нанесение на частицы  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  покрытия из бора лития  $\text{Li}_3\text{VO}_3$  способствует повышению низкотемпературных характеристик, причём зависимость этого эффекта от количества нанесённого покрытия имеет экстремальный характер. Лучшими характеристиками обладал материал с 3%-ным покрытием толщиной  $5$ – $8$  нм. Разрядная ёмкость электрода из материала без боратного покрытия составила  $256.0$  и  $54.9$  мА·ч/г при температурах  $30$  и  $-30^\circ\text{C}$ , а для материала с 3%-ным покрытием соответственно  $288.0$  и  $87.6$  мА·ч/г.

Из исследований, посвящённых низкотемпературному поведению слоистых оксидов, не содержащих избыточного лития, следует отметить статьи [102–104]. В [102] показано, что нанесение тонкого поверхност-

ного слоя  $\text{AlF}_3$  на  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$  способствует улучшению циклируемости при температуре  $-10^\circ\text{C}$ , что объяснено стабилизацией пассивного слоя (*SEI*) образующегося на поверхности при циклировании. Близкий эффект описан в [103] при нанесении на  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  стеклообразного литий-боратного покрытия толщиной около  $8$  нм. При циклировании в режиме  $C/5$  на электроде без литий-боратного покрытия при температурах  $20$ ,  $0$ ,  $-20$ ,  $-30$  и  $-40^\circ\text{C}$  была зарегистрирована ёмкость соответственно  $165$ ,  $147$ ,  $120$ ,  $82$  и  $38$  мА·ч/г, тогда как на электроде с покрытием соответствующие значения ёмкости составляли  $176$ ,  $154$ ,  $133$ ,  $117$  и  $103$  мА·ч/г.

В [105] описано низкотемпературное поведение такого экзотического соединения как  $\text{Li}_2\text{Cr}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{O}_2\text{F}$ . При температуре  $-10^\circ\text{C}$  в режиме  $C/10$  на нём достигнута ёмкость  $250$  мА·ч/г в течение  $60$  циклов, а при температуре  $-20^\circ\text{C}$ , в режиме  $C/2$  получено  $160$  мА·ч/г в течение  $100$  циклов.

Хотя оксиды ванадия благодаря их высокой теоретической удельной ёмкости (связанной с принципиальной возможностью изменения валентности ванадия на 3 единицы) привлекают очень большое внимание как потенциальный материал положительных электродов литий-ионных аккумуляторов, их низкотемпературное поведение исследовано очень слабо. Ещё в  $2005$  г. отмечалось, что при использовании  $\text{V}_2\text{O}_5$  в наноструктурированной форме (волокна с диаметром менее  $100$  нм) удаётся получить вполне приемлемые результаты при низких температурах [106]. В [107] приведены данные об обстоятельном исследовании положительных электродов из ванадиевой бронзы  $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  в виде стержней диаметром около  $0.5$  мкм. При снижении температуры от  $+25$  до  $-40^\circ\text{C}$  разрядная ёмкость на первом цикле снижалась от  $206$  до  $124$  мА·ч/г. Столь высокая ёмкость при температуре  $-40^\circ\text{C}$  свидетельствует о хороших перспективах разработки электродов на основе ванадиевых бронз. Важно отметить, что в [107] был зарегистрирован та-



кой же результат, как в работе [78]: деградация электродов из ванадиевой бронзы при циклировании при комнатной температуре была намного больше, чем при циклировании при пониженных температурах; в результате уже на сотом цикле ёмкость при температуре  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  не отличалась от ёмкости при температуре  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . В [107] сделан несколько необычный вывод о том, что энергия активации твердофазной диффузии слегка превышает энергию активации процесса переноса заряда, так что с понижением температуры возрастает роль концентрационной поляризации.

Во многих работах отмечается заметное влияние электролита на низкотемпературное поведение положительных электродов, причём значение имеет как природа растворителя, так и природа соли. Так, при использовании  $\text{LiPF}_6$  в качестве основной электролитной соли было отмечено преимущество четырёхкомпонентного карбонатного растворителя ЭК-ДМК-ДЭК-ЭМК при работе как  $\text{LiFePO}_4$  [108], так и  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  [109]. В одной из ранних работ [110] для низкотемпературной эксплуатации электродов из феррофосфата лития предлагается раствор тетрафторбората и бисоксалатобората лития ( $90\% \text{LiBF}_4 + 10\% \text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ) в смеси пропиленкарбонат (ПК)-ЭК-ЭМК. В таком электролите при циклировании в режиме  $1\text{C}$  при температурах  $20, 10, 0, -10, -20, -30, -40$  и  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  зарегистрирована разрядная ёмкость  $131, 122, 110, 98, 87, 77, 63$  и  $43\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ . Электролит на основе ( $80\% \text{LiBF}_4 + 20\% \text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ) предлагается также в [111]. Растворителем в данном случае является ПК-ЭК-ЭМК (1:1:3) с добавкой метилбутирата (МБ), причём точный состав растворителя заметно влияет на кинетику процессов внедрения и экстракции лития. Минимальное сопротивление переноса заряда при температуре  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  было отмечено для раствора солей лития в ПК-ЭК-ЭМК-МБ (1:1:1:2).

Влияние солевого состава электролита на низкотемпературное поведение положительных электродов наглядно пока-

зано в [112]. В этой работе установлено, что энергия активации электродного процесса на электродах из феррофосфата лития в электролите, содержащем  $0.8\text{ M LiPF}_6$  в смеси ЭК-ПК-ЭМК с добавкой  $2\%$  винилкарбоната (ВК), составляет  $58.4\text{ кДж/моль}$ , а при замене  $\text{LiPF}_6$  на  $\text{LiBF}_4$  она увеличивается до  $63.2\text{ кДж/моль}$ .

В [113] отмечается известный благотворный эффект добавки ФЭК в раствор  $\text{LiPF}_6$  в ЭК-ПК-ЭМК (1:1:3) на низкотемпературное поведение  $\text{LiFePO}_4$ . Несомненно, этот эффект связан с модификацией пассивной плёнки (*SEI*) на положительном электроде. Влияние ФЭК на низкотемпературные характеристики литий-ионных аккумуляторов отмечается также в [114]. Такой же эффект описан в [115] на примере добавок ВК и некоторых органических боратов.

#### НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

На основе самых общих соображений можно утверждать, что влияние электролита на низкотемпературное поведение литий-ионных аккумуляторов может проявляться через омические потери в электролите (определяемые его удельным сопротивлением), через свойства поверхностных плёнок на активных материалах электродов (*SEI*), а также через скорость переноса заряда на границе раздела электрода с электролитом. (Диффузионное сопротивление в жидкой фазе обычно мало по сравнению с сопротивлением твердофазной диффузии). Все эти эффекты зависят как от состава растворителя (обычно смешанного) и природы электролитной соли, так и от разнообразных добавок в электролит, содержание которых невелико, а влияние весьма значительно. В литературе можно найти несколько обзорных статей, посвящённых непосредственно низкотемпературным электролитам (напр., [116, 117]).

Ещё в 1997 г. была предпринята попытка оптимизировать состав электролита, предназначенного для низких температур (ниже  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ) [118]. Предполагалось, что под-

ходящим разбавителем для ЭК (имеющего температуру плавления  $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) может быть метилформиат (МФ). Лимитирующим тогда принимался графитовый электрод и состав электролита оптимизировался по отношению именно к этому электроду. В качестве электролитных солей испытывались гексафторарсенат ( $\text{LiAsF}_6$ ), гексафторфосфат ( $\text{LiPF}_6$ ), бис-трифторметансульфонимид (имид,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ) и трис-трифторметансульфонилметид (метид,  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ ) лития. Наилучшими электролитами для работы при низких температурах были признаны 1 М растворы  $\text{LiAsF}_6$  и  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$  в смеси MF-EC (3:1). Впоследствии, однако, электролиты с МФ распространения не получили, а основное внимание было уделено тернарным или четырёхкомпонентным электролитам с минимальным содержанием ЭК [10, 21, 109, 119–121].

В [10] были получены красноречивые данные о сильном влиянии состава растворителя на низкотемпературные характеристики аккумуляторов. При исследовании серийных аккумуляторов с электродами на основе графита и  $\text{LiCoO}_2$  и 1 М  $\text{LiPF}_6$  в смесях ЭК-ДМК (3:7), ЭК-ДЭК (3:7) и ЭК-ДЭК-ДМК (1:1:1) в качестве электролита при температуре  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  была зарегистрирована ёмкость 0.105, 0.342 и 0.460 А·ч. Различие в полученных ёмкостях было обусловлено различием в суммарном сопротивлении переноса заряда и *SEI* на графитовом электроде, как это следует из результатов электрохимической импедансной спектроскопии, причём этот фактор более важен, чем различие в удельной электропроводности электролитов. (См. также [1, 12, 122–124]). 1 М  $\text{LiPF}_6$  в ЭК-ЭМК-ДМК (1:1:1) рекомендован также в [125] для работы при температурах до  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В работе [15] предложено использовать этилацетат (ЭА) и метилбутират (МБ) в качестве разбавителя в тернарных электролитах. Аккумуляторы с графитовым отрицательным электродом и положительным электродом на основе  $\text{LiCoO}_2$  при разряде при температуре  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  в режиме C/2 имели ёмкость, составляющую 81% от номиналь-

ной, если электролит имел состав 1 М  $\text{LiPF}_6$  в смеси ЭК-ДМК-ЭА, и 87% от номинальной, если в качестве электролита был использован 1 М  $\text{LiPF}_6$  в смеси ЭК-ДМК-МБ. За номинальную ёмкость принималась ёмкость при разряде в режиме C/5 и температуре  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Положительный эффект от использования МБ отмечен также в [17, 126–129]. Близкие результаты доложены в [130] при использовании в качестве разбавителя метилацетата (МА) и этилпропионата (ЭП).

Выше уже отмечались преимущества четырёхкомпонентного карбонатного растворителя ЭК-ДМК-ДЭК-ЭМК для функционирования положительных электродов. В [14] показано, что 0.75 М  $\text{LiPF}_6$  в ЭК-ДМК-ДЭК-ЭМК (1:1:1:1) обеспечивает минимальное сопротивление переноса заряда на графите. В обстоятельном исследовании [131] также сделан вывод о целесообразности использования четырёхкомпонентных растворителей при низких температурах (ниже  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) для литий-ионных аккумуляторов с различными электродами.

В литературе есть упоминания, что различные фторсодержащие добавки благотворно сказываются на работе литий-ионных аккумуляторов при пониженных температурах. Ещё в 1998 г. при исследовании циклирования графитовых электродов в 1 М  $\text{LiClO}_4$  в смеси ЭК-ДЭК [132] установлено, что добавление к этому электролиту 4.8% дифторметилацетата  $\text{CHF}_2\text{COOCH}_3$  приводит к заметному увеличению ёмкости при температурах 0 и  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , хотя при комнатной температуре такого эффекта не наблюдается. Добавки более высокомолекулярных фторированных эфиров никак не сказывались на поведении графита в этих условиях.

В [120] изучали влияние добавок фторированных карбонатов (метил-2,2,2-трифторэтилкарбонат (MTFEC), этил-2,2,2-трифторэтилкарбонат (ETFEC), пропил-2,2,2-трифторэтилкарбонат (PTFEC), метил-2,2,2,2',2',2'-гексафторизопропилкарбонат (MHFPC), этил-2,2,2,2',2',2'-гексафторизопропилкарбонат (EHFPC) и ди-2,2,2-три-

фторэтилкарбонат (DTFEC)) в раствор  $\text{LiPF}_6$  в бинарной или тернарной смеси ЭК с другими карбонатами на функционирование литий-ионного аккумулятора с графитовым электродом (МСМВ) и электродом из  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ . Было установлено, что поляризационное сопротивление графита во всех изученных электролитах при температуре  $23^\circ\text{C}$  почти одинаково (менее  $1\text{ кОм}$ ), тогда как при температуре  $-20^\circ\text{C}$  оно различается очень сильно: от  $12\text{ кОм}$  в электролите без фторированных добавок ( $1\text{ М LiPF}_6$  в ЭК-ДЭК-ЭМК (1:3:1)) до  $1.6\text{ кОм}$  в  $0.75\text{ М LiPF}_6$  в ЭК-ДЭК-ДМК-ETFEC (1:1:1:1). Разрядная ёмкость графитового электрода при температуре  $-20^\circ\text{C}$  в электролите без добавок составила около  $0.1\text{ А}\cdot\text{ч}$ , а в  $0.75\text{ М LiPF}_6$  в ЭК-ДЭК-ДМК-ETFEC (1:1:1:1) – почти  $0.3\text{ А}\cdot\text{ч}$ . Благоприятное влияние добавок фторированных эфиров – 2,2,2-трифторэтилбутирата (TFEB), 2,2,2-трифторэтилацетата (TFEA), этилтрифторацетата (ETFA) и метилпентафторпропионата (MPFP) – в стандартный раствор  $\text{LiPF}_6$  в ЭК-ЭМК было отмечено в [133] при исследовании аккумулятора той же электрохимической системы.

Интересные примеры усовершенствования низкотемпературных характеристик литий-ионных аккумуляторов за счёт использования таких добавок, как сополимеры на основе полидиметилсилоксана (PDMS), приведены в [134, 135]. В [134] показано, что добавки сополимера PDMS с фенилсилоксаном (PDMS-Р или фенилсилоксановое масло) и сополимера PDMS с силоксан-*g*-этиленоксидом (PDMS-ЕО или эфир-силоксановое масло) приводят к значительному (более чем вдвое) повышению электропроводности стандартного электролита ( $1\text{ М LiPF}_6$  в смеси ЭК-ДМК (1:1)) при температуре  $-20^\circ\text{C}$ , не влияя на электропроводность при температурах  $20^\circ\text{C}$  и выше. При температуре  $-20^\circ\text{C}$  ёмкость аккумулятора с обычным электролитом ( $1\text{ М LiPF}_6$  в смеси ЭК-ПК-ЭМК-ДЭК-ВК-ФЭК (20:5:55:20:2:5)) составляла  $86$  и  $56\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$  (в расчёте на массу  $\text{LiCoO}_2$ ) на первом и пя-

тидесятом циклах, а ёмкость такого же аккумулятора с добавкой в электролит 1%-ного сополимера PDMS с силоксан-*g*-акрилатом (PDMS-А) на первом цикле составила  $96$ , а на пятидесятом –  $88\%$ . Было установлено, что положительное влияние добавок сополимеров PDMS проявляется через снижение сопротивления *SEI* на отрицательном электроде. В [135] описан некий синергический эффект от совместного введения добавок PDMS-А и силикагеля, модифицированного с поверхности группами  $-\text{SO}_3\text{Li}$  (наносоли  $\text{Li202}$ ). В то же время в [135, 136] указывается, что добавки такого модифицированного силикагеля сами по себе также модифицируют *SEI* и приводят к некоторому улучшению работы литий-ионных аккумуляторов при температуре  $-20^\circ\text{C}$ .

Важное значение для работы литий-ионных аккумуляторов имеют добавки не только растворителей, но и определённых солей. Так, в [137, 138] было показано, что небольшие добавки солей цезия в электролит, содержащий одновременно ЭК и ПК и, следовательно, способный работать при пониженных температурах, модернизируют *SEI* на графите, обеспечивая хорошую циклируемость. В [139] показано, что при работе аккумулятора с графитовым электродом и положительным электродом из  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  при температуре  $-40^\circ\text{C}$  ёмкость в режиме *C/5* составила  $33$  и  $116\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$  (в расчёте на массу  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ) при использовании в качестве электролитов  $1.0\text{ М LiPF}_6$  в смеси ЭК-ЭМК (3:7) и  $1.0\text{ М LiPF}_6$  в смеси ЭК-ПК-ЭМК (1:1:8) с добавкой  $0.05\text{ М CsPF}_6$ .

Природа электролитной соли вообще оказывает заметное влияние на низкотемпературные характеристики литий-ионных аккумуляторов. Уже указывалось на то, что замена  $\text{LiPF}_6$  на  $\text{LiBF}_4$  приводит к снижению активационной поляризации при температуре  $-20^\circ\text{C}$  [17, 18]. Такой же эффект отмечен в [140, 141]. В [142] показано, что определённая добавка бисоксалатобората лития (LiBOB) к  $\text{LiBF}_4$  в электролитах на основе ПК приводит к существенному улучше-

нию *SEI* и к соответствующему повышению характеристик всего аккумулятора. Ещё более качественные *SEI* на графите при низких температурах образуются при использовании вместо LiBOB структурно более простого соединения оксалилдифторбората лития (LiODFB) [129, 143]. В [144] показано, что использование в качестве электролитной соли уже упоминавшегося бис-трифторметансульфонилимида  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  снижает сопротивление переноса заряда при пониженных температурах, что позволяет аккумулятору с электролитом, содержащим 0.9 M  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  в смеси ЭК-ДМК-ЭМК (15:37:48), при температуре  $-40^\circ\text{C}$  иметь разрядную ёмкость более 20% от ёмкости при температуре  $25^\circ\text{C}$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большинство современных литий-ионных аккумуляторов предназначено для питания портативной электронной аппаратуры и рассчитано на работу при обычных температурах. В то же время расширяются новые сферы возможного применения литий-ионных аккумуляторов, где рабочие температуры могут опускаться до  $-40$  и даже

$-50^\circ\text{C}$ , включая вооружение и военную технику, авиационную и космическую технику, транспорт и т. п. При снижении температуры снижаются скорости всех активационных процессов (электропроводность электролита, скорость диффузии в твёрдой и жидкой фазах, скорость переноса заряда в электрохимических процессах). Анализ литературы показывает, что наибольшая энергия активации присуща обычно процессам переноса заряда, т. е. собственно электрохимической стадии, и именно она определяет кинетику электродных процессов в литий-ионных аккумуляторах при пониженных температурах. Вторым по важности процессом, определяющим работоспособность литий-ионных аккумуляторов при низких температурах, является твердофазная диффузия, поэтому существенный фактор, обеспечивающий работоспособность аккумуляторов при низких температурах, – это использование наноматериалов при изготовлении электродов. Отдельную проблему представляет разработка электролитов, обеспечивающих высокие скорости разряда и особенно заряда при низких температурах.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН по Программе фундаментальных исследований «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации» на 2017 год.*

#### ACKNOWLEDGEMENTS

*The work was financially supported by the Presidium of the Russian Academy of Sciences in the Program for Basic Research “Search for Basic Scientific Research for the Development of the Arctic Zone of the Russian Federation” for 2017.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Huang C.-K., Sakamoto J. S., Wolfenstine J., Surampudia S. The Limits of Low-Temperature Performance of Li-Ion Cells // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147. P. 2893–2896.
3. Lin H.-P., Chua D., Salomon M., Shiao H. C., Hendrickson M., Plichta E., Slane S. Low-Temperature Behavior of Li-Ion Cells // Electrochem. Solid-State Lett. 2001. Vol. 4. P. A71–A73.

4. Nagasubramanian G. Electrical characteristics of 18650 Li-ion cells at low temperatures // J. Appl. Electrochem. 2001. Vol. 31. P. 99–104.
5. 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.
6. Fan J., Tan S. Studies on Charging Lithium-Ion Cells at Low Temperatures // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153. P. A1081–A1092.

7. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 49. P. 1057–1061.
8. Fan J. On the discharge capability and its limiting factors of commercial 18650 Li-ion cell at low temperatures // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 117. P. 170–178.
9. Abraham D. P., Heaton J. R., Kang S.-H., Dees D. W., Jansen A. N. Investigating the Low-Temperature Impedance Increase of Lithium-Ion Cells // *J. Electrochem. Soc.* 2008. Vol. 155. P. A41–A47.
10. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S. Electrolytes for Low-Temperature Lithium Batteries Based on Ternary Mixtures of Aliphatic Carbonates // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146. P. 486–492.
11. (Alex) Shiao H.-C., Chua D., Hsiu-ping Lin, Slane S., Salomon M. Low temperature electrolytes for Li-ion PVDF cells // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 87. P. 167–173.
12. Wang Ch., Appleby A. J., Little F. E. Low-Temperature Characterization of Lithium-Ion Carbon Anodes via Microperturbation Measurement // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149. P. A754–A760.
13. Sawai K., Ohzuku T. Factors Affecting Rate Capability of Graphite Electrodes for Lithium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2003. Vol. 150. P. A674–A678.
14. Plichta E. J., Hendrickson M., Thompson R., Au G., Behl W. K., Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S. Development of low temperature Li-ion electrolytes for NASA and DoD applications // *J. Power Sources*. 2001. Vol. 94. P. 160–162.
15. Herreyre S., Huchet O., Barrusseau S., Per-ton F., Bodet J. M. New Li-ion electrolytes for low temperature applications // *J. Power Sources*. 2001. Vol. 97–98. P. 576–580.
16. Ohta A., Koshina H., Okuno H., Mural H. Relationship between carbonaceous materials and electrolyte in secondary lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 1995. Vol. 54. P. 6–10.
17. Smart M. C., Lucht B. L., Dalavi S., Krause F. C., Ratnakumara B. V. The Effect of Additives upon the Performance of MCMB/LiNi<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Li-Ion Cells Containing Methyl Butyrate-Based Wide Operating Temperature Range Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159. P. A739–A751.
18. Li Ch., Hua N., Wang Ch., Kang X., Wumair T., Han Y. Effect of Mn<sup>2+</sup>-doping in LiFePO<sub>4</sub> and the low temperature electrochemical performances // *J. Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509. P. 1897–1900.
19. Waldmann T., Wilka M., Kasper M., Fleisshammer M., Wohlfahrt-Mehrens M. Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 262. P. 129–135.
20. Christensen J., Newman J. Cyclable Lithium and Capacity Loss in Li-Ion Cells // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152. P. A818–A829.
21. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S., Wang Y., Zhang X., Greenbaum S. G., Hightower A., Ahn C. C., Fultz B. Irreversible Capacities of Graphite in Low-Temperature Electrolytes for Lithium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146. P. 3963–3969.
22. Wrodnigg G. H., Besenhard J. O., Winter M. Ethylene Sulfite as Electrolyte Additive for Lithium-Ion Cells with Graphitic Anodes // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146. P. 470–472.
23. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Low temperature performance of graphite electrode in Li-ion cells // *Electrochim. Acta*. 2002. Vol. 48. P. 241–246.
24. Puglia F., Gitzendanner R., Marsh C., Curran T. Development of true prismatic lithium-ion cells for high rate and low temperature applications // *J. Power Sources*. 2001. Vol. 96. P. 40–46.
25. Smart M. C., Whitacre J. F., Ratnakumar B. V., Amine K. Electrochemical performance and kinetics of Li<sub>1+x</sub>(Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> cathodes and graphite anodes in low-temperature electrolytes // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 168. P. 501–508.
26. Jow T. R., Marx M. B., Allen J. L. Distinguishing Li<sup>+</sup> Charge Transfer Kinetics at NCA/Electrolyte and Graphite/Electrolyte Interfaces, and NCA/Electrolyte and LFP/Electrolyte Interfaces in Li-Ion Cells // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159. P. A604–A612.
27. Jow R., Zhang S. S., Xu K., Allen J. Electrolytes for Low Temperature Operations of Li-Ion Batteries // *ECS Trans.* 2007. Vol. 3, № 27. P. 51–58.
28. Xu K. «Charge-Transfer» Process at Graphite/Electrolyte Interface and the Solvation Sheath Structure of Li<sup>+</sup> in Nonaqueous Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 2007. Vol. 154. P. A162–A167.
29. Jow T. R., Allen J. L., Marx M., Nechev K., Deveney B., Rickman S. Electrolytes, SEI and Charge Discharge Kinetics of Li-ion Batteries // *ECS Trans.* 2010. Vol. 25, № 36. P. 3–12.
30. Nobili F., Dsoke S., Mecozzi T., Marassi R. Metal-oxidized graphite composite electrodes for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 51. P. 536–544.
31. Nobili F., Mancini M., Dsoke S., Tossici R., Marassi R. Low-temperature behavior of graphite-tin composite anodes for Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 7090–7097.
32. Nobili F., Meschini I., Mancini M., Tossici R., Marassi R., Croce F. High-performance Sn@carbon nanocomposite anode for lithium-ion-batteries: Lithium storage processes characterization and low-temperature behavior // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 107. P. 85–92.
33. Elia G. A., Nobili F., Tossici R., Marassi R., Savoini A., Panero S., Hassoun J. Nanostructured tin-carbon/LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> lithium-ion battery operating at low temperature // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 275. P. 227–233.

34. Nobili F., Mancini M., Stallworth P. E., Croce F., Greenbaum S. G., Marassi R. Tin-coated graphite electrodes as composite anodes for Li-ion batteries. Effects of tin coatings thickness toward intercalation behavior // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 198. P. 243–250.
35. Mancini M., Nobili F., Dsoke S., D'Amico F., Tossici R., Croce F., Marassi R. Lithium intercalation and interfacial kinetics of composite anodes formed by oxidized graphite and copper // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 190. P. 141–148.
36. Marinaro M., Mancini M., Nobili F., Tossici R., Damen L., Marassi R. A newly designed Cu/Super-P composite for the improvement of low-temperature performances of graphite anodes for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 222. P. 66–71.
37. Huang Q., Yang Z., Mao J. Research progress on the low-temperature electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material // *Ionics*. 2017. Vol. 23. P. 803–811.
38. Allen J. L., Jow T. R., Wolfenstine J. Low temperature performance of nanophase  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 159. P. 1340–1345.
39. Yuan T., Cai R., Ran R., Zhou Y., Shao Z. A mechanism study of synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  from  $\text{TiO}_2$  anatase // *J. Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 505. P. 367–373.
40. Yuan T., Wang K., Cai R., Ran R., Shao Z. Cellulose-assisted combustion synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  adopting anatase  $\text{TiO}_2$  solid as raw material with high electrochemical performance // *J. Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 477. P. 665–672.
41. Yuan T., Yu X., Cai R., Zhou Y., Shao Z. Synthesis of pristine and carbon-coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and their low-temperature electrochemical performance // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 4997–5004.
42. Pohjalainen E., Kallioinen J., Kallio T. Comparative study of carbon free and carbon containing  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrodes // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 279. P. 481–486.
43. Pohjalainen E., Rauhala T., Valkeapää M., Kallioinen J., Kallio T. Effect of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Particle Size on the Performance of Lithium Ion Battery Electrodes at High C-Rates and Low Temperatures // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119. P. 2277–2283.
44. Zhu Y.-R., Yin L.-C., Yi T.-F., Liu H., Xie Y., Zhu R.-S. Electrochemical performance and lithium-ion intercalation kinetics of submicron-sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material // *J. Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 547. P. 107–112.
45. Liu, J., Wei, X., Liu, X.-W. Two-dimensional wavelike spinel lithium titanate for fast lithium storage // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. Paper № 9782.
46. Nugroho A., Chang W., Su Jin Kim, Kyung Yoon Chung, Kim J. Superior high rate performance of core-shell  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon nanocomposite synthesized by a supercritical alcohol approach // *RSC Adv*. 2012. Vol. 2. P. 10805–10808.
47. Shen L., Li H., Uchaker E., Zhang X., Cao G. General Strategy for Designing Core–Shell Nanostructured Materials for High-Power Lithium Ion Batteries // *Nano Lett*. 2012. Vol. 12. P. 5673–5678.
48. Yuan T., Cai R., Shao Z. Different Effect of the Atmospheres on the Phase Formation and Performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Prepared from Ball-Milling-Assisted Solid-Phase Reaction with Pristine and Carbon-Precoated  $\text{TiO}_2$  as Starting Materials // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115. P. 4943–4952.
49. Peng L., Zhang H., Fang L., Zhang Y., Wang Y. Novel peapod  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanoparticles for high-rate and ultralong-life rechargeable lithium ion batteries at room and lower temperatures // *Nanoscale*. 2016. Vol. 8. P. 2030–2040.
50. Marinaro M., Nobili F., Birrozzi A., Eswara Moorthy S. K., Kaiser U., Tossici R., Marassi R. Improved low-temperature electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  composite anodes for Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 109. P. 207–213.
51. Zhang Y., Luo Y., Chen Y., Lu T., Yan L., Cui X., Xie J. Enhanced rate capability and low temperature performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material by facile surface fluorination // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. P. 17145–17154.
52. Bai Y.-J., Gong C., Qi Y.-X., Lun N., Feng J. Excellent long-term cycling stability of La-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material at high current rates // *J. Mater. Chem*. 2012. Vol. 22. P. 19054–19060.
53. Zou H. L., Xiang H. F., Liang X., Feng X. Y., Cheng S., Jin Y., Chen C. H. Electrospun  $\text{Li}_{3.9}\text{Cr}_{0.3}\text{Ti}_{4.8}\text{O}_{12}$  nanofibers as anode material for high-rate and low-temperature lithium-ion batteries // *J. Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 701. P. 99–106.
54. Marinaro M., Pfanzelt M., Kubiak P., Marassi R., Wohlfahrt-Mehrens M. Low temperature behaviour of  $\text{TiO}_2$  rutile as negative electrode material for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 9825–9829.
55. Markevich E., Salitra G., Aurbach D. Low Temperature Performance of Amorphous Monolithic Silicon Anodes: Comparative Study of Silicon and Graphite Electrodes // *J. Electrochem. Soc*. 2016. Vol. 163. P. A2407–A2412.
56. Zou M., Li J., Wen W., Chen L., Guan L., Lai H., Huang Z. Silver-incorporated composites of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  carbon nanofibers as anodes for high-performance lithium batteries // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 270. P. 468–474.
57. Li J., Wen W., Xu G., Zou M., Huang Z., Guan L. Fe-added  $\text{Fe}_3\text{C}$  carbon nanofibers as anode for Li ion batteries with excellent low-temperature performance // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 153. P. 300–305.
58. Wang Y., He P., Zhou H. Olivine  $\text{LiFePO}_4$ : development and future // *Energy Environ. Sci*. 2011. Vol. 4. P. 805–817.
59. Ellis B. E., Kyu Tae Lee, Nazar L. F. Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries // *Chem. Mater*. 2010. Vol. 22. P. 691–714.

60. Zaghbi K., Guerfi A., Hovington P., Vijn A., Trudeau T., Mauger A., Goodenough J. B., Julien C. M. Review and analysis of nanostructured olivine-based lithium rechargeable batteries: Status and trends // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 232. P. 357–369.
61. Chung S. Y., Bloking J. T., Chiang Y.-M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes // *Nat. Mater.* 2002. Vol. 1. P. 123–128.
62. Amin R., Maier J., Balaya P., Chen D. P., Lin C. T. Ionic and electronic transport in single crystalline LiFePO<sub>4</sub> grown by optical floating zone technique // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. P. 1683–1687.
63. Li J., Yao W., Martin S., Vaknin D. Lithium ion conductivity in single crystal LiFePO<sub>4</sub> // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. P. 2016–2019.
64. Andersson A. S., Thomas J. O., Kalska B., Häggström L. Thermal Stability of LiFePO<sub>4</sub>-Based Cathodes // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2000. Vol. 3. P. 66–68.
65. Zhao N., Li Y., Zhao X., Zhi X., Liang G. Effect of particle size and purity on the low temperature electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub>/C cathode material // *J. Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 683. P. 123–132.
66. Zhao N., Zhi X., Wang Li., Liu Y., Liang G. Effect of microstructure on low temperature electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub>/C cathode material // *J. Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 645. P. 301–308.
67. Liao L., Zuo P., Ma Y., Chen X., An Y., Gao Y., Yin G. Effects of temperature on charge/discharge behaviors of LiFePO<sub>4</sub> cathode for Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 60. P. 269–273.
68. Zhou Y., Gu C. D., Zhou J. P., Cheng L. J., Liu W. L., Qiao Y. Q., Wang X. L., Tu J. P. Effect of carbon coating on low temperature electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub>/C by using polystyrene sphere as carbon source // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 5054–5059.
69. Li Sh., Liu X., Liu G., Wan Y., Liu H. Highly enhanced low-temperature performances of LiFePO<sub>4</sub>/C cathode materials prepared by polyol route for lithium-ion batteries // *Ionics*. 2017. Vol. 23. P. 19–26.
70. Li S.-M., Liu X. C., Mi R., Liu H., Li Y. C., Lau W.-M., Mei J. A facile route to modify ferrous phosphate and its use as an iron containing resource for LiFePO<sub>4</sub> via a polyol process // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. Vol. 6. P. 9449–9457.
71. Fan J. M., Chen J. J., Chen Y. X., Huang H. H., Wei Z. K., Zheng M. S., Dong Q. F. Hierarchical structure LiFePO<sub>4</sub>@C synthesized by oleylamine-mediated method for low temperature applications // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 4870–4873.
72. Yao B., Ding Z., Zhang J., Feng X., Yin L. Encapsulation of LiFePO<sub>4</sub> by *in-situ* graphitized carbon cage towards enhanced low temperature performance as cathode materials for lithium ion batteries // *J. Solid State Chem*. 2014. Vol. 216. P. 9–12.
73. Zheng J.-C., Zhang B., Zhang M., Wu L. Low-temperature Electrochemical Performance of LiFePO<sub>4</sub>/C Cathode with 3D Conducting Networks // *Chem. Lett*. 2012. Vol. 41. P. 232–233.
74. Wu X.-L., Guo Y.-G., Su J., Xiong J.-W., Zhang Y.-L., Wan L.-J. Carbon-Nanotube-Decorated Nano-LiFePO<sub>4</sub>@C Cathode Material with Superior High-Rate and Low-Temperature Performances for Lithium-Ion Batteries // *Adv. Energy Mater*. 2013. Vol. 3. P. 1155–1160.
75. Cai G., Guo R., Liu L., Yang Y., Zhang C., Wu C., Guo W., Jiang H. Enhanced low temperature electrochemical performances of LiFePO<sub>4</sub>/C by surface modification with Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 288. P. 136–144.
76. Gong C., Xue Z., Wang X., Zhou X.-P., Xie X.-L., Mai Y.-W. Poly(ethylene glycol) grafted multi-walled carbon nanotubes/LiFePO<sub>4</sub> composite cathodes for lithium ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 246. P. 260–268.
77. Xie H.-M., Wang R.-S., Ying J.-R., Zhang L.-Y., Jalbout A. F., Yu H.-Y., Yang G.-L., Pan X.-M., Su Z.-M. Optimized LiFePO<sub>4</sub>-Polyacene Cathode Material for Lithium-Ion Batteries // *Adv. Mater*. 2006. Vol. 18. P. 2609–2613.
78. Chang W., Kim S.-J., Park I.-T., Cho B.-W., Chung K. Y., Shin H.-C. Low temperature performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode material for Li-ion batteries // *J. Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 563. P. 249–253.
79. Zou B., Yu R., Deng M., Zhou Y., Liao J., Chen C. Solvothermal synthesized LiMn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>@C nanopowders with excellent high rate and low temperature performances for lithium-ion batteries // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. P. 52271–52278.
80. Zhang H., Xu Y., Zhao C., Yang X., Jiang Q. Effects of carbon coating and metal ions doping on low temperature electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub> cathode material // *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 83. P. 341–347.
81. Yao J., Wu F., Qiu X., Li N., Su Y. Effect of CeO<sub>2</sub>-coating on the electrochemical performances of LiFePO<sub>4</sub>/C cathode material // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 5587–5592.
82. Huang H., Yin S.-C., Kerr T., Taylor N., Nazar L. F. Nanostructured Composites: A High Capacity, Fast Rate Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/Carbon Cathode for Rechargeable Lithium Batteries // *Adv. Mater*. 2002. Vol. 14. P. 1525–1528.
83. Saïdi M. Y., Barker J., Huang H., Swoyer J. L., Adamson G. Performance characteristics of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 119–121. P. 266–272.
84. Qiao Y. Q., Wang X. L., Zhou Y., Xiang J. Y., Zhang D., Shi S. J., Tu J. P. Electrochemical performance of carbon-coated Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> cathode materials derived from polystyrene-based carbon-thermal reduction

- synthesis // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 56. P. 510–516.
85. Rui X. H., Jin Y., Feng X. Y., Zhang L. C., Chen C. H. A comparative study on the low-temperature performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  and  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cathodes for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 2109–2114.
86. Teng F., Hu Z.-H., Ma X.-H., Zhang L.-C., Ding C.-X., Yu Y., Chen C.-H. Hydrothermal synthesis of plate-like carbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  and its low temperature performance for high power lithium ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 91. P. 43–49.
87. Qiao Y. Q., Tu J. P., Wang X. L., Gu C. D. The low and high temperature electrochemical performances of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cathode material for Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 199. P. 287–292.
88. Liu Z., Kang X., Li C., Hua N., Wumair T., Han Y. Low-temperature behavior of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  as cathode material for lithium ion batteries // *J. Solid State Electrochem*. 2012. Vol. 16. P. 1917–1923.
89. Tai L.-H., Zhao Q., Sun L.-Q., Cong L.-N., Wu X.-L., Zhang J.-P., Wang R.-S., Xie H.-M., Chen X.-H. A study of the electrochemical behavior at low temperature of the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode material for Li-ion batteries // *New J. Chem*. 2015. Vol. 39. P. 9617–9626.
90. Cai G., Yang Y., Guo R., Zhang C., Wu C., Guo W., Liu Z., Wan Y., Jiang H. Synthesis and low temperature electrochemical properties of  $\text{CeO}_2$  and C co-modified  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode materials for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 174. P. 1131–1140.
91. Sun D., Wu C., Guo R., Liu Z., Xie D., Zheng M., Wang B., Peng J., Jiang H. Enhanced low temperature electrochemical properties of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  modified by a mixed conductive network of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  and C // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. P. 2791–2800.
92. Lu Z., MacNeil D., Dahn J. Layered Cathode Materials  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$  for Lithium-ion Batteries // *Electrochem. Solid. State Lett*. 2001. Vol. 4. P. A191–A194.
93. Lu Z., Beaulieu L., Donaberger R., Thomas C., Dahn J. Synthesis, Structure, and Electrochemical Behavior of  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$  // *J. Electrochem. Soc*. 2002. Vol. 149. P. A778–A791.
94. Li Z., Wang Y., Bie X., Zhu K., Wang C., Chen G., Wei Y. Low temperature properties of the  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$  cathode material for Li-ion batteries // *Electrochem. Comm*. 2011. Vol. 13. P. 1016–1019.
95. Qiu B., Wang J., Xia Y., Wei Z., Han S., Liu Z. Temperature dependence of the initial coulombic efficiency in Li-rich layered  $\text{Li}[\text{Li}_{0.144}\text{Ni}_{0.136}\text{Co}_{0.136}\text{Mn}_{0.544}]\text{O}_2$  oxide for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 268. P. 517–521.
96. Liu G., Li S., Mei J., Liu L.-M., Cui Y., Liu H. New insights into low temperature properties of Li-rich layered cathode materials // *J. Power Sources*. 2017. Vol. 353. P. 51–57.
97. Takahashi I., Fukuda K., Kawaguchi T., Komatsu H., Oishi M., Murayama H., Hatano M., Terai T., Arai H., Uchimoto Y., Matsubara E. Quantitative Analysis of Transition-Metal-Migration Induced Electrochemically in “Lithium-Rich Layered Oxide Cathode” and Its Property to Contribution at High and Low Temperatures // *J. Phys. Chem. C*. 2016. № 120. P. 27109–27116.
98. Yu H., Wang Y., Asakura D., Hosono E., Zhang T., Zhou H. Electrochemical kinetics of the  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot 0.5\text{LiMn}_{0.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$  ‘composite’ layered cathode material for lithium-ion batteries // *RSC Adv*. 2012. Vol. 2. P. 8797–8807.
99. Yu C., Wang H., Guan X., Zheng J., Li L. Conductivity and electrochemical performance of cathode  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot(1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) at different temperatures // *J. Alloys Compd*. 2013. Vol. 546. P. 239–245.
100. Kou J., Chen L., Su Y., Bao L., Wang J., Li N., Li W., Wang M., Chen S., Wu F. Role of Cobalt Content in Improving the Low-Temperature Performance of Layered Lithium-Rich Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *ACS Appl. Mater. and Interfaces*. 2015. Vol. 7. P. 17910–17918.
101. Chen S., Chen L., Li Y., Su Y., Lu Y., Bao L., Wang J., Wang M., Wu F. Synergistic effects of stabilizing the surface structure and lowering the interface resistance in improving the low temperature performances of layered lithium-rich materials // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. P. 8641–8648.
102. Park B.-C., Kim H.-B., Bang H. J., Prakash J., Sun Y.-K. Improvement of Electrochemical Performance of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$  Cathode Materials by  $\text{AlF}_3$  coating at Various Temperatures // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2008. Vol. 47. P. 3876–3888.
103. Tan S. Y., Wang L., Bian L., Xu J. B., Ren W., Hu P. F., Chang A. M. Highly enhanced low temperature discharge capacity of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  with lithium boron oxide glass modification // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 277. P. 139–146.
104. Li Y., Qian K., He Y.-B., Kaneti Y. V., Liu D., Luo D., Li H., Li B., Kang F. Study on the reversible capacity loss of layered oxide cathode during low-temperature operation // *J. Power Sources*. 2017. Vol. 342. P. 24–30.
105. Chen R., Ren S., Mu X., Maawad E., Zander S., Hempelmann R., Hahn H. High-Performance Low-Temperature  $\text{Li}^+$  Intercalation in Disordered Rock-Salt Li–Cr–V Oxyfluorides // *ChemElectroChem*. 2016. Vol. 3. P. 892–895.
106. Sides C. R., Martin C. R. Nanostructured Electrodes and the Low-Temperature Performance of Li-Ion Batteries // *Adv. Mater*. 2005. Vol. 17. P. 125–128.
107. Wang P.-P., Xu C.-Y., Li W.-D., Wang L., Zhen L. Low temperature electrochemical performance of  $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  cathode for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 169. P. 440–446.



108. Liao X.-Z., Ma Z.-F., Gong Q., He Y.-S., Pei L., Zeng L. J. Low-temperature performance of Li-FePO<sub>4</sub>/C cathode in a quaternary carbonate-based electrolyte // *Electrochem. Comm.* 2008. Vol. 10. P. 691–694.
109. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Whitcanack L. D., Chin K. B., Surampudi S., Croft H., Tice D., Staniewicz R. Improved low-temperature performance of lithium-ion cells with quaternary carbonate-based electrolytes // *J. Power Sources.* 2003. Vol. 119–121. P. 349–358.
110. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. An improved electrolyte for the LiFePO<sub>4</sub> cathode working in a wide temperature range // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 159. P. 702–707.
111. Lai Y., Peng B., Zhang Z., Li J. A Wide Operating Temperature Range Electrolyte Containing Lithium Salts Mixture and a Co-Solvent for the Li-FePO<sub>4</sub> Cathode // *J. Electrochem. Soc.* 2014. Vol. 161. P. A875–A879.
112. Li J., Yuan C. F., Guo Z. H., Zhang Z. A., Lai Y. Q., Liu J. Limiting factors for low-temperature performance of electrolytes in LiFePO<sub>4</sub>/Li and graphite/Li half cells // *Electrochim. Acta.* 2012. Vol. 59. P. 69–74.
113. Liao L., Cheng X., Ma Y., Zuo P., Fang W., Yin G., Gao Y. Fluoroethylene carbonate as electrolyte additive to improve low temperature performance of LiFePO<sub>4</sub> electrode // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 87. P. 466–472.
114. Liu B., Li B., Guanz S. Effect of Fluoroethylene Carbonate Additive on Low Temperature Performance of Li-Ion Batteries // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2012. Vol. 15. P. A77–A79.
115. Contestabile M., Morselli M., Paraventi R., Neat R. J. A comparative study on the effect of electrolyte/additives on the performance of ICP383562 Li-ion polymer (soft-pack) cells // *J. Power Sources.* 2003. Vol. 119–121. P. 943–947.
116. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104. P. 4303–4417.
117. Zhang S. S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 162. P. 1379–1394.
118. Ein-Eli Y., Thomas S. R., Chadha R., Blakley T. J., Koch V. R. Li-ion Battery Electrolyte Formulated for Low-Temperature Applications // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. P. 823–829.
119. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S. Use of Organic Esters as Cosolvents in Electrolytes for Lithium-Ion Batteries with Improved Low Temperature Performance // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149. P. A361–A370.
120. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Ryan-Mowrey V. S., Surampudi S., Prakash G. K. S., Hu J., Cheung I. Improved performance of lithium-ion cells with the use of fluorinated carbonate-based electrolytes // *J. Power Sources.* 2003. Vol. 119–121. P. 359–367.
121. Xiao L. F., Cao Y. L., Ai X. P., Yang H. X. Optimization of EC-based multi-solvent electrolytes for low temperature applications of lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 49. P. 4857–4863.
122. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. A new approach toward improved low temperature performance of Li-ion battery // *Electrochem. Comm.* 2002. Vol. 4. P. 928–932.
123. Zhang S. S., Xu K., Allen J. L., Jow T. R. Effect of propylene carbonate on the low temperature performance of Li-ion cells // *J. Power Sources.* 2002. Vol. 110. P. 216–221.
124. Hamlen R., Au G., Brundage M., Hendrickson M., Plichta E., Slane S., Barbarello J. US Army portable power program // *J. Power Sources.* 2001. Vol. 97–98. P. 22–24.
125. Plichta E. J., Behl W. K. A low-temperature electrolyte for lithium and lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2000. Vol. 88. P. 192–196.
126. Krause F. C., Hwang C., Ratnakumar B. V., Smart M. C., McOwen D. W., Henderson W. A. The Use of Methyl Butyrate-Based Electrolytes with Additives to Enable the Operation of Li-Ion Cells with High Voltage Cathodes over a Wide Temperature Range // *ECS Trans.* 2014. Vol. 58, № 48. P. 97–107.
127. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Chin K. B., Whitcanack L. D. Lithium-Ion Electrolytes Containing Ester Cosolvents for Improved Low Temperature Performance // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157. P. A1361–A1374.
128. Smart M. C., Hwang C., Krause F. C., Soeller J., West W. C., Ratnakumar B. V., Amine K. Wide Operating Temperature Range Electrolytes for High Voltage and High Specific Energy Li-Ion Cells // *ECS Trans.* 2013. Vol. 50, № 26. P. 355–364.
129. Cappetto A., Cao W. J., Luo J. F., Hagen M., Adams D., Shelikeri A., Xu K., Zheng J. P. Performance of wide temperature range electrolytes for Li-Ion capacitor pouch cells // *J. Power Sources.* 2017. Vol. 359. P. 205–214.
130. Sazhin S. V., Khimchenko M. Yu., Tritenichenko Y. N., Lim H. S. Performance of Li-ion cells with new electrolytes conceived for low-temperature applications // *J. Power Sources.* 2000. Vol. 87. P. 112–117.
131. Yaakov D., Gofer Y., Aurbach D., Halalay I. C. On the Study of Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries That Can Work Over a Wide Temperature Range // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157. P. A1383–A1391.
132. Nakajima T., Dan K.-I., Koh M. Effect of fluoroesters on the low temperature electrochemical characteristics of graphite electrode // *J. Fluorine Chem.* 1998. Vol. 87. P. 221–227.
133. Smith K. A., Smart M. C., Prakash G. K. S., Ratnakumar B. V. Electrolytes Containing Fluorinated Ester Co-Solvents for Low-Temperature Li-Ion Cells // *ECS Trans.* 2008. Vol. 11, № 29. P. 91–98.

134. Kim K. M., Ly N. V., Won J. H., Lee Y.-G., Cho W. I., Ko J. M., Kaner R. B. Improvement of lithium-ion battery performance at low temperature by adopting polydimethylsiloxane-based electrolyte additives // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 136. P. 182–188.
135. Won J. H., Lee H. S., Hamenu L., Latifatu M., Lee Y. M., Kim K. M., Oh J., Cho W. I., Ko J. M. Improvement of low-temperature performance by adopting polydimethylsiloxane-g-polyacrylate and lithium-modified silica nanosalt as electrolyte additives in lithium-ion batteries // *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. Vol. 37. P. 325–329.
136. Hamenu L., Lee H. S., Latifatu M., Kim K. M., Park J., Baek Y. G., Ko J. M., Kaner R. B. Lithium-silica nanosalt as a low-temperature electrolyte additive for lithium-ion batteries // *Current Applied Physics*. 2016. Vol. 16. P. 611–617.
137. Xiang H., Mei D., Yan P., Bhattacharya P., Burton S. D., von Wald Cresce A., Cao R., Engelhard M. H., Bowden M. E., Zhu Z., Polzin B. J., Wang C. M., Xu K., Zhang J. G., Xu W. The Role of Cesium Cation in Controlling Interphasial Chemistry on Graphite Anode in Propylene Carbonate-Rich Electrolytes // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7. P. 20687–20695.
138. Zheng J., Yan P., Cao R., Xiang H., Engelhard M. H., Polzin B. J., Wang C., Zhang J. G., Xu W. Effects of Propylene Carbonate Content in CsPF<sub>6</sub>-Containing Electrolytes on the Enhanced Performances of Graphite Electrode for Lithium-Ion Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 8. P. 5715–5722.
139. 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.
140. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Low-temperature performance of Li-ion cells with a LiBF<sub>4</sub>-based electrolyte // *J. Solid State Electrochem.* 2003. Vol. 7. P. 147–151.
141. Jow T. R., Ding M. S., Xu K., Zhang S. S., Allen J. L., Amine K., Henriksen G. L. Nonaqueous electrolytes for wide-temperature-range operation of Li-ion cells // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 119–121. P. 343–348.
142. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Enhanced performance of Li-ion cell with LiBF<sub>4</sub>-PC based electrolyte by addition of small amount of LiBOB // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 156. P. 629–633.
143. Zhang S. S. An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery // *Electrochem. Comm.* 2006. Vol. 8. P. 1423–1428.
144. Mandal B. K., Padhi A. K., Shi Z., Chakraborty S., Filler R. New low temperature electrolytes with thermal runaway inhibition for lithium-ion rechargeable batteries // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 162. P. 690–695.

## REFERENCES

- 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.
- Huang C.-K., Sakamoto J. S., Wolfenstine J., Surampudia S. The Limits of Low-Temperature Performance of Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, pp. 2893–2896.
- Lin H.-P., Chua D., Salomon M., Shiao H. C., Hendrickson M., Plichta E., Slane S. Low-Temperature Behavior of Li-Ion Cells. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, vol. 4, pp. A71–A73.
- Nagasubramanian G. Electrical characteristics of 18650 Li-ion cells at low temperatures. *J. Appl. Electrochem.*, 2001, vol. 31, pp. 99–104.
- 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.
- Fan J., Tan S. Studies on Charging Lithium-Ion Cells at Low Temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, pp. A1081–A1092.
- Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 1057–1061.
- Fan J. On the discharge capability and its limiting factors of commercial 18650 Li-ion cell at low temperatures. *J. Power Sources*, 2003, vol. 117, pp. 170–178.
- Abraham D. P., Heaton J. R., Kang S.-H., Dees D. W., Jansen A. N. Investigating the Low-Temperature Impedance Increase of Lithium-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, pp. A41–A47.
- Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S. Electrolytes for Low-Temperature Lithium Batteries Based on Ternary Mixtures of Aliphatic Carbonates. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, pp. 486–492.
- (Alex) Shiao H.-C., Chua D., Hsiu-ping Lin, Slane S., Salomon M. Low temperature electrolytes for Li-ion PVDF cells. *J. Power Sources*, 2008, vol. 87, pp. 167–173.
- Wang Ch., Appleby A. J., Little F. E. Low-Temperature Characterization of Lithium-Ion Carbon Anodes via Microperturbation Measurement. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, pp. A754–A760.
- Sawai K., Ohzuku T. Factors Affecting Rate Capability of Graphite Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, pp. A674–A678.

14. Plichta E. J., Hendrickson M., Thompson R., Au G., Behl W. K., Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S. Development of low temperature Li-ion electrolytes for NASA and DoD applications. *J. Power Sources*, 2001, vol. 94, pp. 160–162.
15. Herreyre S., Huchet O., Barrusseau S., Per-ton F., Bodet J. M. New Li-ion electrolytes for low temperature applications. *J. Power Sources*, 2001, vol. 97–98, pp. 576–580.
16. Ohta A., Koshina H., Okuno H., Mural H. Relationship between carbonaceous materials and electrolyte in secondary lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 1995, vol. 54, pp. 6–10.
17. Smart M. C., Lucht B. L., Dalavi S., Krause F. C., Ratnakumara B. V. The Effect of Additives upon the Performance of MCMB/LiNi<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Li-Ion Cells Containing Methyl Butyrate-Based Wide Operating Temperature Range Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, pp. A739–A751.
18. Li Ch., Hua N., Wang Ch., Kang X., Wu-mair T., Han Y. Effect of Mn<sup>2+</sup>-doping in LiFePO<sub>4</sub> and the low temperature electrochemical performances. *J. Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, pp. 1897–1900.
19. Waldmann T., Wilka M., Kasper M., Fleischhammer M., Wohlfahrt-Mehrens M. Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study. *J. Power Sources*, 2014, vol. 262, pp. 129–135.
20. Christensen J., Newman J. Cyclable Lithium and Capacity Loss in Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, pp. A818–A829.
21. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S., Wang Y., Zhang X., Greenbaum S. G., Hightower A., Ahn C. C., Fultz B. Irreversible Capacities of Graphite in Low-Temperature Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, pp. 3963–3969.
22. Wrodnigg G. H., Besenhard J. O., Winter M. Ethylene Sulfite as Electrolyte Additive for Lithium-Ion Cells with Graphitic Anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, pp. 470–472.
23. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Low temperature performance of graphite electrode in Li-ion cells. *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 48, pp. 241–246.
24. Puglia F., Gitzendanner R., Marsh C., Curran T. Development of true prismatic lithium-ion cells for high rate and low temperature applications. *J. Power Sources*, 2001, vol. 96, pp. 40–46.
25. Smart M. C., Whitacre J. F., Ratnakumar B. V., Amine K. Electrochemical performance and kinetics of Li<sub>1+x</sub>(Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> cathodes and graphite anodes in low-temperature electrolytes. *J. Power Sources*, 2007, vol. 168, pp. 501–508.
26. Jow T. R., Marx M. B., Allen J. L. Distinguishing Li<sup>+</sup> Charge Transfer Kinetics at NCA/Electrolyte and Graphite/Electrolyte Interfaces, and NCA/Electrolyte and LFP/Electrolyte Interfaces in Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2012. Vol. 159, pp. A604–A612.
27. Jow R., Zhang S. S., Xu K., Allen J. Electrolytes for Low Temperature Operations of Li-Ion Batteries. *ECS Trans.* 2007, vol. 3, no. 27, pp. 51–58.
28. Xu K. «Charge-Transfer» Process at Graphite/Electrolyte Interface and the Solvation Sheath Structure of Li<sup>+</sup> in Nonaqueous Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, pp. A162–A167.
29. Jow T. R., Allen J. L., Marx M., Nechev K., Deveney B., Rickman S. Electrolytes, SEI and Charge Discharge Kinetics of Li-ion Batteries. *ECS Trans.*, 2010, vol. 25, no. 36, pp. 3–12.
30. Nobili F., Dsoke S., Mecozzi T., Marassi R. Metal-oxidized graphite composite electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 51, pp. 536–544.
31. Nobili F., Mancini M., Dsoke S., Tossici R., Marassi R. Low-temperature behavior of graphite–tin composite anodes for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 7090–7097.
32. Nobili F., Meschini I., Mancini M., Tossici R., Marassi R., Croce F. High-performance Sn@carbon nanocomposite anode for lithium-ion batteries: Lithium storage processes characterization and low-temperature behavior. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 107, pp. 85–92.
33. Elia G. A., Nobili F., Tossici R., Marassi R., Savoini A., Panero S., Hassoun J. Nanostructured tin-carbon/LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> lithium-ion battery operating at low temperature. *J. Power Sources*, 2015, vol. 275, pp. 227–233.
34. Nobili F., Mancini M., Stallworth P. E., Croce F., Greenbaum S. G., Marassi R. Tin-coated graphite electrodes as composite anodes for Li-ion batteries. Effects of tin coatings thickness toward intercalation behavior. *J. Power Sources*, 2012, vol. 198, pp. 243–250.
35. Mancini M., Nobili F., Dsoke S., D’Amico F., Tossici R., Croce F., Marassi R. Lithium intercalation and interfacial kinetics of composite anodes formed by oxidized graphite and copper. *J. Power Sources*, 2009, vol. 190, pp. 141–148.
36. Marinaro M., Mancini M., Nobili F., Tossici R., Damen L., Marassi R. A newly designed Cu/ Super-P composite for the improvement of low-temperature performances of graphite anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, pp. 66–71.
37. Huang Q., Yang Z., Mao J. Research progress on the low-temperature electrochemical performance of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> anode material. *Ionics*, 2017, vol. 23, pp. 803–811.
38. Allen J. L., Jow T. R., Wolfenstine J. Low temperature performance of nanophase Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. *J. Power Sources*, 2006, vol. 159, pp. 1340–1345.
39. Yuan T., Cai R., Ran R., Zhou Y., Shao Z. A mechanism study of synthesis of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> from TiO<sub>2</sub> anatase. *J. Alloys and Compounds*, 2010, vol. 505, pp. 367–373.

40. Yuan T., Wang K., Cai R., Ran R., Shao Z. Cellulose-assisted combustion synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  adopting anatase  $\text{TiO}_2$  solid as raw material with high electrochemical performance. *J. Alloys and Compounds*, 2009, vol. 477, pp. 665–672.
41. Yuan T., Yu X., Cai R., Zhou Y., Shao Z. Synthesis of pristine and carbon-coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and their low-temperature electrochemical performance. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 4997–5004.
42. Pohjalainen E., Kallioinen J., Kallio T. Comparative study of carbon free and carbon containing  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrodes. *J. Power Sources*, 2015, vol. 279, pp. 481–486.
43. Pohjalainen E., Rauhala T., Valkeapää M., Kallioinen J., Kallio T. Effect of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Particle Size on the Performance of Lithium Ion Battery Electrodes at High C-Rates and Low Temperatures. *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, pp. 2277–2283.
44. Zhu Y.-R., Yin L.-C., Yi T.-F., Liu H., Xie Y., Zhu R.-S. Electrochemical performance and lithium-ion intercalation kinetics of submicron-sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material. *J. Alloys and Compounds*, 2013, vol. 547, pp. 107–112.
45. Liu, J., Wei, X., Liu, X.-W. Two-dimensional wavelike spinel lithium titanate for fast lithium storage. *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, paper no. 9782.
46. Nugroho A., Chang W., Su Jin Kim, Kyung Yoon Chung, Kim J. Superior high rate performance of core-shell  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon nanocomposite synthesized by a supercritical alcohol approach. *RSC Adv*, 2012, vol. 2, no. 29, pp. 10805–10808.
47. Shen L., Li H., Uchaker E., Zhang X., Cao G. General Strategy for Designing Core-Shell Nanostructured Materials for High-Power Lithium Ion Batteries. *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, pp. 5673–5678.
48. Yuan T., Cai R., Shao Z. Different Effect of the Atmospheres on the Phase Formation and Performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Prepared from Ball-Milling-Assisted Solid-Phase Reaction with Pristine and Carbon-Precoated  $\text{TiO}_2$  as Starting Materials. *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, pp. 4943–4952.
49. Peng L., Zhang H., Fang L., Zhang Y., Wang Y. Novel peapodded  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanoparticles for high-rate and ultralong-life rechargeable lithium ion batteries at room and lower temperatures. *Nanoscale*, 2016, vol. 8, pp. 2030–2040.
50. Marinaro M., Nobili F., Birrozzì A., Eswara Moorthy S. K., Kaiser U., Tossici R., Marassi R. Improved low-temperature electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  composite anodes for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 109, pp. 207–213.
51. Zhang Y., Luo Y., Chen Y., Lu T., Yan L., Cui X., Xie J. Enhanced rate capability and low temperature performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material by facile surface fluorination. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, pp. 17145–17154.
52. Bai Y.-J., Gong C., Qi Y.-X., Lun N., Feng J. Excellent long-term cycling stability of La-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material at high current rates. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, pp. 19054–19060.
53. Zou H. L., Xiang H. F., Liang X., Feng X. Y., Cheng S., Jin Y., Chen C. H. Electrospun  $\text{Li}_{3.9}\text{Cr}_{0.3}\text{Ti}_{4.8}\text{O}_{12}$  nanofibers as anode material for high-rate and low-temperature lithium-ion batteries. *J. Alloys and Compounds*, 2017, vol. 701, pp. 99–106.
54. Marinaro M., Pfanzelt M., Kubiak P., Marassi R., Wohlfahrt-Mehrens M. Low temperature behaviour of  $\text{TiO}_2$  rutile as negative electrode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 9825–9829.
55. Markevich E., Salitra G., Aurbach D. Low Temperature Performance of Amorphous Monolithic Silicon Anodes: Comparative Study of Silicon and Graphite Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, pp. A2407–A2412.
56. Zou M., Li J., Wen W., Chen L., Guan L., Lai H., Huang Z. Silver-incorporated composites of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  carbon nanofibers as anodes for high-performance lithium batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 270, pp. 468–474.
57. Li J., Wen W., Xu G., Zou M., Huang Z., Guan L. Fe-added  $\text{Fe}_3\text{C}$  carbon nanofibers as anode for Li ion batteries with excellent low-temperature performance. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 153, pp. 300–305.
58. Wang Y., He P., Zhou H. Olivine  $\text{LiFePO}_4$ : development and future. *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, pp. 805–817.
59. Ellis B. E., Kyu Tae Lee, Nazar L. F. Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries. *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, pp. 691–714.
60. Zaghbi K., Guerfi A., Hovington P., Vijn A., Trudeau T., Mauger A., Goodenough J. B., Julien C. M. Review and analysis of nanostructured olivine-based lithium rechargeable batteries: Status and trends. *J. Power Sources*, 2013, vol. 232, pp. 357–369.
61. Chung S. Y., Bloking J. T., Chiang Y.-M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nat. Mater.*, 2002, vol. 1, pp. 123–128.
62. Amin R., Maier J., Balaya P., Chen D. P., Lin C. T. Ionic and electronic transport in single crystalline  $\text{LiFePO}_4$  grown by optical floating zone technique. *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, pp. 1683–1687.
63. Li J., Yao W., Martin S., Vaknin D. Lithium ion conductivity in single crystal  $\text{LiFePO}_4$ . *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, pp. 2016–2019.
64. Andersson A. S., Thomas J. O., Kalska B., Häggström L. Thermal Stability of  $\text{LiFePO}_4$ -Based Cathodes. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2000, vol. 3, pp. 66–68.
65. Zhao N., Li Y., Zhao X., Zhi X., Liang G. Effect of particle size and purity on the low temperature electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material. *J. Alloys and Compounds*, 2016, vol. 683, pp. 123–132.

66. Zhao N., Zhi X., Wang Li., Liu Y., Liang G. Effect of microstructure on low temperature electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material. *J. Alloys and Compounds*, 2015, vol. 645, pp. 301–308.
67. Liao L., Zuo P., Ma Y., Chen X., An Y., Gao Y., Yin G. Effects of temperature on charge/discharge behaviors of  $\text{LiFePO}_4$  cathode for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 60, pp. 269–273.
68. Zhou Y., Gu C. D., Zhou J. P., Cheng L. J., Liu W. L., Qiao Y. Q., Wang X. L., Tu J. P. Effect of carbon coating on low temperature electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  by using polystyrene sphere as carbon source. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 5054–5059.
69. Li Sh., Liu X., Liu G., Wan Y., Liu H. Highly enhanced low-temperature performances of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode materials prepared by polyol route for lithium-ion batteries. *Ionics*, 2017, vol. 23, pp. 19–26.
70. Li S.-M., Liu X. C., Mi R., Liu H., Li Y. C., Lau W.-M., Mei J. A facile route to modify ferrous phosphate and its use as an iron containing resource for  $\text{LiFePO}_4$  via a polyol process. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6, pp. 9449–9457.
71. Fan J. M., Chen J. J., Chen Y. X., Huang H. H., Wei Z. K., Zheng M. S., Dong Q. F. Hierarchical structure  $\text{LiFePO}_4@\text{C}$  synthesized by oleylamine-mediated method for low temperature applications. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 4870–4873.
72. Yao B., Ding Z., Zhang J., Feng X., Yin L. Encapsulation of  $\text{LiFePO}_4$  by *in situ* graphitized carbon cage towards enhanced low temperature performance as cathode materials for lithium ion batteries. *J. Solid State Chem.* 2014, vol. 216, pp. 9–12.
73. Zheng J.-C., Zhang B., Zhang M., Wu L. Low-temperature Electrochemical Performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Cathode with 3D Conducting Networks. *Chem. Lett.*, 2012, vol. 41, pp. 232–233.
74. Wu X.-L., Guo Y.-G., Su J., Xiong J.-W., Zhang Y.-L., Wan L.-J. Carbon-Nanotube-Decorated Nano- $\text{LiFePO}_4@\text{C}$  Cathode Material with Superior High-Rate and Low-Temperature Performances for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2013, vol. 3, pp. 1155–1160.
75. Cai G., Guo R., Liu L., Yang Y., Zhang C., Wu C., Guo W., Jiang H. Enhanced low temperature electrochemical performances of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  by surface modification with  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . *J. Power Sources*, 2015, vol. 288, pp. 136–144.
76. Gong C., Xue Z., Wang X., Zhou X.-P., Xie X.-L., Mai Y.-W. Poly(ethylene glycol) grafted multi-walled carbon nanotubes/ $\text{LiFePO}_4$  composite cathodes for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 246, pp. 260–268.
77. Xie H.-M., Wang R.-S., Ying J.-R., Zhang L.-Y., Jalbout A. F., Yu H.-Y., Yang G.-L., Pan X.-M., Su Z.-M. Optimized  $\text{LiFePO}_4$ -Polyacene Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.*, 2006, vol. 18, pp. 2609–2613.
78. Chang W., Kim S.-J., Park I.-T., Cho B.-W., Chung K. Y., Shin H.-C. Low temperature performance of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material for Li-ion batteries. *J. Alloys and Compounds*, 2013, vol. 563, pp. 249–253.
79. Zou B., Yu R., Deng M., Zhou Y., Liao J., Chen C. Solvothermal synthesized  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4@\text{C}$  nanopowders with excellent high rate and low temperature performances for lithium-ion batteries. *RSC Advances*. 2016, vol. 6, pp. 52271–52278.
80. Zhang H., Xu Y., Zhao C., Yang X., Jiang Q. Effects of carbon coating and metal ions doping on low temperature electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 83, pp. 341–347.
81. Yao J., Wu F., Qiu X., Li N., Su Y. Effect of  $\text{CeO}_2$ -coating on the electrochemical performances of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 5587–5592.
82. Huang H., Yin S.-C., Kerr T., Taylor N., Nazar L. F. Nanostructured Composites: A High Capacity, Fast Rate  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Carbon}$  Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Mater.*, 2002, vol. 14, pp. 1525–1528.
83. Saïdi M. Y., Barker J., Huang H., Swoyer J. L., Adamson G. Performance characteristics of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2003, vol. 119–121, pp. 266–272.
84. Qiao Y. Q., Wang X. L., Zhou Y., Xiang J. Y., Zhang D., Shi S. J., Tu J. P. Electrochemical performance of carbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode materials derived from polystyrene-based carbon-thermal reduction synthesis. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 56, pp. 510–516.
85. Rui X. H., Jin Y., Feng X. Y., Zhang L. C., Chen C. H. A comparative study on the low-temperature performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  and  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cathodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 2109–2114.
86. Teng F., Hu Z.-H., Ma X.-H., Zhang L.-C., Ding C.-X., Yu Y., Chen C.-H. Hydrothermal synthesis of plate-like carbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  and its low temperature performance for high power lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 91, pp. 43–49.
87. Qiao Y. Q., Tu J. P., Wang X. L., Gu C. D. The low and high temperature electrochemical performances of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cathode material for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2012, vol. 199, pp. 287–292.
88. Liu Z., Kang X., Li C., Hua N., Wumair T., Han Y. Low-temperature behavior of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  as cathode material for lithium ion batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 2012, vol. 16, pp. 1917–1923.
89. Tai L.-H., Zhao Q., Sun L.-Q., Cong L.-N., Wu X.-L., Zhang J.-P., Wang R.-S., Xie H.-M., Chen X.-H. A study of the electrochemical behavior at low temperature of the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode material for Li-ion batteries. *New J. Chem.* 2015, vol. 39, pp. 9617–9626.

90. Cai G., Yang Y., Guo R., Zhang C., Wu C., Guo W., Liu Z., Wan Y., Jiang H. Synthesis and low temperature electrochemical properties of CeO<sub>2</sub> and C co-modified Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> cathode materials for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 174, pp. 1131–1140.
91. Sun D., Wu C., Guo R., Liu Z., Xie D., Zheng M., Wang B., Peng J., Jiang H. Enhanced low temperature electrochemical properties of Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C modified by a mixed conductive network of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and C. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, pp. 2791–2800.
92. Lu Z., MacNeil D., Dahn J. Layered Cathode Materials Li[Ni<sub>x</sub>Li<sub>(1/3-2x/3)</sub>Mn<sub>(2/3-x/3)</sub>]O<sub>2</sub> for Lithium-ion Batteries. *Electrochem. Solid. State Lett.*, 2001, vol. 4, pp. A191–A194.
93. Lu Z., Beaulieu L., Donaberger R., Thomas C., Dahn J. Synthesis, Structure, and Electrochemical Behavior of Li[Ni<sub>x</sub>Li<sub>(1/3-2x/3)</sub>Mn<sub>(2/3-x/3)</sub>]O<sub>2</sub>. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, pp. A778–A791.
94. Li Z., Wang Y., Bie X., Zhu K., Wang C., Chen G., Wei Y. Low temperature properties of the Li[Li<sub>0.2</sub>Co<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>]O<sub>2</sub> cathode material for Li-ion batteries. *Electrochem. Comm.*, 2011, vol. 13, pp. 1016–1019.
95. Qiu B., Wang J., Xia Y., Wei Z., Han S., Liu Z. Temperature dependence of the initial coulombic efficiency in Li-rich layered Li[Li<sub>0.144</sub>Ni<sub>0.136</sub>Co<sub>0.136</sub>Mn<sub>0.544</sub>]O<sub>2</sub> oxide for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 268, pp. 517–521.
96. Liu G., Li S., Mei J., Liu L.-M., Cui Y., Liu H. New insights into low temperature properties of Li-rich layered cathode materials. *J. Power Sources*, 2017, vol. 353, pp. 51–57.
97. Takahashi I., Fukuda K., Kawaguchi T., Komatsu H., Oishi M., Murayama H., Hatano M., Terai T., Arai H., Uchimoto Y., Matsubara E. Quantitative Analysis of Transition-Metal-Migration Induced Electrochemically in “Lithium-Rich Layered Oxide Cathode” and Its Property to Contribution at High and Low Temperatures. *J. Phys. Chem. C*, 2016, no. 120, pp. 27109–27116.
98. Yu H., Wang Y., Asakura D., Hosono E., Zhang T., Zhou H. Electrochemical kinetics of the 0.5Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>·0.5LiMn<sub>0.42</sub>Ni<sub>0.42</sub>Co<sub>0.16</sub>O<sub>2</sub> ‘composite’ layered cathode material for lithium-ion batteries. *RSC Adv.*, 2012, vol. 2, pp. 8797–8807.
99. Yu C., Wang H., Guan X., Zheng J., Li L. Conductivity and electrochemical performance of cathode xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>·(1-x)LiMn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) at different temperatures. *J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 546, pp. 239–245.
100. Kou J., Chen L., Su Y., Bao L., Wang J., Li N., Li W., Wang M., Chen S., Wu F. Role of Cobalt Content in Improving the Low-Temperature Performance of Layered Lithium-Rich Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. and Interfaces*. 2015, vol. 7, pp. 17910–17918.
101. Chen S., Chen L., Li Y., Su Y., Lu Y., Bao L., Wang J., Wang M., Wu F. Synergistic effects of stabilizing the surface structure and lowering the interface resistance in improving the low temperature performances of layered lithium-rich materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, pp. 8641–8648.
102. Park B.-C., Kim H.-B., Bang H. J., Prakash J., Sun Y.-K. Improvement of Electrochemical Performance of Li[Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub> Cathode Materials by AlF<sub>3</sub> coating at Various Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, vol. 47, pp. 3876–3888.
103. Tan S. Y., Wang L., Bian L., Xu J. B., Ren W., Hu P. F., Chang A. M. Highly enhanced low temperature discharge capacity of Li-Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> with lithium boron oxide glass modification. *J. Power Sources*, 2015, vol. 277, pp. 139–146.
104. Li Y., Qian K., He Y.-B., Kaneti Y. V., Liu D., Luo D., Li H., Li B., Kang F. Study on the reversible capacity loss of layered oxide cathode during low-temperature operation. *J. Power Sources*, 2017, vol. 342, pp. 24–30.
105. Chen R., Ren S., Mu X., Maawad E., Zander S., Hempelmann R., Hahn H. High-Performance Low-Temperature Li<sup>+</sup> Intercalation in Disordered Rock-Salt Li–Cr–V Oxyfluorides. *ChemElectroChem*, 2016, vol. 3, pp. 892–895.
106. Sides C. R., Martin C. R. Nanostructured Electrodes and the Low-Temperature Performance of Li-Ion Batteries. *Adv. Mater.*, 2005, vol. 17, pp. 125–128.
107. Wang P.-P., Xu C.-Y., Li W.-D., Wang L., Zhen L. Low temperature electrochemical performance of β-Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cathode for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 169, pp. 440–446.
108. Liao X.-Z., Ma Z.-F., Gong Q., He Y.-S., Pei L., Zeng L. J. Low-temperature performance of Li-FePO<sub>4</sub>/C cathode in a quaternary carbonate-based electrolyte. *Electrochem. Comm.*, 2008, vol. 10, pp. 691–694.
109. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Whittanack L. D., Chin K. B., Surampudi S., Croft H., Tice D., Staniewicz R. Improved low-temperature performance of lithium-ion cells with quaternary carbonate-based electrolytes. *J. Power Sources*, 2003, vol. 119–121, pp. 349–358.
110. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. An improved electrolyte for the LiFePO<sub>4</sub> cathode working in a wide temperature range. *J. Power Sources*, 2006, vol. 159, pp. 702–707.
111. Lai Y., Peng B., Zhang Z., Li J. A Wide Operating Temperature Range Electrolyte Containing Lithium Salts Mixture and a Co-Solvent for the Li-FePO<sub>4</sub> Cathode. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, pp. A875–A879.
112. Li J., Yuan C. F., Guo Z. H., Zhang Z. A., Lai Y. Q., Liu J. Limiting factors for low-temperature performance of electrolytes in LiFePO<sub>4</sub>/Li and graphite/Li half cells. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 59, pp. 69–74.

113. Liao L., Cheng X., Ma Y., Zuo P., Fang W., Yin G., Gao Y. Fluoroethylene carbonate as electrolyte additive to improve low temperature performance of LiFePO<sub>4</sub> electrode. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 87, pp. 466–472.
114. Liu B., Li B., Guanz S. Effect of Fluoroethylene Carbonate Additive on Low Temperature Performance of Li-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2012, vol. 15, pp. A77–A79.
115. Contestabile M., Morselli M., Paraventi R., Neat R. J. A comparative study on the effect of electrolyte/additives on the performance of ICP383562 Li-ion polymer (soft-pack) cells. *J. Power Sources*, 2003, vol. 119–121, pp. 943–947.
116. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* 2004, vol. 104, pp. 4303–4417.
117. Zhang S. S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2006, vol. 162, pp. 1379–1394.
118. Ein-Eli Y., Thomas S. R., Chadha R., Blakley T. J., Koch V. R. Li-ion Battery Electrolyte Formulated for Low-Temperature Applications. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. 823–829.
119. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S. Use of Organic Esters as Cosolvents in Electrolytes for Lithium-Ion Batteries with Improved Low Temperature Performance. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, pp. A361–A370.
120. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Ryan-Mowrey V. S., Surampudi S., Prakash G. K. S., Hu J., Cheung I. Improved performance of lithium-ion cells with the use of fluorinated carbonate-based electrolytes. *J. Power Sources*, 2003, vol. 119–121, pp. 359–367.
121. Xiao L. F., Cao Y. L., Ai X. P., Yang H. X. Optimization of EC-based multi-solvent electrolytes for low temperature applications of lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 4857–4863.
122. Zhang S. S., Xu K., Jow T.R. A new approach toward improved low temperature performance of Li-ion battery. *Electrochem. Comm.*, 2002, vol. 4, pp. 928–932.
123. Zhang S. S., Xu K., Allen J. L., Jow T. R. Effect of propylene carbonate on the low temperature performance of Li-ion cells. *J. Power Sources*, 2002, vol. 110, pp. 216–221.
124. Hamlen R., Au G., Brundage M., Hendrickson M., Plichta E., Slane S., Barbarello J. US Army portable power program. *J. Power Sources*, 2001, vol. 97–98, pp. 22–24.
125. Plichta E. J., Behl W. K. A low-temperature electrolyte for lithium and lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2000, vol. 88, pp. 192–196.
126. Krause F. C., Hwang C., Ratnakumar B. V., Smart M. C., McOwen D. W., Henderson W. A. The Use of Methyl Butyrate-Based Electrolytes with Additives to Enable the Operation of Li-Ion Cells with High Voltage Cathodes over a Wide Temperature Range. *ECS Trans*, 2014, vol. 58, no. 48, pp. 97–107.
127. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Chin K. B., Whitcanack L. D. Lithium-Ion Electrolytes Containing Ester Cosolvents for Improved Low Temperature Performance. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, pp. A1361–A1374.
128. Smart M. C., Hwang C., Krause F. C., Soller J., West W. C., Ratnakumar B. V., Amine K. Wide Operating Temperature Range Electrolytes for High Voltage and High Specific Energy Li-Ion Cells. *ECS Trans*, 2013, vol. 50, no. 26, pp. 355–364.
129. Cappelto A., Cao W. J., Luo J. F., Hagen M., Adams D., Shelikeri A., Xu K., Zheng J. P. Performance of wide temperature range electrolytes for Li-Ion capacitor pouch cells. *J. Power Sources*, 2017, vol. 359, pp. 205–214.
130. Sazhin S. V., Khimchenko M. Yu., Tritichenko Y. N., Lim H. S. Performance of Li-ion cells with new electrolytes conceived for low-temperature applications. *J. Power Sources*, 2000, vol. 87, pp. 112–117.
131. Yaakov D., Gofer Y., Aurbach D., Halalay I. C. On the Study of Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries That Can Work Over a Wide Temperature Range. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, pp. A1383–A1391.
132. Nakajima T., Dan K.-I., Koh M. Effect of fluoroesters on the low temperature electrochemical characteristics of graphite electrode. *J. Fluorine Chem.* 1998, vol. 87, pp. 221–227.
133. Smith K. A., Smart M. C., Prakash G. K. S., Ratnakumar B. V. Electrolytes Containing Fluorinated Ester Co-Solvents for Low-Temperature Li-Ion Cells. *ECS Trans*, 2008, vol. 11, no. 29, pp. 91–98.
134. Kim K. M., Ly N. V., Won J. H., Lee Y.-G., Cho W. I., Ko J. M., Kaner R. B. Improvement of lithium-ion battery performance at low temperature by adopting polydimethylsiloxane-based electrolyte additives. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 136, pp. 182–188.
135. Won J. H., Lee H. S., Hamenu L., Latifatu M., Lee Y. M., Kim K. M., Oh J., Cho W. I., Ko J. M. Improvement of low-temperature performance by adopting polydimethylsiloxane-g-polyacrylate and lithium-modified silica nanosalt as electrolyte additives in lithium-ion batteries. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2016, vol. 37, pp. 325–329.
136. Hamenu L., Lee H. S., Latifatu M., Kim K. M., Park J., Baek Y. G., Ko J. M., Kaner R. B. Lithium-silica nanosalt as a low-temperature electrolyte additive for lithium-ion batteries. *Current Applied Physics*, 2016, vol. 16, pp. 611–617.
137. Xiang H., Mei D., Yan P., Bhattacharya P., Burton S. D., von Wald Cresce A., Cao R., Engelhard M. H., Bowden M. E., Zhu Z., Polzin B. J., Wang C. M., Xu K., Zhang J. G., Xu W. The Role of Cesium Cation in Controlling Interphasial Chemistry on Graphite Anode in Propylene Carbonate-Rich

Electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 20687–20695.

138. Zheng J., Yan P., Cao R., Xiang H., Engelhard M. H., Polzin B. J., Wang C., Zhang J. G., Xu W. Effects of Propylene Carbonate Content in CsPF<sub>6</sub>-Containing Electrolytes on the Enhanced Performances of Graphite Electrode for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, pp. 5715–5722.

139. 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.

140. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Low-temperature performance of Li-ion cells with a LiBF<sub>4</sub>-based electrolyte. *J. Solid State Electrochem.*, 2003, vol. 7, pp. 147–151.

141. Jow T. R., Ding M. S., Xu K., Zhang S. S., Allen J. L., Amine K., Henriksen G. L. Nonaqueous electrolytes for wide-temperature-range operation of Li-ion cells. *J. Power Sources*, 2003, vol. 119–121, pp. 343–348.

142. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Enhanced performance of Li-ion cell with LiBF<sub>4</sub>-PC based electrolyte by addition of small amount of LiBOB. *J. Power Sources*, 2006, vol. 156, pp. 629–633.

143. Zhang S. S. An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery. *Electrochem. Comm.*, 2006, vol. 8, pp. 1423–1428.

144. Mandal B. K., Padhi A. K., Shi Z., Chakraborty S., Filler R. New low temperature electrolytes with thermal runaway inhibition for lithium-ion rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 2006, vol. 162, pp. 690–695.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Скундин Александр Мордухаевич** – доктор химических наук, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел.: 8(495) 95-214-38, e-mail: askundin@mail.ru

**Кулова Татьяна Львовна** – доктор химических наук, заведующий лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел.: 8(495) 952-14-38, e-mail: tkulova@mail.ru



УДК 544.6.018.462.42; 537.311.31; 621.352.6

## РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ ИОННЫХ ДОНОРОВ В ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАНАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

И. Ю. Прохоров<sup>✉</sup>

Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина»  
83114, Донецк, ул. Розы Люксембург, 72

✉ E-mail: iprokh@mail.ru

Поступила в редакцию 15.05.17 г.

Методом шликерного литья из разбавленных водных растворов и спиртово-боратного сшивания получены мембраны на основе поливинилового спирта, модифицированные протонированными наночастицами монтмориллонита в диспергированном или гранулированном состоянии. Проницаемость мембран в обоих случаях не превышает  $2 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, а протонная проводимость мембран с гранулированным донором на порядок выше, чем с диспергированным, и достигает 4–5 мСм/см. Избирательность мембран с гранулированным донором достигает  $10^5$  См·с/см<sup>3</sup>, что на порядок выше избирательности классических электролитов на основе ПВС и почти на два порядка выше избирательности классических перфторированных материалов. Такое сочетание свойств позволяет рассматривать применение полученных новых структурированных электролитов в топливных элементах, датчиках, мягких приводах и других устройствах электрохимической энергетики.

*Ключевые слова:* поливиниловый спирт, нанокompозитные мембраны, протонная проводимость, проницаемость, избирательность.

## ROLE OF IONIC DONOR STRUCTURAL STATE IN POLYVINYL BASED PROTON CONDUCTING MEMBRANES

Igor Yu. Prokhorov<sup>✉</sup>, ORCID: 0000-0003-2552-2684, iprokh@mail.ru

Federal State Institution «A. A. Galkin Donetsk Physical & Technical Institute»  
72, R. Luxemburg Str., Donetsk, 83114

Received 15.05.17

Polyvinyl alcohol based, protonated montmorillonite nanoparticles or aggregates doped membranes were produced by slip casting from diluted aqueous solutions and alcohol/borate crosslinking. In both cases, permeability was as low as below  $2 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s while protonic conductivity was about by order higher in membranes with aggregated particles than in ones containing isolated nanoparticles and approaches 5 mS/cm. Highest selectivity of membranes with aggregated protonic donor was about  $10^5$  S·s/cm<sup>3</sup>, one order higher than selectivity of conventional PVA-based electrolytes and nearly two orders higher than the selectivity of commercially available perfluorinated materials. Such performance allows to consider new structured electrolytes as the base materials for advanced DMFC, transducers, soft actuators, and/or other electrochemical devices.

*Key words:* polyvinyl alcohol, nanocomposite membranes, protonic conductivity, permeability, selectivity.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-2-89-98

### ВВЕДЕНИЕ

Топливные элементы (ТЭ) [1] и электролизёры с полимерными мембранами [2] являются фактически единственной реальной основой будущей энергетики устойчивого развития [3], органически совме-

стимой с существующей инфраструктурой, современными задачами метанольной энергетики (например, разработка электрических беспилотных летательных и подводных аппаратов с многократно увеличенным сроком действия [4]), и многотоплив-

ной энергетической стратегией Flex Fuel для транспорта [5].

Ключевой компонент таких ПЭ – полимерные мембраны с высокой ионной проводимостью – давно доступны в свободной продаже, например, у дочерних фирм корпорации DuPont. Патентованные плёнки типа Nafion обладают до сих пор непревзойдённой проводимостью, механической и химической стойкостью, и до недавнего времени их главным недостатком считалась высокая стоимость [6], а также низкая термостойкость и необходимость контроля увлажнения [7]. Однако с началом массовой разработки метанольных ТЭ прямого действия (DMFC) на первое место вышел другой недостаток перфторированных мембран – высокая проницаемость [1].

Хотя сам по себе кроссовер топлива лишь снижает избирательность мембраны, т. е. её химический КПД как ионного проводника, одним из его следствий, по-видимому, является требование низкой концентрации метанола в топливной смеси [8]. Поскольку при высоких или низких концентрациях эксплуатационные параметры ТЭ ухудшаются, топливный элемент из простой «заправляемой батарейки» превращается в сложную систему с датчиками, процессором и исполнительными органами для поддержания оптимального состава топлива. Кроме того, вследствие замерзания воды, ограничены низкие температуры работы.

Вторым следствием кроссовера является уже упомянутая чувствительность ТЭ к саморазогреву в процессе эксплуатации [7], так как проницаемость полимеров быстро увеличивается с ростом температуры. Ещё более важным следствием является постепенное отравление катодного катализатора монооксидом углерода, выделяющимся при разложении проникшего сквозь мембрану метанола [9], что ограничивает работу ТЭ с обычными платиновыми катализаторами несколькими часами. Учитывая, что при длительной эксплуатации происходят и другие процессы дегградации близкой физической природы, такие как электроосмос, пе-

рераспределение катализатора и материала мембраны, вымывание сульфоновой кислоты и др. [10], на основе коммерчески доступных плёнок можно строить только демонстрационные или исследовательские модели ТЭ, для чего, собственно, эта продукция и предназначена.

Это обстоятельство вместе с возрастающей актуальностью стимулировали в последние годы стремительно расширяющийся круг исследований во всём мире, которые можно разбить на три направления: совершенствование исходных плёнок типа Nafion в сторону снижения проницаемости; разработка более доступных и стойких к отравлению СО электрокатализаторов и поиск новых полимерных протонпроводящих материалов с низкой проницаемостью.

Среди последних центральное место занимают мембраны на основе поливинилового спирта (ПВС), отличающегося, как было принято считать, максимально низкой собственной проницаемостью. Число публикаций по таким мембранам за последние годы выросло настолько, что их обобщению посвящены отдельные обзоры [11]. Первая фундаментальная работа в этом направлении была опубликована в 1999 году Б. С. Пивоваром с соавторами [12], хотя первый патент на ионообменные мембраны (без количественных характеристик) на основе ПВС был получен ещё в 1966 году [13].

Однако поливиниловый спирт представляет собой органическое основание, и поэтому практически лишён водородных ионов, которые могли бы переносить положительный заряд; его собственная катионная проводимость крайне низка. В последние годы появилась тенденция применения ПВС как анионного электролита [14], но анионная проводимость при прочих равных условиях обычно намного ниже катионной вследствие большего размера и массы катионов. Для достижения высокой катионной проводимости в электролиты на основе ПВС практически всегда вводят протонный донор в виде твёрдых неорганических или органических кислот, и большинство пуб-

ликаций в этой области посвящено определению оптимального содержания того или иного донора [11].

Поскольку эффекты большинства исследованных доноров находятся в пределах одного порядка, для целей настоящей работы был выбран самый простой, доступный и распространённый материал на основе модифицированного монтмориллонита (ММТ). В этой системе был выполнен целый ряд работ [15–22] начиная с медицинских мембран с низкой проницаемостью по отношению к парам воды ( $2 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с) [15] и кончая мембранами для DMFC, поперечно сшитыми и одновременно допированными сульфоянтарной кислотой [18, 19]. В данной статье для сравнения с мировым уровнем выбраны типичные работы [17, 18].

Следует, однако, отметить, что упомянутые работы, как и подавляющее большинство других работ по мембранам на основе ПВС с разными наполнителями, сшивающими агентами и сополимерами, были выполнены в тот период, когда проницаемость и избирательность считались второстепенными параметрами. Основное внимание уделялось повышению ионной проводимости, и из этих соображений протонный донор как можно тщательнее диспергировался, предпочтительно до состояния нанопорошка, а матрица ПВС синтезировалась в преимущественно аморфном состоянии, для чего плёнки отливались практически во всех случаях из концентрированных (10%-ных) растворов.

Концентрации растворов ПВС придавалось так мало значения, что во многих работах она не указывается, и лишь по косвенным данным (например, ионной проводимости ПВС без донора) можно судить о том, что растворы были всё же концентрированными (таблица).

Понятно, что столь высокая собственная проводимость (а значит, и удельная мощность DMFC) аморфных плёнок оправдывает технические сложности работы с концентрированными вязкими растворами (захват пузырьков воздуха и медленное растворение, требующие дегазации и длительного перемешивания с нагревом, которое, в свою очередь, приводит к испарению растворителя) и даже не особенно нуждается в допировании. Однако повышение интереса к проницаемости стимулирует возврат к более прочным и плотным плёнкам ПВС, широко используемым в оптике, медицине и пищевой промышленности [15].

В настоящей работе исследована ионная проводимость и проницаемость кристаллических плёнок ПВС-ММТ, отлитых из 5%-ных растворов, а также влияние на эти параметры структурного состояния протонного донора.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе в качестве протонного донора была выбрана белая глина Часов-Ярского месторождения, которая

Ионная проводимость и проницаемость мембран из чистого кристаллического (из 5%-ных растворов) и аморфного (из 10%-ных растворов) ПВС по литературным данным

Reference data on ionic conductivity and permeability of non-doped crystalline (cast from 5% solutions) or amorphous (cast from 10% solutions) PVA membranes

Характеристика	5% ПВС	Ссылка	10% ПВС	Ссылка
Комнатная ионная проводимость при влажности 100%, См/см	$5 \cdot 10^{-7}$	[21]	$2.4 \cdot 10^{-2}$	[17]
	$< 10^{-4}$	[22]	$2.4 \cdot 10^{-2}$	[18]
	$2 \cdot 10^{-6}$	[20]	$4.6 \cdot 10^{-3}$	[12]
Проницаемость для метанола, $10^{-7}$ см <sup>2</sup> /с	4.5	[22]	41.2	[17]
	5.5	[12, 15]	4.3	[18]

состоит преимущественно из монтмориллонита. Монтмориллонит представляет собой минерал класса слоистых силикатов, отличающийся от каолина практически полным отсутствием алюминия. По данным электронно-дифракционного анализа [16], состав глины приблизительно соответствовал формуле  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$ , основные примеси Ca и Mg. Ионный обмен  $\text{Na}^+ \diamond \text{H}^+$  был произведён выдержкой в разбавленной серной кислоте с последующей промывкой декантацией, сушкой и растиранием в порошок.

Полученный протонный донор  $\text{H}^+$ -ММТ был разделён на две партии. Одна из них («Нано») была диспергирована в дистиллированной воде и выдержана в течение суток при постоянном перемешивании. Это позволило получить суспензию из частиц размером менее 100 нм [16]. Вторая партия («Микро») оставалась в сухом виде. Обе партии были разделены на дозы, соответствующие расчётному содержанию в каждой мембране, и при перемешивании введены в дозы 5%-ного раствора ПВС при 90 °С.

Мембраны формировались литъём горячего шликера на стекло, выпариванием воды при комнатной температуре в течение суток и поперечным сшиванием в спиртовом растворе  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  с последующей промывкой в дистилляте и сушкой. Были получены две партии мембран толщиной от 30 до 120 мкм в зависимости от вязкости шликера, одни из которых («Нано») были прозрачными, а другие («Микро») – матовыми в зависимости от содержания наполнителя.

Ионная проводимость определялась методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) при комнатной температуре с использованием двухэлектродной ячейки с массивными блокирующими электродами из нержавеющей стали  $\varnothing$  15 мм. Перед помещением в ячейку мембраны смачивались либо сернокислым электролитом, либо водно-спиртовым раствором, что необходимо как для приближения условий измерения к условиям работы DMFC, так и для

удаления воздушных промежутков, которые образуются из-за коробления сухой плёнки. Было найдено, что выбор смачивающего электролита не имеет особого значения для результатов ЭИС, но при наличии серной или сульфоянтарной кислоты плёнка деградирует за счёт окисления при последующем хранении. Доступный частотный интервал измерений составлял 10 Гц ÷ 2 МГц, реально для построения годографов импеданса было достаточно 100 Гц ÷ 300 кГц. Форма импульсов была выбрана синусоидальной, начальная амплитуда установлена равной 80 мВ.

Полный импеданс мембраны оценивался как суммарная действительная часть ( $\Delta\text{Re}Z$ ) всех мембранных компонент спектра ЭИС, представленного в виде диаграммы Найквиста. Проводимость мембраны определялась по формуле

$$\sigma = \frac{4h}{\pi d^2 \Delta\text{Re}Z}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – проводимость, См/см;  $h$  – толщина мембраны, см;  $d$  – диаметр электродов;  $\Delta\text{Re}Z$  – суммарная действительная часть импеданса мембраны, Ом.

Проницаемость измерялась известным гравиметрическим методом с помощью устройства, представленного на рис. 1. Измеряемая жидкость 1 (метанол) заливалась в количестве порядка 2 мл в стальной колпачок 2. На колпачок накладывались два кольцевых уплотнения 3 из силиконовой резины, между которыми зажималась исследуемая мембрана 4. Вся сборка вставлялась в лёгкую стальную струбцину 5, фиксируемую винтом. В момент начала измерений всё устройство переворачивается вверх дном, открывая доступ жидкости 1 к мембране 4, как показано на рис. 1. Изменение массы ячейки, определяемое проникновением жидкости сквозь мембрану и её испарением на открытой стороне, измерялось на точных электронных весах как функция времени.

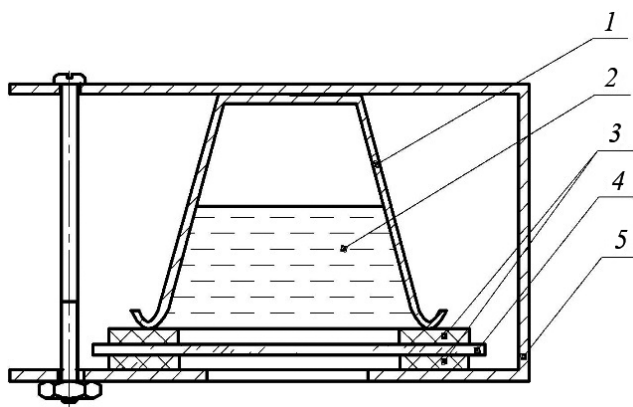


Рис. 1. Схема устройства для измерения проницаемости: 1 – жидкость для измерений, 2 – стальной колпачок, 3 – кольцевое уплотнение, 4 – исследуемая мембрана, 5 – стальная трубочина

Fig. 1. Design of permeability measuring appliance: 1 – a measuring liquid, 2 – a steel cap, 3 – an O-ring, 4 – an exploded diaphragm, 5 – a steel clamp

Полученные зависимости обычно представляли собой прямые, наклон которых ( $\Delta m/\Delta t$ ) пересчитывался в проницаемость  $\Pi$  по формуле

$$\Pi = \frac{1}{\rho h} \frac{\Delta m}{\Delta t}, \quad (2)$$

где  $\Pi$  – проницаемость,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $\Delta m$  – изменение массы жидкости, г;  $\rho$  – плотность жид-

кости,  $\text{г}/\text{см}^3$  (для метанола  $0.793 \text{ г}/\text{см}^3$ );  $h$  – толщина мембраны, см;  $\Delta t$  – время измерения, с.

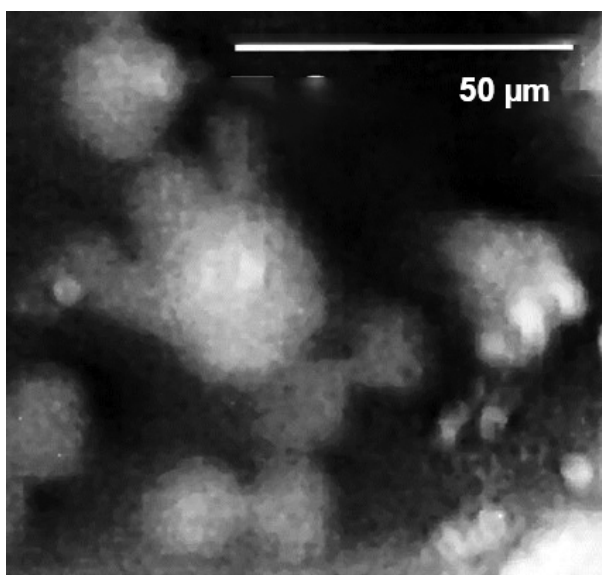
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

### Структура

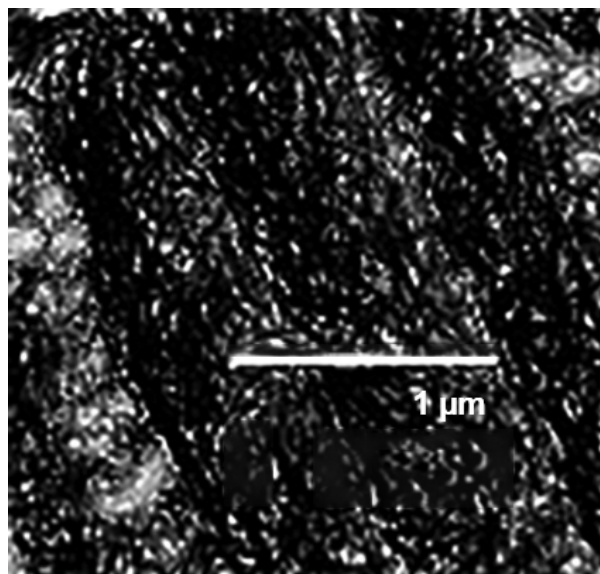
Микроструктура плёнок изучалась на оптическом микроскопе MicroScience® с компьютерным интерфейсом при увеличениях до 450X и на электронном микроскопе JSM-6490 при увеличениях до 10000X. Типичные результаты показаны на рис. 2. В серии «Нано» протонный донор полностью дегранулирован и представляет собой изолированные частицы со средним размером около 60 нм. Напротив, в серии «Микро» эти частицы образуют большие гранулы средним размером порядка 20 мкм.

### Структура спектров ЭИС

Как было показано в работе [20], спектры ЭИС, как правило, состоят не из одного, а из двух и более компонентов, и если в некоторых случаях их можно отнести к ап-



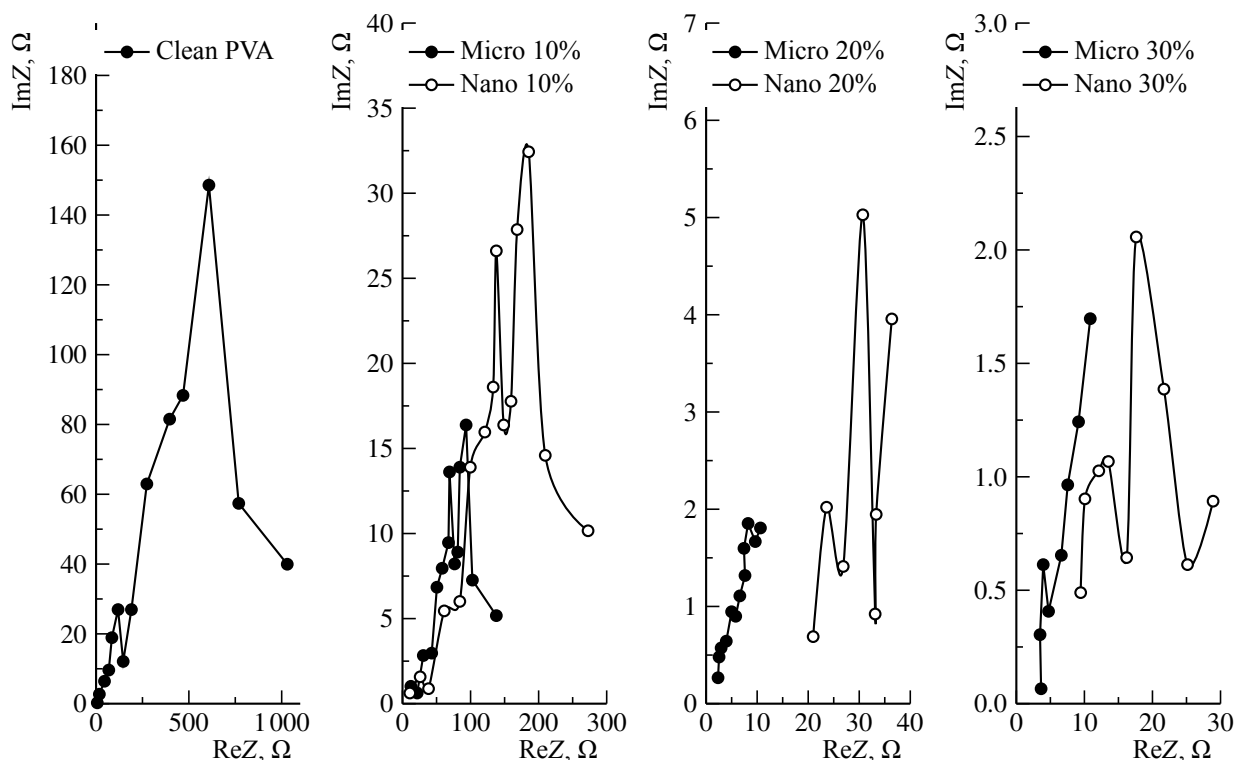
Серия «Микро»/Series Micro



Серия «Нано»/Series Nano

Рис. 2. Микроструктура композитных плёнок ПВС+H<sup>+</sup>-ММТ

Fig. 2. Microstructure of PVA+H<sup>+</sup>-MMT composite films

Рис. 3. Спектры ЭИС композитных плёнок ПВС+Н<sup>+</sup>-ММТFig. 3. EIS spectra of PVA+H<sup>+</sup>-MMT composite films

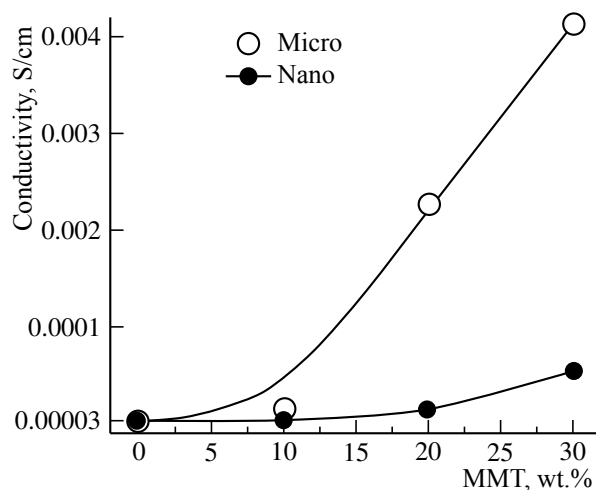
паратной погрешности и не учитывать при вычислении проводимости по формуле (1), то при среднем содержании наполнителя многокомпонентность очевидна. Как видно на рис. 3, в данном случае спектры мембран с нано-донором также состоят из нескольких компонент с основанием, приблизительно равным высоте, в то время как спектры мембран с гранулированным донором однокомпонентны.

#### Ионная проводимость

В отличие от мембран на основе аморфного ПВС [17, 18], которые обнаруживают минимум проводимости при малых и максимум при умеренных добавках ММТ, ионная проводимость в данной работе экспоненциально растёт с содержанием донора, хотя её абсолютные значения остаются в 5–6 раз ниже (рис. 4).

Новым является, однако, тот факт, что гранулированный донор создаёт ионную

проводимость, почти на порядок превышающую проводимость мембран с равномерно диспергированным донором в виде изолированных наночастиц.

Рис. 4. Ионная проводимость композитных плёнок ПВС+Н<sup>+</sup>-ММТFig. 4. Ionic conductivity of PVA+H<sup>+</sup>-MMT composite films

### Проницаемость

На рис. 5 данные по проницаемости настоящей работы приведены в сравнении с данными работ [17, 18]. Видно, что сопротивление кроссоверу метанола сквозь мембраны, полученные в данной работе, намного, более чем на порядок, выше, чем в стандартных мембранах на основе аморфного ПВС [17]. Индийские мембраны [18] дополнительно обработаны сульфоянтарной кислотой, что существенно понижает их проницаемость по сравнению с [17], но всё же не до уровня настоящей работы.

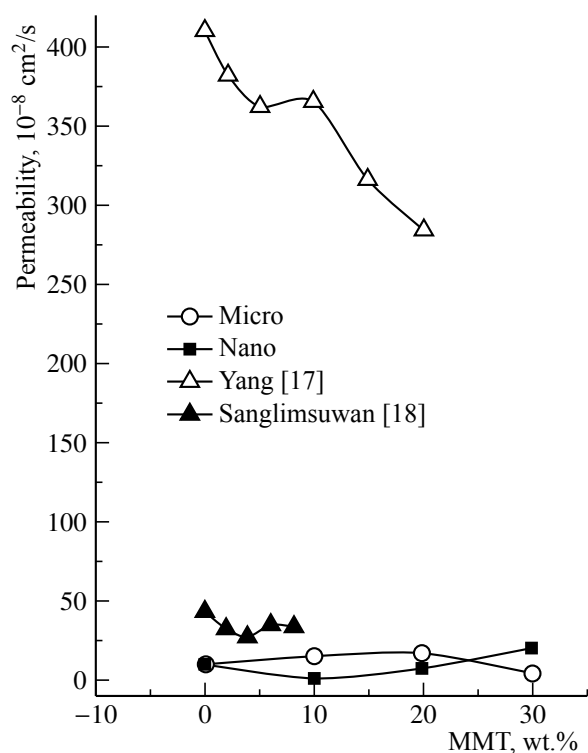


Рис. 5. Проницаемость композитных плёнок ПВС+H<sup>+</sup>-MMT

Fig. 5. Permeability of PVA+H<sup>+</sup>-MMT composite films

Следует, однако, отметить, что как сульфонируемые [18], так и сульфированные [19] плёнки, помимо деградации за счёт окисления при хранении, отличаются также низкой воспроизводимостью и склонностью к вымыванию кислоты в условиях эксплуатации, что делает их малоперспективными несмотря на высокие формальные показатели.

### Избирательность

Избирательность мембран, вычисляемая как отношение ионной проводимости к проницаемости, приведена в сравнении с данными работ [17, 18] на рис. 6. Видно, что несмотря на сравнительно низкую проводимость, кристаллические мембраны настоящей работы превосходят все известные в мире аналоги, включая сульфированные индийские мембраны [18] с низкой проницаемостью.

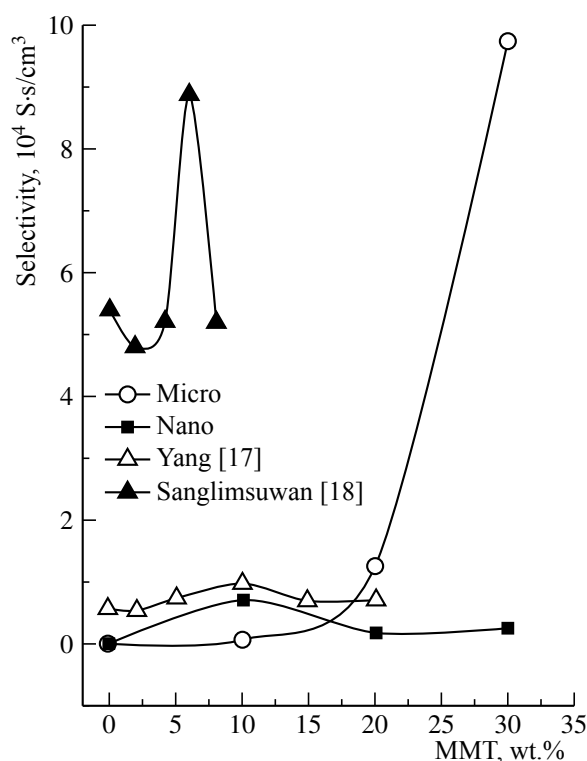


Рис. 6. Избирательность композитных плёнок ПВС+H<sup>+</sup>-MMT

Fig. 6. Selectivity of PVA+H<sup>+</sup>-MMT composite films

### ОБСУЖДЕНИЕ

Два главных результата настоящей работы состоят в обосновании преимуществ плотных кристаллических плёнок на основе ПВС как протонпроводящих мембран несмотря на сравнительно низкую их ионную проводимость; демонстрации эффективности протонного донора в состоянии

гранул по сравнению с изолированными наночастицами.

Проводимость чистого поливинилового спирта из разбавленных растворов составляет, как показано на рис. 4, около  $3 \cdot 10^{-5}$  См/см, тогда как в работах [17, 18] она достигает  $2.4 \cdot 10^{-2}$  См/см. Понятно, что и дальнейшие зависимости проводимости от содержания донора колеблются вокруг этих уровней. Но и проницаемость чистого ПВС из разбавленных растворов равна лишь  $9.4 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с, в то время как проницаемость аморфных плёнок на рис. 5 превышает  $4 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. В результате по избирательности кристаллический ПВС существенно уступает аморфному (см. рис. 6).

Введение протонированного монтмориллонита в виде отдельных наночастиц, как видно на тех же рисунках, принципиально картину не меняет, хотя и повышает ионную проводимость более чем на порядок, до  $5.6 \cdot 10^{-4}$  См/см (см. рис. 4).

Напротив, введение гранулированного ММТ не только повышает проводимость ещё почти на порядок до  $4 \cdot 10^{-3}$  См/см (что соответствует среднему уровню для композитов на основе ПВС), но и несколько снижает проницаемость до  $4.2 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с, что и даёт максимальный эффект по избирательности.

Один из возможных механизмов обнаруженного эффекта может заключаться в том, что гранулы приносят в матрицу дополнительные ионы водорода из кислой среды между частицами в объёме каждой гранулы, помимо поверхностного заряда частиц. Другим механизмом может служить меньшее воздействие частиц на структуру матрицы ПВС. Известно, что твёрдые частицы в матрице поливинилового спирта инициируют зарождение и рост кристаллических фаз ПВС [15], и, следовательно, объединение наночастиц в гранулы должно способствовать уменьшению количества межфазных границ в материале, которые могут препятствовать переносу заряда [16]. Аргументом в пользу этого механизма является также более простая структура спектров ЭИС в мембранах с гранулированным ММТ (см. рис. 3).

## ВЫВОДЫ

Методом литья из разбавленных растворов и допирования гранулированным монтмориллонитом синтезированы мембраны с протонной проводимостью до 4 мСм/см, метанольной проницаемостью порядка  $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с и рекордно высокой избирательностью до  $10^5$  См·с/см<sup>3</sup>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deuk Ju Kim, Min Jae Jo, Sang Yong Nam. A review of polymer–nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application // J. Ind. & Eng. Chem. 2015. Vol. 21. P. 36–52.
2. Paidar M., Fateev V., Bouzek K. Membrane electrolysis – History, current status and perspective // Electrochimica Acta. 2016. Vol. 209. P. 737–756.
3. Tremel A., Wasserscheid P., Baldauf M., Hammer T. Techno-economic analysis for the synthesis of liquid and gaseous fuels based on hydrogen production via electrolysis // Intern. J. Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40, iss. 35. P. 11457–11464.
4. Krawczyk J. M., Mazur A. M., Sasin T., Stokłosa A. W. Fuel cells as alternative power for unmanned aircraft systems – Current situation and development trends // Trans. Inst. Aviation. 2014. Vol. 4, № 237. P. 49–62.
5. Nowell G. P. On the road with methanol: The present and future benefits of methanol fuel / Amer. Methanol Inst. : Mountain View, California : Acurex Environ. Corp. 1994. 56 p.
6. Sahu A. K., Pitchumani S., Sridhar P., Shukla A. K. Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview // Bull. Mater. Sci. 2009. Vol. 32, № 3. P. 285–294.
7. Осетрова Н. В., Скудин А. М. Термостойкие мембраны для топливных элементов // Электрохим. энергетика. 2007. Т. 7, № 1. С. 3–16.
8. Liu J. G., Zhao T. S., Chen R., Wong C. W. The effect of methanol concentration on the performance of a passive DMFC // Electrochemistry Communications. 2005. Vol. 7, iss. 3. P. 288–294.
9. Pourzare K., Mansourpanah Y., Farhadi S. Advanced nanocomposite membranes for fuel cell appli-



cations: a comprehensive review // *Biofuel Research Journal*. 2016. Vol. 3, iss. 4. P. 496–513.

10. Григорьев С. А., Джусь К. А., Бессарабов Д. Г., Маркелов В. В., Фатеев В. Н. Исследование механизмов деградации мембранно-электродных блоков твёрдополимерных электролизёров воды // *Электрохим. энергетика*. 2014. Т. 14, № 4. С. 187–196.

11. Maiti J., Kakati N., Lee S. H., Jee S. H., Viswanathan B., Yoon Y. S. Where do poly(vinyl alcohol) based membranes stand in relation to Nafion® for direct methanol fuel cell applications? // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 216. P. 48–66.

12. Pivovar B. S., Wang Y., Cussler E. L. Permeation membranes in direct methanol fuel cells // *J. Membrane Science*. 1999. Vol. 154, iss. 2. P. 155–162.

13. Cross-linked membranes of polyvinyl alcohol: Pat. 3232916, US, B01D71/38; C08F8/00; C08K3/38; C08K5/1515; D01F6/14; D01F6/16 / Fogle M. W.; заявл. 17.04.1962; опубл. 01.02.1966.

14. Zeng L., Zhao T. S., Li Y. S. Synthesis and characterization of crosslinked poly(vinyl alcohol) / layered double hydroxide composite polymer membranes for alkaline direct ethanol fuel cells // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37, № 23. P. 18425–18432.

15. Strawhecker K.E., Manias E. Structure and properties of poly(vinyl alcohol) / Na<sup>+</sup> montmorillonite nanocomposites // *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12, № 10. P. 2943–2949.

16. Прохоров И. Ю., Радионова О. И., Акимов Г. Я. Особенности кристаллизации нанокompозитных мембран на основе ПВС // *Наноструктурное материаловедение*. 2013. Т. 9, № 1. С. 88–103.

17. Yang C.-C., Lee Y.-J., Yang J. M. Direct methanol fuel cell (DMFC) based on PVA / MMT composite polymer membranes // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 188, iss. 1. P. 30–37.

18. Sanglimsuwan A., Seeponkai N., Wootthikanokkhan J. Effects of concentration of organically modified nanoclay on properties of sulfonated poly(vinyl alcohol) nanocomposite membranes // *Intern. J. Electrochemistry*. 2011. Vol. 2011. Article ID 785282. 6 p.

19. Palani P. B., Kannan R., Rajashabala S., Rajendran S., Velraj G. Studies on PVA based nanocomposite proton exchange membrane for direct methanol fuel cell (DMFC) applications // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. & Eng.* 2015. Vol. 73, conf. 1. Article ID 012128. 6 p.

20. Radionova O. I., Prokhorov I. Yu., Aкимov G. Ya. Polyvinyl alcohol based nanocomposite membranes containing aluminum hydroxide gel // *ECS Trans.* 2013. Vol. 50, iss. 2. P. 1097–1106.

21. Omed A. G., Aziz B. K., Saeed A. O. Kaolin light concentration effects on the dielectric properties of polyvinyl alcohol films // *Intern. J. Science & Advanced Technology*. 2012. Vol. 2, № 1. P. 65–70.

22. Thomassin J.-M., Pagnoulle C., Caldarella G., Germain A., Jérôme R. Contribution of nanoclays to the barrier properties of a model proton exchange membrane for fuel cell application // *J. Membrane Science*. 2006. Vol. 270, iss. 1–2. P. 50–56.

## REFERENCES

1. Deuk Ju Kim, Min Jae Jo, Sang Yong Nam. A review of polymer–nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application. *J. Ind. & Eng. Chem.*, 2015, vol. 21, pp. 36–52.

2. Paidar M., Fateev V., Bouzek K. Membrane electrolysis – History, current status and perspective. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 209, pp. 737–756.

3. Tremel A., Wasserscheid P., Baldauf M., Hammer T. Techno-economic analysis for the synthesis of liquid and gaseous fuels based on hydrogen production via electrolysis. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, iss. 35, pp. 11457–11464.

4. Krawczyk J. M., Mazur A. M., Sasin T., Stoklosa A. W. Fuel cells as alternative power for unmanned aircraft systems – Current situation and development trends. *Trans. Inst. Aviation*, 2014, vol. 4, no. 237, pp. 49–62.

5. Nowell G. P. *On the road with methanol: The present and future benefits of methanol fuel*. Amer. Methanol Inst.: Mountain View, California, Acurex Environ. Corp., 1994. 56 p.

6. Sahu A. K., Pitchumani S., Sridhar P., Shukla A. K. Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview. *Bull. Mater. Sci.*, 2009, vol. 32, no. 3, pp. 285–294.

7. Osetrova N. V., Skundin A. M. Termostoykiye membrany dlya toplivnykh elementov [Thermostable membranes for fuel cells]. *Elektrokhimicheskaya energetika [Electrochemical Energetics]*, 2007, vol. 7, no. 1, pp. 3–16 (in Russian).

8. Liu J.G., Zhao T.S., Chen R., Wong C. W. The effect of methanol concentration on the performance of a passive DMFC // *Electrochemistry Communications*. 2005, vol. 7, iss. 3, pp. 288–294.

9. Pourzare K., Mansourpanah Y., Farhadi S. Advanced nanocomposite membranes for fuel cell applications: a comprehensive review. *Biofuel Research Journal*, 2016, vol. 3, iss. 4, pp. 496–513.

10. Grigor'ev S. A., Dzhus' K. A., Bessarabov D. G., Markelov V. V., Fateev V. N. Issledovaniye mekhanizmov degradatsii membranno-elektrodnykh blokov tvordopolimernykh elektrolizorov

vody [Research of degradation mechanism of the membrane-electrode assemblies of solid polymer water electrolyzer]. *Elektrokhimicheskaya energetika [Electrochemical Energetics]*, 2014, vol. 14, no. 4, pp. 187–196 (in Russian).

11. Maiti J., Kakati N., Lee S. H., Jee S. H., Viswanathan B., Yoon Y. S. Where do poly(vinyl alcohol) based membranes stand in relation to Nafion® for direct methanol fuel cell applications? *J. Power Sources*, 2012, vol. 216, pp. 48–66.

12. Pivovar B S., Wang Y., Cussler E. L. Per-vaporation membranes in direct methanol fuel cells. *J. Membrane Science*, 1999, vol. 154, iss. 2, pp. 155–162.

13. Cross-linked membranes of polyvinyl alcohol. Pat. US, no. 3232916, B01D71/38; C08F8/00; C08K3/38; C08K5/1515; D01F6/14; D01F6/16 / Fogle M. W. 1966.

14. Zeng L., Zhao T.S., Li Y. S. Synthesis and characterization of crosslinked poly(vinyl alcohol) / layered double hydroxide composite polymer membranes for alkaline direct ethanol fuel cells. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, No, pp. 18425–18432.

15. Strawhecker K.E., Manias E. Structure and properties of poly(vinyl alcohol) / Na<sup>+</sup> montmorillonite nanocomposites. *Chem. Mater.*, 2000, vol. 12, no. 10, pp. 2943–2949.

16. Prohorov I. Ju., Radionova O. I., Aki-mov G. Ja. Osobennosti kristallizacii nanokompozitnyh membran na osnove PVS. [Peculiarities of crystallization of nanocomposite based membranes based on PVA]. *Nanostrukturnoe Materialovedenie [Material Science of*

*Nanostructures]*. 2013, vol. 9, no. 1, pp. 88–103 (in Russian).

17. Yang C.-C., Lee Y.-J., Yang J. M. Direct methanol fuel cell (DMFC) based on PVA / MMT composite polymer membranes. *J. Power Sources*, 2009, vol. 188, iss. 1, pp. 30–37.

18. Sanglimsuwan A., Seeponkai N., Wootthikanokkhan J. Effects of concentration of organically modified nanoclay on properties of sulfonated poly(vinyl alcohol) nanocomposite membranes. *Intern. J. Electrochemistry*, 2011, vol. 2011, article ID 785282. 6 p.

19. Palani P. B., Kannan R., Rajashabala S., Rajendran S., Velraj G. Studies on PVA based nanocomposite proton exchange membrane for direct methanol fuel cell (DMFC) applications. *IOP Conf. Series: Mater. Sci. & Eng.*, 2015, vol. 73, conf. 1, article ID 012128. 6 p.

20. Radionova O. I., Prokhorov I. Yu., Aki-mov G. Ya. Polyvinyl alcohol based nanocomposite membranes containing aluminum hydroxide gel. *ECS Trans*, 2013, vol. 50, iss. 2, pp. 1097–1106.

21. Omed A. G., Aziz B. K., Saeed A. O. Kaolin light concentration effects on the dielectric properties of polyvinyl alcohol films. *Intern. J. Science & Advanced Technology*, 2012, vol. 2, no. 1, pp. 65–70.

22. Thomassin J.-M., Pagnouille C., Caldarella G., Germain A., Jérôme R. Contribution of nanoclays to the barrier properties of a model proton exchange membrane for fuel cell application. *J. Membrane Science*, 2006, vol. 270, iss. 1–2, pp. 50–56.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Прохоров Игорь Юрьевич** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», e-mail: iprokh@mail.ru

УДК 544.6.018+544.65

**ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНОГО ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ПЕНТАТИТАНАТА ЛИТИЯ И ФОСФАТА ВАНАДИЯ(III) – ЛИТИЯ В ЛИТИЙ-АККУМУЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ**

**С. В. Махов<sup>1</sup>, А. В. Ушаков<sup>1</sup>✉, А. В. Иванищев<sup>2,1</sup>, Н. А. Гридина<sup>1</sup>, А. В. Чуриков<sup>1</sup>,  
И. М. Гамаюнова<sup>1</sup>, В. В. Волынский<sup>3</sup>, В. В. Ключев<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»  
410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская, 83

<sup>2</sup>Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»  
143026, Россия, Москва, ул. Нобеля, 3

<sup>3</sup>Общество с ограниченной ответственностью «Научный центр «Автономные источники тока»  
410012, Россия, Саратов, ул. Горького, 16/20

✉ E-mail: arsenivushakov@ya.ru

Поступила в редакцию 25.05.17 г.

Предлагается новая электрохимическая система с отрицательным электродом на основе пентатитаната лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , положительным электродом на основе фосфата ванадия(III)-лития  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , 0.67M раствором хлората(VII) лития  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната (ПК) и 1,2-диметоксиэтана (ДМЭ) в качестве электролита и рассматриваются особенности её функционирования. Электродные материалы на основе  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  при их тестировании в электрохимической ячейке с электролитом 0.67M  $\text{LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ и литиевым противoelectродом демонстрируют высокий уровень удельной ёмкости, её стабильность при циклировании, способность к быстрым накоплению и отдаче заряда. Для ячейки, в которой полностью реализована электрохимическая система  $(-)\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} | 0.67\text{M LiClO}_4 \text{ в ПК+ДМЭ} | \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 (+)$  с балансом активных веществ по ёмкости 1:1, наблюдается резкое ухудшение электрохимического поведения от цикла к циклу при тестировании. Приводятся доводы и экспериментальные данные, выделяющие в качестве основной причины наблюдаемого снижения характеристик макета аккумулятора влияние продуктов побочного окисления 1,2-диметоксиэтана на  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -электроде на функциональное поведение электрода на основе  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Показано, что преодоление обнаруженной проблемы возможно при оптимизации баланса активных веществ в макете.

*Ключевые слова:* литий-ионный аккумулятор, электрохимическая система, пентатитанат лития, фосфат ванадия(III)-лития, электролит для литий-ионного аккумулятора, окисление 1,2-диметоксиэтана, окисление моноглима.

**PECULIARITIES OF LITHIUM PENTATITANATE AND LITHIUM-VANADIUM(III) PHOSPHATE JOINT OPERATION IN THE LITHIUM-ACCUMULATING SYSTEM**

**Semen V. Makhov<sup>1</sup>**, ORCID: 0000-0002-0938-9660, semen\_mahov@mail.ru

**Arseni V. Ushakov<sup>1</sup>✉**, ORCID: 0000-0003-0495-7750, arsenivushakov@ya.ru

**Aleksandr V. Ivanishchev<sup>2,1</sup>**, ORCID: 0000-0001-9116-4809, ivanishchevav@inbox.ru

**Nelly A. Gridina<sup>1</sup>**, ORCID: 0000-0001-6804-979X, nelly-gridina@mail.ru

**Alexei V. Churikov<sup>1</sup>**, ORCID: 0000-0003-4119-481X

**Irina M. Gamayunova<sup>1</sup>**, ORCID: 0000-0002-6958-6711, gamay-irina@yandex.ru

**Vyacheslav V. Volynskii<sup>3</sup>**, ORCID: 0000-0002-9000-5109, e-mail: aitnc@mail.ru

**Vladimir V. Klyuev<sup>3</sup>**, ORCID: 0000-0003-0415-4536, e-mail: aitnc@mail.ru

<sup>1</sup>Saratov State University

83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia

<sup>2</sup>Center for Electrochemical Energy Storage, Skolkovo Institute of Science and Technology  
Skolkovo Innovation Center, 3, Nobel Str., Moscow, 143026, Russia

<sup>3</sup>LLC «Scientific Center «Autonomous Power Sources» 16/20, Gorkogo Str., Saratov, 410028, Russia

Received 25.05.17

A new electrochemical system with a negative electrode based on lithium pentatitanate  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , a positive electrode based on the lithium-vanadium(III) phosphate  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , 0.67M lithium chlorate(VII)  $\text{LiClO}_4$  solution in a mixture of propylene carbonate (PC) and 1,2-dimethoxyethane (DME) as an electrolyte is proposed and the features of its functioning are considered. Electrode materials based on  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  when tested in the electrochemical cell with the 0.67M  $\text{LiClO}_4$  in PC + DME electrolyte and a lithium counter electrode show a high level of specific capacity, its stability during cycling, the ability to rapidly accumulate and release the charge. For a cell in which the electrochemical system  $(-)\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} | 0.67\text{M LiClO}_4$  in PC + DME  $| \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 (+)$  with a balance of active substances in a capacity of 1: 1 is fully realized, there is a sharp deterioration of electrochemical behavior from cycle to cycle during testing. The paper cites the arguments and experimental data disclosing the influence of the products of the secondary oxidation of 1,2-dimethoxyethane at the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  electrode on the functional behavior of the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -electrode as the main reason for the observed decrease in the battery prototypes characteristics. It is shown that overcoming the detected problem is possible by optimizing the balance of active materials in the prototype.

*Key words:* lithium-ion battery, electrochemical system, lithium pentatitanate, lithium-vanadium(III) phosphate, electrolyte for lithium-ion battery, oxidation of 1,2-dimethoxyethane, oxidation of monoglyme.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-2-99-119

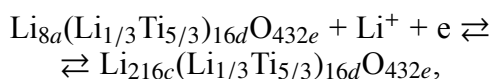
## ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы являются самыми энергоёмкими среди коммерчески реализованных перезаряжаемых электрохимических систем. В их составе в качестве активных материалов положительного электрода (катода) нашли широкое применение литированные оксиды металлов переменной валентности, главным образом слоистый оксид кобальта-лития  $\text{LiCoO}_2$ , а в качестве материала отрицательного электрода (анода) – графит [1]. Такая традиционная система реализована преимущественно в энергоаккумулирующих устройствах для портативной электроники. Распространение преимуществ таких аккумуляторов на крупногабаритные устройства с целевым применением, например, в составе источников бесперебойного питания, в электромобилях и гибридных автомобилях, для повышения эффективности работы электростанций за счёт выравнивания сетевых нагрузок требует учёта масштабных факторов. При увеличении габаритных размеров энергоаккумулирующих устройств с традиционными литий-аккумулирующими материалами резко снижается безопасность их эксплуатации. При таком масштабировании затрудняется отвод тепла из системы, выделяющегося как при штатном функционировании устройства, так и при возможном внутреннем коротком замыкании литиевыми дендритами, которые могут фор-

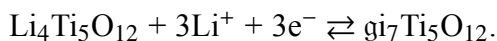
мироваться на графитовом электроде при перезаряде. Перегрев будет способствовать проявлению окислительной активности кобальта(IV) в смешанном оксиде по отношению к органическим компонентам электролита, что может привести к нарушению герметичности устройства и его воспламенению. Применение таких активных веществ, как фосфат ванадия(III)-лития  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (LVP) и титанат(IV) лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) может способствовать решению проблемы, 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 [2–6] и для них характерна безопасность эксплуатации [7, 8].

Титанат(IV) лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  со структурой частично обращённой шпинели характеризуется умеренной литий-ионной проводимостью [9, 10]. Проявление высокого уровня литий-ионной проводимости наблюдается при температурах заметно выше комнатной [11–13] из-за фазового перехода от шпинели к дефектной структуре каменной соли [14].

Обратимая интеркаляция добавочных ионов лития в  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  осуществляется в октаэдрические позиции  $16c$  (при этом ионы лития из тетраэдрических позиций  $8a$  диффундируют также в позиции  $16c$ ) в соответствии со схемой:



или в упрощённом виде:



Следует заметить, что прямой обмен ионами лития между позициями *8a* и *16d* не происходит, а между позициями *16c* и *16d* затруднён. Заселённость *16d* практически не отличается от исходной стехиометрии при повышении температуры до 700 К, что подтверждено данными  $^6\text{Li}$  ЯМР [15].

Внедрение и экстракция добавочных ионов лития осуществляется по двухфазному механизму с образованием фазы  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  со структурой каменной соли, что сопровождается проявлением плато на гальваностатических кривых вблизи потенциала 155 В относительно (*vs.*)  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [16]. Структурная реорганизация при литировании и делитировании сопровождается очень малым объёмным изменением (менее 02%), что в числе прочих факторов обеспечивает стабильность при длительном циклировании [16, 17]. Приведённому выше уравнению электродной реакции соответствует теоретическая удельная ёмкость  $175 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ . Весьма интересные данные получены неэмпирическим (*ab initio*) квантово-химическим расчётом [18], согласно результатам которого дальнейшее литирование  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  может происходить до  $\text{Li}_{8.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  с незначительным расширением решётки (около 04%) с сохранением матрицы  $[(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})_{16d}(\text{O}_4)_{32e}]$  и даже далее, но с более существенной структурной деформацией. Расчётные потенциалы относительно  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (*vs.*  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) для переходов  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_{8.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  составляют 148 В и 005 В соответственно. Функционирование ЛТО до 10 мВ *vs.*  $\text{Li}^+/\text{Li}$  реализовано практически с удельной ёмкостью на уровне  $200 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  при плотности тока  $175 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$  [19].

Несмотря на высокий рабочий потенциал  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  относительно пары графит/ $\text{LiC}_6$  благодаря практически реализуемому высокому уровню ёмкости при

больших плотностях тока ЛТО находит применение в энергоаккумулирующих устройствах, обеспечивающих быструю передачу энергии. Вместе с этим обращает на себя внимание проблема процессов выделения газов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , углеводородов) на ЛТО-электродах при их контакте с органическими компонентами электролита, существенно сдерживающая реализацию применения этого материала на промышленном уровне [20]. Поэтому среди всех направлений, связанных с разработкой конкретно ЛТО, внимания также требуют подбор компонентов электролита и выбор противоэлектрода, функционирование которого по-своему влияет на состав органической части электрохимической системы.

Растущий [4] в последнее время интерес к материалам на основе фосфата ванадия(III)-лития  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  с моноклинной структурой (пространственная группа  $\text{P2}_1/\text{n}$ ;  $\alpha\text{-Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  [21]) обусловлен рядом их достоинств. Для LVP возможно извлечение всех ионов лития при осуществлении анодного процесса до 4.8–5.0 В *vs.*  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [22,23]. Первому анодному процессу соответствует ступенчатое окисление всех ионов ванадия  $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{4+}$ , затем половины ионов ванадия  $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$ ; ступени относятся к диапазонам степени делитирования: 0–1/6, 1/6–1/3, 1/3–2/3 и 2/3–1 – при этом для каждой ступени характерен двухфазный механизм деинтеркаляции, проявляющийся в форме задержек потенциала при гальваностатическом заряде при 3.6, 3.7, 4.1 и 4.55 В *vs.*  $\text{Li}^+/\text{Li}$  соответственно. Обратное внедрение, следующее за полным делитированием, включает в себя однофазное внедрение лития, не имеющее полного соответствия с анодными ступенями и протекающее в диапазоне степени литирования 0–2/3 и потенциала 4.2–3.8 В, и последующие двухфазные процессы в диапазонах литирования 2/3–5/6 и 5/6–1 с обнаруживаемым соответствием с первыми ступенями делитирования. В случае ограничения степени делитирования до 2/3 при обратном внедрении лития однофазной стадии не наблю-

дается. Упомянутая очерёдность ступеней для цикла заряда-разряда может быть иллюстрирована обобщённой схемой, представленной на рис. 1. При последующем многократном повторении циклов полного заряда и разряда от цикла к циклу наблюдается сглаживание ступеней – постепенная трансформация заряженной и разряженной форм до таких состояний, переходы между которыми осуществляются полностью через ряд твёрдых растворов [6]. Обсуждаемой совокупности процессов соответствует теоретическая удельная ёмкость LVP  $197 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , вполне реализуемая практически [3, 4, 6]. Вместе с высокой литий-ионной проводимостью материала, позволяющей осуществлять электродные процессы с высокой скоростью, это определяет перспективы его применения в литий-ионных энергоаккумулирующих устройствах нового поколения.

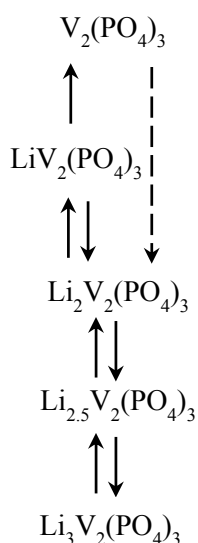


Рис. 1. Схема процессов, протекающих при заряде (направление стрелок вверх) и разряде (вниз) электродного материала на основе фосфата ванадия(III)-лития. Сплошные стрелки соответствуют двухфазным процессам, пунктирная – однофазному

Fig. 1. Scheme of the processes occurring during the charge (the arrows up) and the discharge (down) of the electrode material based on the lithium-vanadium(III)-phosphate. The solid arrows correspond to the two-phase processes, the dashed one corresponds to the single-phase process

Совместное пребывание LVP и LTO в одной литий-аккумулирующей системе

разобрано по данным литературных источников в двух аспектах.

В работе [24] комплексом методов исследовался композит  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ , полученный с применением золь-гель подхода, изначально направленного на синтез LVP, с добавкой суспензии LTO в золь на основе исходных  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\beta$ -циклодекстрина. Авторы показывают, что в конечном продукте последующей термообработки LTO наряду с углеродом покрывает частицы LVP, и, очевидно, ошибочно связывают наблюдаемое уникальное поведение в части реализации высокой ёмкости при плотностях тока до  $50 \text{ C}$  с высокой литий-ионной проводимостью LTO, приводя значение  $10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{c}^{-1}$  как порядок коэффициента диффузии лития в LTO, для подтверждения, ссылаясь на работу [25]. Авторы [25], анализируя влияние присутствия LTO в композите на основе шпинели  $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$  на поведение этого композита как материала положительного электрода, также приводят в качестве доказательства аргумента высокую литий-ионную проводимость LTO и упомянутое выше значение коэффициента диффузии, ссылаясь на действительный первоисточник [12]. В свою очередь, авторы [12] определяют значения коэффициента диффузии лития порядка  $10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{c}^{-1}$  методом нейтронной радиографии для диапазона температур  $860\text{--}900^\circ\text{C}$ , которые несопоставимо выше температур, при которых исследовалось функционирование катодных материалов. Тем не менее продемонстрированное в работе [24] электрохимическое поведение композита позволяет судить о том, что композиция с углеродом и LTO благоприятно сказывается на функционировании LVP, несмотря на то, что выделение авторами причины этого представляется ошибочным.

Поведение функциональных материалов на основе LVP и LTO в составе индивидуальных композитов рассмотрено для системы, содержащей  $1 \text{ M}$  раствор  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната и диэтилкарбоната (соотношение 1:1 без уточнения массовое

или объёмное), реализованной в традиционной двухэлектродной дисковой конструкции с балансом LVP и LTO по ёмкости 0.9:1 [26]. Авторы при исследовании системы ограничивали функционирование LVP в диапазоне степени делитирования 0–2/3. Результаты циклического заряда-разряда системы продемонстрированы для первых 30 циклов, система характеризуется приемлемым поведением. В работе [27] рассмотрено получение электродных материалов на основе LVP и LTO с применением электроформования на стадии гомогенизации системы прекурсоров, предшествующей высокотемпературной стадии, и приводятся данные испытаний ячейки на основе электрохимической системы (–) LTO | 1 М раствор  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната, диметилкарбоната и диэтилкарбоната | LVP (+). Ячейка характеризуется возможностью заряда и разряда токами до 100 С (в этом режиме реализуется удельная ёмкость LVP  $47 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ), высокой стабильностью при циклировании в режиме 5 С на протяжении 500 циклов. При этом авторы [27], так же как и [26], рассматривают функционирование LVP в диапазоне степени делитирования 0–2/3. Вместе с этим авторы [27] отмечают снижение уровня удельной ёмкости LVP в системе с LTO в сравнении с тем, который наблюдался в системе с литиевым электродом ( $75 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  и  $115 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  соответственно для режима 5 С), и заявляют, что обнаруженное явление требует дальнейших исследований.

В данной работе рассматриваются вопросы, связанные с функционированием LVP и LTO в одной литий-аккумулирующей системе как материалов соответственно положительного и отрицательного электродов. Функциональные материалы, составляющие предмет исследования, получены нами ранее [5, 6]. В качестве электролита рассмотрен 0.67 М раствор  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана с объёмным соотношением 7:3, в настоящее время применяющийся главным образом в составе первичных литиевых источников тока. Преимущество подобного электролита видится

в том, что его свойства для целевого применения в сравнении с электролитами, содержащими комплексные соли с F-лигандом, менее чувствительны к содержанию в нём влаги, а также в том, что производство данного электролита с воспроизводимыми характеристиками в России налажено. Новизна совокупности составляющих элементов позволяет судить о новизне рассматриваемой литий-аккумулирующей системы.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### *Получение активных материалов на основе LVP и LTO*

Активные материалы на основе титаната лития и фосфата ванадия(III)-лития получены термообработкой механически активированных систем исходных веществ.

Взвешивание прекурсоров осуществлялось на весах GF-600 (A&D Company Limited, Япония) в расчёте на общую массу 25.000 г. Механическая активация смесей исходных веществ осуществлялась в стальных барабанах стальными мелющими телами (шариками диаметром 6 мм; отношение их массы к массе обрабатываемой смеси 10:1) с применением ацетона в качестве дисперсионной среды посредством планетарной мельницы-активатора АГО-2 (Новиц, Россия) в течение 20 мин при частоте вращения водила 560 об/мин. Термообработка активированных систем производилась в трубчатой печи с возможностью контроля атмосферы с выдержками определённой длительности при основных температурах; нагрев осуществлялся со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , охлаждение – естественное, вместе с печью.

При получении титаната лития в качестве исходных веществ применялись карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  («ч», НеваРеактив, Россия) и оксид титана («ч», Ленреактив, Россия, модификация – рутил), взятые в стехиометрическом соотношении. Термообработка активированной системы осуществлялась при температуре  $750^\circ\text{C}$  в течение 5 ч в атмосфере воздуха.

При получении фосфата ванадия(III)-лития применялись карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , оксид ванадия(V)  $\text{V}_2\text{O}_5$  («чда», Химреактивснаб, Россия), дигидрофосфат аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  («ч», Реахим, Россия), взятые в стехиометрическом соотношении, и крахмал («чда», Химприбор-СПб, Россия). Термообработка активированной системы осуществлялась последовательными выдержками при  $350^\circ\text{C}$  в течение 4 ч и при  $800^\circ\text{C}$  в течение 8 ч в атмосфере аргона без прерывания программы нагрева и какой-либо промежуточной обработки шихты.

Идентификация продуктов, определение их свойств и состава осуществлялись методами качественного рентгенофазового анализа, химического анализа (на предмет содержания углерода в композите LVP/C), гранулометрического анализа, циклической хронопотенциометрии, циклической вольтамперометрии, импульсной хроноамперометрии [5, 6, 28].

#### *Электрохимические измерения*

Заготовка электрода представляла собой композит из активного материала (LVP/C или LTO, 80.0 мас. %), ацетиленовой сажи (10.0 мас. %) и поливинилиденфторида (ПВДФ, 10.0 мас. %), закреплённый с одной стороны алюминиевой фольгой. Подготовка осуществлялась посредством нанесения на фольгу гомогенизированной суспензии порошков в растворе ПВДФ в N-метилпирролидоне (5 мас. %) с помощью аппликатора (KTQ-200, Китай), последующей сушки при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение не менее 12 ч и проката на вальцах ВП-6 (Юмо, Россия). Предварительная гомогенизация суспензии проводилась во фторопластовых барабанах с цирконовыми ( $\text{ZrSiO}_4$ ) шариками диаметром 5 мм в планетарной мельнице-активаторе АГО-2 при частоте вращения водила 560 об/мин в течение 10 мин.

Плотность нанесения активного материала  $1.5\text{--}4.5\text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$  задавалась зазором аппликатора  $0.15\text{--}0.25\text{ мм}$  и контролировалась с применением процедур взвешивания

на аналитических весах HTR-80CE (ViBRA, Япония) и определения площади участков заготовок с помощью программы ImageJ. Управление балансом LVP и LTO в макетах аккумуляторов осуществлялось варьированием плотности нанесения активных материалов в указанном выше диапазоне.

Электрохимические измерения проводились в герметичных трёхэлектродных макетах типа «Pouch Cell» и стеклянных ячейках. Электродом сравнения во всех случаях, а также вспомогательным электродом при измерениях с материалами LVP и LTO по отдельности являлся металлический литий. В качестве электролита использовался  $0.67\text{ М}$  раствор перхлората лития  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната и 1,2-диметоксиэтана с объёмным соотношением 7:3 ( $0.67\text{ М LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ) (электролит предоставлен ОАО «Литий-элемент», г. Саратов, Россия). Сборка ячеек проводилась в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона.

Макеты типа «Pouch Cell» представляли собой запаянные пакеты из ламинированной алюминиевой фольги, каждый из которых включал электрод на основе образца LVP и электрод на основе LTO с алюминиевыми токовыводами, разделённые сепаратором на основе полипропилена (Xiamen Tob New Energy Technology Co., Ltd, Китай), литиевый электрод сравнения с медным контактом-выводом и избыток электролита.

Проведение электрохимических измерений осуществлялось в суховоздушном термостате ТС-1/80 (СПУ, Россия) с установленной температурой  $(30.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ .

Гальваностатическое циклирование ячеек с литиевым противэлектродом проводилось с использованием зарядно-разрядных модулей УЗР 0.03–10 (Бустер, Россия), СТ3008W-5V1mA (Neware, Китай). Ток задавался в соответствии с необходимой плотностью тока; нормированный ток  $1\text{ С}$  соответствует  $175\text{ мА}\cdot\text{г}^{-1}$  для LTO и  $197\text{ мА}\cdot\text{г}^{-1}$  для LVP (принималось как значение на единицу массы образца). Границы диапазона



потенциалов задавались согласно постановке эксперимента.

Гальваностатическое тестирование макетов LVP/LTO осуществлялось в разных режимах. Основная часть измерений выполнена по программе, в соответствии с которой на протяжении первых десяти циклов критерием завершения заряда являлись потенциал 1.00 В LTO vs. Li<sup>+</sup>/Li, а критерием завершения разряда – 2.50 В LTO vs. Li<sup>+</sup>/Li, при этом потенциал LVP vs. Li<sup>+</sup>/Li не являлся критерием окончания полуцикла, поскольку соотношение по ёмкости LVP/LTO гарантировало работу LVP в диапазоне потенциалов, не допускающем серьёзное усиление его деградации. На последующих циклах испытания осуществлялись в диапазоне напряжений от 1.00 до 2.80 В LVP vs. LTO.

На основе данных гальваностатического циклирования макетов аккумуляторов также определялись следующие их электрические характеристики: кулоновская эффективность (отдача по ёмкости) и отдача по энергии [29]. Расчёт кулоновской эффективности осуществлялся в соответствии с формулой

$$\mu_Q = \frac{C_p}{C_3} \cdot 100\%,$$

где  $\mu_Q$  – кулоновская эффективность, %;  $C_p$  и  $C_3$  – разрядная и зарядная ёмкости одного цикла, в одинаковых единицах измерения. Отдача по энергии рассчитывалась по формуле

$$\mu_W = \frac{W_p}{W_3} \cdot 100\% = \frac{\bar{U}_p C_p}{\bar{U}_3 C_3} \cdot 100\% = \frac{\bar{U}_p}{\bar{U}_3} \cdot \mu_Q,$$

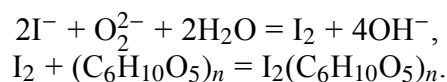
где  $\mu_W$  – отдача по энергии, %;  $W_p$  или  $W_3$  – энергия, передаваемая макету в ходе заряда или извлекаемая из него в ходе разряда, в одинаковых единицах измерения;  $\bar{U}_p$  или  $\bar{U}_3$  – средние зарядное и разрядное напряжения, В. За  $\bar{U}_p$  или  $\bar{U}_3$  принималось среднее от значений напряжения, зарегистрированных в течение соответствующего полуцикла через равные промежутки времени.

### Анализ состава электролита

Исследование порций исходного электролита и электролита, в котором осуществлялось тестирование электрода LVP в паре с литиевым электродом на наличие изменений химического состава, проводилось с помощью следующих химических и физико-химических методов анализа: качественного рентгенофлуоресцентного, качественного химического, ИК-спектроскопии и хроматографии с масс-спектрометрией.

Качественный анализ элементного состава электролита проводился на энергодисперсионном рентгеновском флуоресцентном спектрометре EDX-720 (SHIMADZU, Япония) в кювете диаметром 1.5 см и высотой 1.5 см с закреплённой плёнкой, прозрачной для рентгеновского излучения. С помощью указанного прибора возможно обнаружение элементов начиная с Na по периодической системе химических элементов.

Качественный химический анализ проводился для обнаружения пероксидных соединений и заключался в визуальной оценке колористических изменений после того, как к анализируемой порции электролита объёмом 5 мл приливались 1 мл 0.1 М водного раствора KI («чда», НеваРеактив, Россия), затем 0.5 мл водного раствора крахмала (1 мас. %). Наличие пероксидных соединений вызывает синее окрашивание жидкофазной системы за счёт образования комплекса молекулярного йода с крахмалом [30]:



Анализ методом ИК-спектроскопии проводился на приборе ФСМ-1201 (ООО «Инфраспёк», Россия) с использованием кварцевой кюветы толщиной 0.52 мм при разбавлении анализируемой порции электролита хлороформом.

Качественный анализ органической части электролита проводился на газовом хромато-масс-спектрометре Finnigan, модель Trace GC-DSQ (ThermoFinnigan, США) по двум методикам. По первой методике без

деления потока (Splitless) вся проба за 1 мин нагрева в инжекторе попадала в хроматографическую колонку; через 3 мин после инъекции образцов, растворённых в метилово-м спирте, происходило включение филамента (катода). По второй методике с делением потока (Split = 1:40) часть пробы за 1 мин нагрева попадала в хроматографическую колонку, включение филамента происходило без инъекции образцов. Подвижная фаза – гелий, чистота – 99.995%; скорость потока – 1.0 мл/мин. Применённая капиллярная колонка марки «Restek Stabilwax» (полярная фаза, сорбент – полиэтиленгликоль) имеет длину 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм; толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Суммарное время анализа составляло 38 мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Особенности электрохимического поведения системы (-)*  
 LTO | 0.67 M LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ | LVP (+)

Активные материалы на основе LVP и LTO, составляющие предмет текущего исследования, характеризуются высоким уровнем электрохимического поведения при функционировании в паре с литиевым электродом и в 0.67 M LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ в качестве электролита, отличаются высокой ёмкостью и способностью к быстрому накоплению заряда и при необходимости быстрой его отдаче в полном объёме. На рис. 2 приведены кривые гальваностатического заряда и разряда электродов на основе обсуждаемых материалов в указанных условиях.

Результаты тестирования макета аккумулятора, в котором данные материалы на основе LVP и LTO служат противоэлектродами друг другу и исходное состояние функциональной части которого может быть описано схемой

(-) Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> | 0.67 M LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ |  
 | Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (+),

представлены в форме кривых заряда и разряда на рис. 3. Отношение ёмкостей элек-

тродов LVP и LTO, рассчитанное на основе практически реализуемых этими материалами удельных характеристик в ходе первого

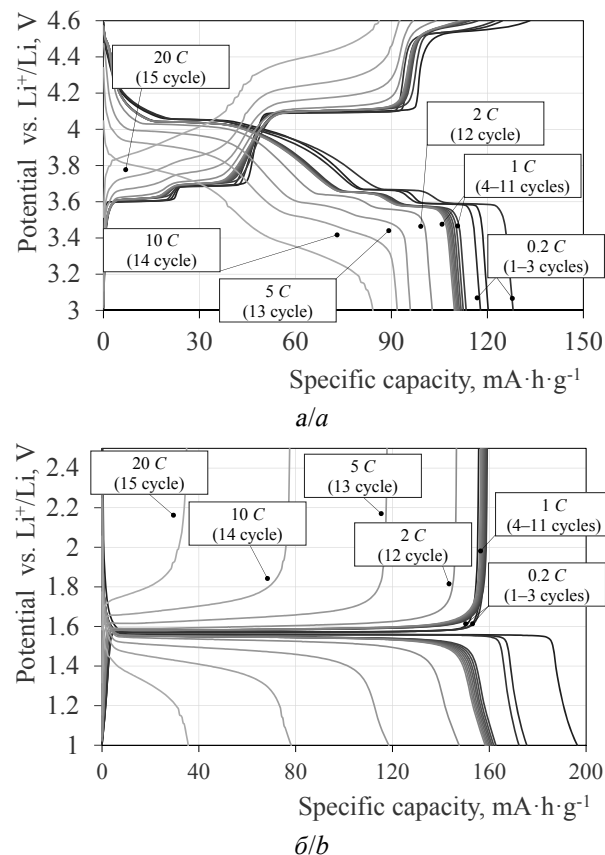


Рис. 2. Кривые гальваностатического заряда и разряда материалов LVP (а) и LTO (б) в трёхэлектродных ячейках с литиевыми вспомогательным электродом и электродом сравнения в 0.67 M LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ в качестве электролита при разных нормированных токах при температуре 30°C. 1 C для LVP соответствует удельному току 197 mA·g<sup>-1</sup>, для LTO – 175 mA·g<sup>-1</sup>

Fig. 2. Charge/discharge galvanostatic curves of LVP (a) and LTO (b) materials in three-electrode cells with lithium as counter and reference electrodes with the 0.67 M LiClO<sub>4</sub> in PC + DME as an electrolyte at different values of specific current at temperature of 30°C. 1 C corresponds to the specific current of 197 mA·g<sup>-1</sup> for LVP, and 175 mA·g<sup>-1</sup> for LTO

цикла на катодном для LVP или анодном для LTO полуциклах в режиме 0.20 C, для макета составляло 1.00 ± 0.05. Токовая нагрузка соответствовала нормированному току (0.20 ± 0.01) C для каждого составляющего его электродного материала; критерием окончания заряда являлось условие «4.60 V LVP vs. Li<sup>+</sup>/Li или 3.60 V LVP vs. LTO» для

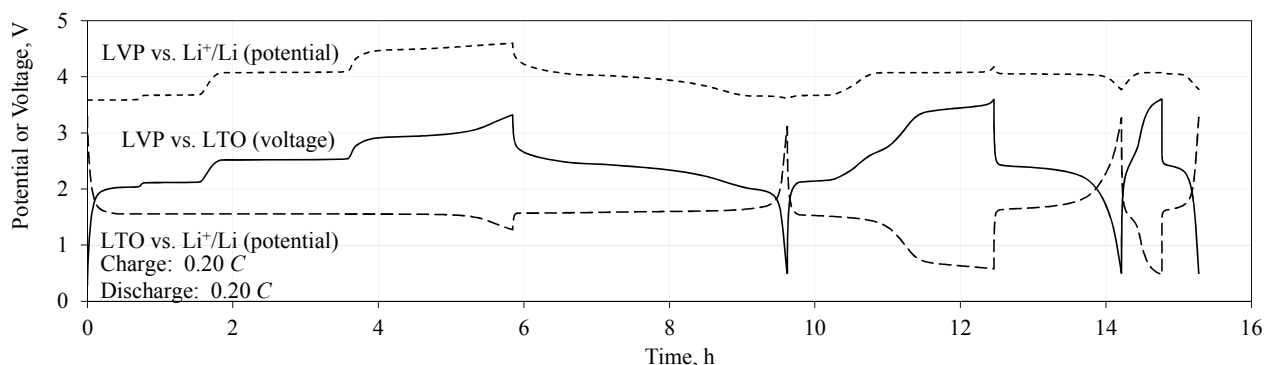


Рис. 3. Кривые гальваностатического заряда и разряда макета на основе электрохимической системы (-) LTO | 0.67 M LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ | LVP (+) с литиевым электродом сравнения. Отношение ёмкости электродов LVP: LTO составляет (1.00 ± 0.05). Режим – (0.20 ± 0.01) C при температуре 30°C

Fig. 3. Charge and discharge galvanostatic curves of the cell based on the electrochemical system of (-) LTO | 0.67 M LiClO<sub>4</sub> in PC+DME | LVP (+) with lithium reference electrode. The LVP: LTO capacity ratio is (1.00 ± 0.05). Mode – (0.20 ± 0.01) C at temperature of 30°C

разряда – «3.00 В LVP vs. Li<sup>+</sup>/Li или 0.50 В LVP vs. LTO».

Наблюдавшаяся неполнота протекания катодного процесса на LTO-электроде в ходе первого полуцикла связывается нами с несоответствием отношений LVP/LTO для зарядных и разрядных ёмкостей материалов и указывает на то, что в макете LVP находился в некотором недостатке и обеспеченная им ёмкость ограничила первую зарядную ёмкость всего макета. На следующей ступени наблюдался выход рабочего потенциала LTO vs. Li<sup>+</sup>/Li за пределы диапазона потенциалов циклирования, ранее применённого для него (выше 2.50 В; см. рис. 2, б), и неполный разряд LVP. Следовательно, на данной ступени ёмкость LTO ограничивала ёмкость макета.

Лимитирующая роль LTO сохранилась при дальнейшем циклировании: при заряде макета на втором цикле потенциал LVP не достигал наивысшего значения 4.60 В, как на первом цикле, а потенциал LTO снижался за границу 1.00 В. Далее наблюдалась полная деградация LTO, проявившаяся в изменении форм зарядной и разрядной кривых и в резком снижении ёмкости макета: длительность первого цикла составляла 9.5 ч, второго – 4.5 ч, третьего – 1 ч.

Можно выделить экспериментальные особенности, ответственные за отличие условий функционирования LTO, лимитировавшего работу макета, от условий испытаний этого материала в ячейке с литиевым противоэлектродом:

1) прерывание первого катодного процесса у материала LTO;

2) присутствие или функционирование в системе парного электрода на основе LVP.

Роль первой выделенной особенности в наблюдавшейся деградации могла быть исключена и без проведения дополнительного эксперимента ввиду имеющихся литературных сведений о механизме функционирования [16]. Для подтверждения правильности этого заключения было проведено тестирование вновь изготовленного электрода на основе LTO в ячейке с литиевым противоэлектродом и литиевым электродом сравнения с ограничением первого катодного процесса потенциалом 1.40 В LTO vs. Li<sup>+</sup>/Li. Применённое ограничение сказалось на изменении формы катодных кривых второго и следующих циклов (рис. 4) в сравнении со случаем, когда данное ограничение не применялось (рис. 2, б): катодные кривые претерпевают изгиб, точка которого соответствует значению потенциала, близкому к 1.4 В. Изгиб практически пропадает

ет при повышении плотности тока до 1 С. Наличие изгиба можно объяснить тем, что побочные процессы, обычно протекающие на катодной ступени первого цикла, из-за прерывания последней протекают на последующих циклах. В части удельной ёмкости ограничение на первом цикле сказалось на том, что удельная анодная ёмкость на втором и третьем циклах больше анодной ёмкости на первом цикле примерно на 4%. Соответственно ограничение первого катодного полуцикла на LTO-электроре не может являться значимой причиной плохой работоспособности электрохимической системы LVP/LTO с 0.67 М LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ в качестве электролита.

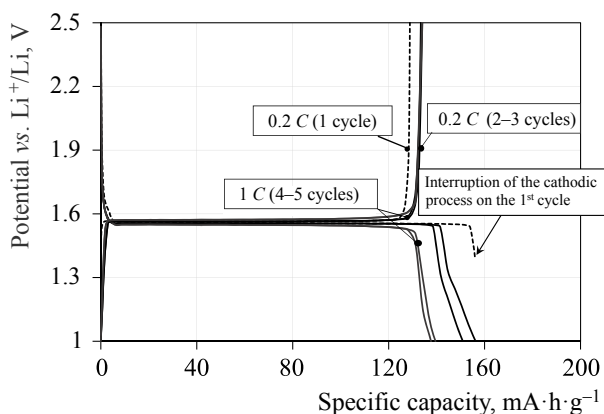


Рис. 4. Кривые гальваностатического заряда и разряда электрода на основе LTO в трёхэлектродной ячейке с литиевыми электродами и с 0.67 М LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ в качестве электролита при температуре 30°C. На первом катодном полуцикле произведено обращение направления тока при достижении потенциала 1.40 В vs. Li<sup>+</sup>/Li

Fig. 4. Charge and discharge galvanostatic curves of the electrode based on LTO in the three-electrode cell with lithium electrodes and 0.67 M LiClO<sub>4</sub> in PC + DME as electrolyte at the temperature of 30°C. The direction of the current was reversed when the potential was reached the value of 1.40 V vs. Li<sup>+</sup>/Li at the first cathodic half cycle

Следовательно, деградация LTO в макете связана с присутствием или функционированием в системе электрода на основе LVP. Для экспериментальной проверки этого суждения было осуществлено тестирование вновь изготовленного электрода на основе LTO в ячейке с литиевыми вспомо-

гательным электродом и электродом сравнения и специально подготовленной порцией электролита. Эта подготовка заключалась в сорокачасовой выдержке при потенциале 4.60 В vs. Li<sup>+</sup>/Li вновь изготовленного электрода на основе LVP в трёхэлектродной ячейке с литиевыми электродами и готовящейся порцией электролита. Поскольку важна была качественная картина, точным количественным соотношениям между активными веществами и электролитом не придавалось значения. Кривые заряда и разряда электрода на основе LTO, зарегистрированные для описанных условий, представлены на рис. 5. Обращает на себя

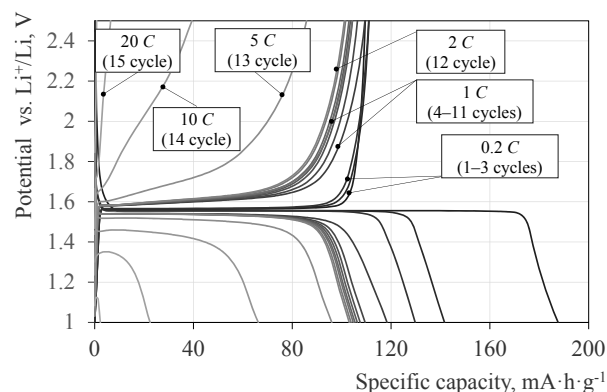


Рис. 5. Кривые гальваностатического заряда и разряда электрода на основе LTO в трёхэлектродной ячейке с литиевыми электродами при температуре 30°C в порции электролита, с применением которой предварительно осуществлялась выдержка электрода на основе LVP при потенциале 4.60 В vs. Li<sup>+</sup>/Li в трёхэлектродной ячейке с литиевыми электродами

Fig. 5. Charge and discharge galvanostatic curves of the electrode based on LTO in the three-electrode cell with lithium electrodes at the temperature of 30°C in the electrolyte portion using which the LVP-based electrode was preliminarily held at the potential of 4.60 V vs. Li<sup>+</sup>/Li in the three-electrode cell with lithium electrodes

внимание уменьшенная удельная ёмкость в сравнении со случаем применения исходного электролита (см. рис. 2, б). Вместе с этим при увеличении токовой нагрузки с 0.2 С до 1 С, 2 С, 5 С, 10 С, 20 С наблюдается снижение анодной ёмкости существеннее, чем при функционировании материала в чистом электролите. Обращает на себя внимание и то, что форма кривых сохраняет сходство с типичной для LTO, что не на-

блюдается при тестировании электрохимической системы LVP/LTO (см. рис. 3), при котором воздействие LVP является непрерывным. Следовательно, на поведение LTO оказывает влияние функционирование LVP. Очевидно, это влияние обусловлено изменением состава электролита при функционировании LVP и чувствительностью LTO к этому изменению. Для установления возможности устранения этой проблемы целесообразным представляется определение характера этого влияния.

*Изменение состава электролита при функционировании электрода на основе LVP и влияние этого изменения на поведение электрохимической системы  
(-) LTO | 0.67 M LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ |  
LVP (+)*

Изменение состава электролита при функционировании в нём электрода на основе LVP представляется возможным по двум причинам:

1) за счёт частичного растворения в электролите веществ, составляющих электрод в разных степенях заряженности;

2) за счёт химического или электрохимического окисления органических компонентов электролита как побочного процесса при заряде LVP.

Если принять во внимание то, что негативным является не само изменение состава, а нарушение работоспособности электрода на основе LTO, вызванное этим изменением, первую причину можно считать несущественной для ограничения работоспособности макета LVP/LTO: трудно представимо, что появление в электролите ванадий- или фосфорсодержащих примесей приведёт к почти полной блокировке электрохимической активности LTO. Косвенным подтверждением сформулированного может служить положительное влияние ванадия как допирующего агента на электрохимическое поведение LTO [31]. Доказательным можно считать аргумент, заключающийся в том, что элементный состав порции исходного электролита и порции, с при-

менением которой осуществлялась выдержка электрода на основе LVP при потенциале 4.60 В vs. Li<sup>+</sup>/Li в трёхэлектродной ячейке с литиевыми электродами (далее – электролит, отработанный с LVP-электродом), одинаков по меркам применённого рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1): переход ванадия и фосфора, к обнаружению которых метод чувствителен, из твёрдого материала в растворе не зарегистрирован.

Таблица 1 / Table 1

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа порций исходного электролита 0.67 M LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ и применённой при выдержке электрода на основе LVP при потенциале 4.60 В vs. Li<sup>+</sup>/Li в трёхэлектродной ячейке с литиевыми электродами

Results of X-ray fluorescence analysis of the portions of the initial 0.67 M LiClO<sub>4</sub> in PC+DME electrolyte and applied one when the LVP electrode is held at potential of 4.60 V vs. Li<sup>+</sup>/Li in the three-electrode cell with lithium electrodes

Исходный электролит		Электролит, отработанный с LVP	
Элемент	Содержание*, мол.%	Элемент	Содержание*, мол.%
Cl	98.3 ± 1.0	Cl	98.4 ± 1.0
S	0.8 ± 0.2	S	0.7 ± 0.2
Cu	0.6 ± 0.2	Cu	0.6 ± 0.2
Br	0.3 ± 0.1	Br	0.3 ± 0.1

Примечание. \* – относительное содержание элемента в совокупности только обнаруженных элементов (Cl, S, Cu, Br).

Следовательно, в качестве значимого аспекта следует принять изменение состава органической части электролита за счёт её химического или электрохимического окисления в ходе побочных процессов, протекающих на LVP-электроде. Принятый диапазон рабочих потенциалов LVP, составляющий от 3.00 В до 4.60 В, предполагает возможность окисления органических соединений вблизи верхней границы этого диапазона. Из двух органических веществ, составляющих электролит, пропиленкарбоната и 1,2-диметоксиэтана, последний представляется более чувствительным к анодному воздействию. Известно, что среди представителей глимов, 1,2-диметоксиэтан, или моноглим,

выделяется как самый неустойчивый при действии окислительных агентов [32], при хранении на воздухе склонен к образованию пероксидных соединений [30]. Пропиленкарбонат подобными свойствами не обладает, поэтому наиболее вероятно, что именно 1,2-диметоксиэтан подвергается окислению на LVP-электроде и продукты окисления деструктивно влияют на поведение LTO-электрода.

Качественный химический анализ на предмет наличия пероксидных соединений показал отсутствие пероксидов и каких-либо окислителей в порции исходного электролита и наличие окислителя в порции электролита, отработанного с LVP-электродом. Поскольку такому обнаружению пероксидов мешающее действие оказывают практически любые окислители, результаты опыта однозначно свидетельствуют об окислении электролита при заряде LVP до потенциала 4.60 В, но не устанавливают природы продукта этого окисления.

Анализ порций исходного электролита и электролита, отработанного с LVP-электродом методом ИК-спектроскопии (спектр пропускания систем с анализируемыми объектами и хлороформом представлен на рис. 6), подтверждает изменение состава органической части электролита при функционировании в нём электрода на основе LVP. На ИК-спектре электролита, отработанного с LVP, обнаруживается слабый минимум пропускания для  $855\text{ см}^{-1}$ , отсутствующий на спектре исходного электролита. Проявление нового рефлекса, лежащего в диапазоне волновых чисел  $890\text{--}830\text{ см}^{-1}$ , характерного для пероксидов  $\text{R-O-O-R}$  [33,34], на фоне снижения пропускания, соответствующего сохранённым связям, может свидетельствовать о появлении пероксидных соединений в электролите при заряде в нём LVP. Существенное различие между спектрами в поглощении для минимумов, одинаковых по волновым числам, связывается нами с различной степенью

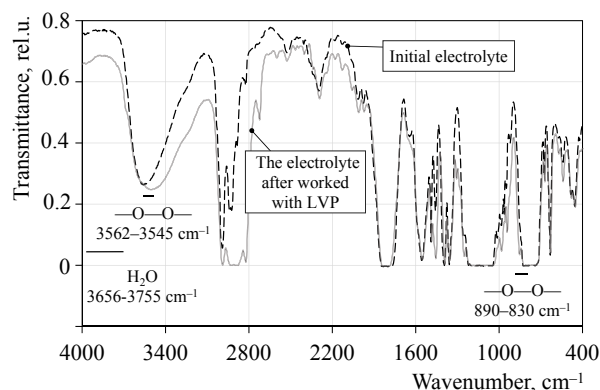


Рис. 6. ИК-спектр порции исходного электролита 0.67 М  $\text{LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ и порции электролита, с применением которой предварительно осуществлялась выдержка электрода на основе LVP при потенциале 4.60 В vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  в трёхэлектродной ячейке с литиевыми электродами

Fig. 6. IR spectrum of the initial electrolyte of 0.67 M  $\text{LiClO}_4$  in PC + DME and the electrolyte portion, using which the LVP-based electrode was preliminarily held at the potential of 4.60 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  in the three-electrode cell with lithium electrodes

разбавления исследуемого раствора хлороформом.

При привлечении более чувствительного метода, хроматографии с масс-спектрометрией, в электролите, отработанном с LVP помимо 1,2-диметоксиэтана и пропиленкарбоната, исключительно присутствующих в исходном электролите, обнаружен метилформиат с временем удерживания 1.10 мин (табл. 2). В порциях электролита, параллельно подготовленных выдержкой в них LVP-электрода при потенциале 4.60 В vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , также обнаруживались в следовых количествах и другие вещества (с временем удерживания, мин): пропаналь (1.23); пропиленгликоль (3.67); 1,2-бутиленгликоль (7.86); 4-метилгексанол-3 (8.12). При этом воспроизводимость обнаружения помимо веществ, составляющих электролит изначально, наблюдалась только для метилформиата.

Обнаружение метилформиата применённым подходом объясняется не иначе как наличием в системе на момент начала анализа пероксидных соединений, являющихся продуктом окисления 1,2-диметоксиэтана



содержащих кислородных соединений обращает на себя внимание способность титановых оксокислот и оксотитанатов к замещению своих кислородных лигандов на пероксо-группы [39] с формированием так называемых Ti-пероксо центров (Ti–O–O–) [40, 41]. Очевидно, что это замещение является вероятным и для титаната лития при его контакте с жидкой средой, в которой присутствуют пероксидные соединения. Из-за преимущественной локализации на границе твёрдого вещества с жидкостью это замещение способно влиять на поведение электродного материала.

Таким образом, деградация рассматриваемой электрохимической системы (–) LTO | 0.67 M LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ | LVP (+), вероятно, связана с потерей функциональной активности LTO за счёт накопления в жидком электролите пероксидов при окислении 1,2-диметоксиэтана как побочном процессе при заряде LVP-электрода.

В соответствии с предложенной причиной деградации рассматриваемой электрохимической системы направлениями для решения этой проблемы представляются следующие:

1) модификация электролитной части (исключение применения 1,2-диметоксиэтана в электрохимической системе LVP/LTO; введение добавок, препятствующих образованию пероксидов; исключение прямого контакта электролитов положительного и отрицательного электродов и др.);

2) модификация композитного электрода на основе LVP, в том числе добавками оксидов титана или LTO подобно [24], для частичного или полного удерживания пероксидов у положительного электрода;

3) поверхностная модификация LTO с целью уменьшения влияния пероксидов, образующихся в электролите, на функциональную активность LTO;

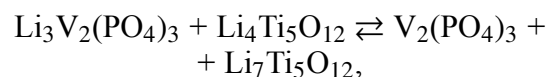
4) ограничение потенциала LVP-электрода при заряде.

Первые три направления по отдельности или в сочетании с другими предусматривают проведение объёмных по содержа-

нию и длительных исследований. Четвёртое представляется легче реализуемым: либо контролем потенциала относительно электрода сравнения, либо увеличением соотношения по ёмкостям материалов LVP/LTO, закладываемых в макет.

*Влияние баланса LVP и LTO на поведение макетов на основе электрохимической системы (–) LTO | 0.67 M LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ | LVP (+)*

Введение избытка LVP в сравнении с количеством этого вещества, соответствующим стехиометрии токообразующей реакции с LTO:



приведёт к снижению максимально возможной степени заряженности LVP-электрода, конечного потенциала этого электрода при его заряде и соответственно окислительной активности LVP-электрода в отношении органических компонентов электролита. Очевидным является и нежелательное снижение коэффициента использования LVP, и это предполагает установление компромисса между упомянутыми аспектами.

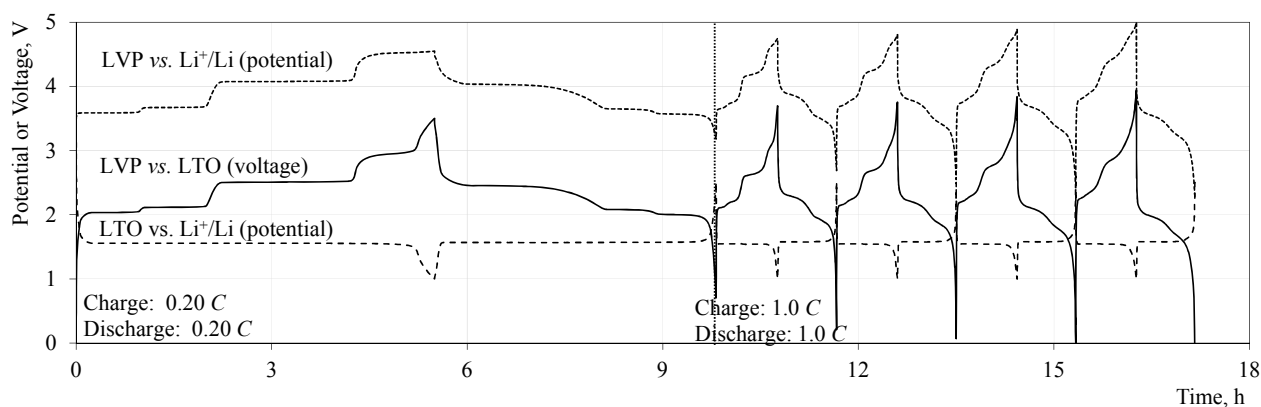
Результаты гальваностатического циклирования макетов, в которых реализована электрохимическая система (–) LTO | 0.67 M LiClO<sub>4</sub> в ПК+ДМЭ | LVP (+), с разным соотношением активных веществ, представлены на рис. 7 и 8 и в табл. 3. Приводимый баланс рассчитан на основе значений ёмкостей материалов на втором полуцикле первого цикла при нормированном токе 0.20 C.

Уже при незначительном увеличении соотношения LVP/LTO, достаточном для полного вовлечения LTO в первый катодный процесс и неполного вовлечения LVP в первый анодный процесс, заметно возрастает стабильность ёмкости макета при циклировании с критериями окончания заряда и разряда по потенциалу LTO 1.00 В и 2.50 В vs. Li<sup>+</sup>/Li соответственно (рис. 7, а в сравнении с рис. 3). Начальная удельная ём-

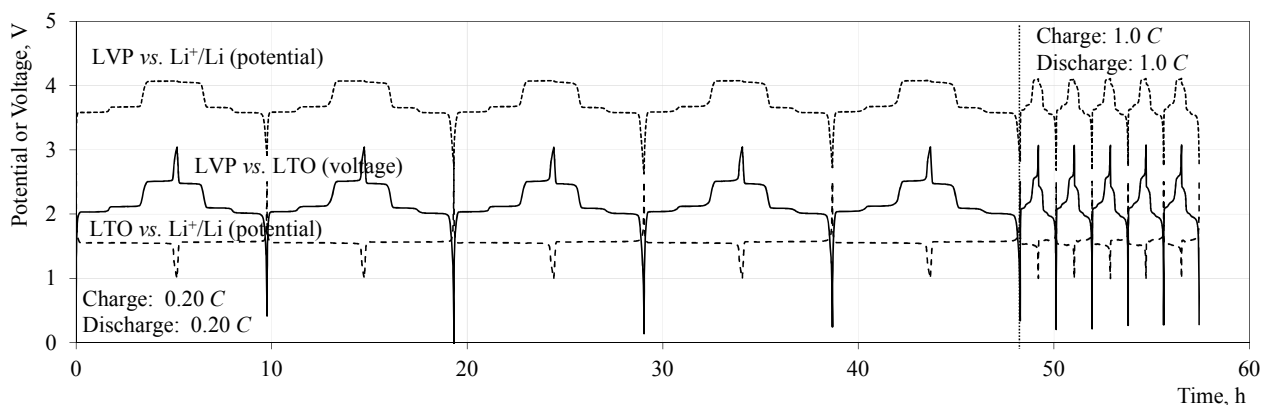


кость LTO в макетах с балансом LVP: LTO от 1.02:1 до 2.3:1, протестированных подобным образом, статистически неразличима и составляет  $150\text{--}160 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  при нормированных токах  $0.20 \text{ C}$  и  $1.0 \text{ C}$  для первых десяти циклов. Ступени на зарядных и разрядных кривых LVP vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  и LVP vs. LTO при циклировании сглаживаются для макетов с балансом LVP: LTO по ёмкости менее 1.3, для макетов с большим значением форма зарядной и разрядной кривых сохраняется на протяжении большого числа циклов (см. рис. 7, б). Соотношение LVP: LTO выше 1.3 соответствует тому, что применяемый материал на основе LVP в ходе анодных полуциклов не подвергается окислению  $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{5+}$ . При последующем цикли-

ровании в режиме, в котором критериями окончания заряда и разряда являются значения напряжения  $2.80 \text{ V}$  и  $1.00 \text{ V}$  LVP vs. LTO соответственно, для макетов с балансом LVP: LTO менее 1.3 наблюдается резкое снижение ёмкости в расчёте на единицу массы LTO, для макетов с большим соотношением LVP: LTO стабильность сначала возрастает, затем несколько снижается (см. рис. 8). Максимальная стабильность в соответствии с проведённой серией измерений наблюдается для макета с балансом LVP: LTO 1.6, этому же макету соответствует наибольшая кулоновская эффективность и отдача по энергии при нормированных токах  $1.0 \text{ C}$  и  $0.20 \text{ C}$  (табл. 3).



a/a



б/б

Рис. 7. Кривые гальваностатического заряда и разряда макетов аккумулятора при температуре  $30^\circ\text{C}$  с балансом LVP: LTO по ёмкости 1.02 (а) или 1.64 (б)

Fig. 7. Charge and discharge galvanostatic curves of the battery prototypes at temperature of  $30^\circ\text{C}$  with LVP: LTO capacity balance of 1.02 (a) or 1.64 (b)

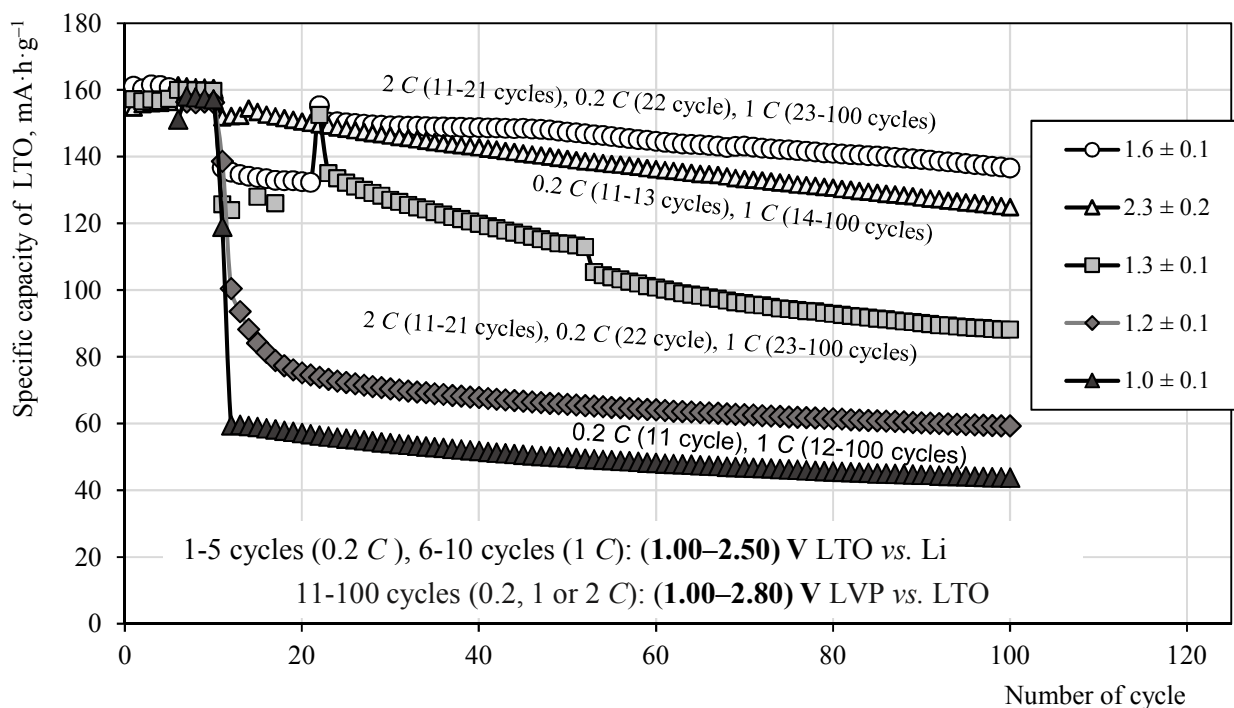


Рис. 8. Циклируемая ёмкость LTO при тестировании макетов (-) LTO | 0.67 M LiClO<sub>4</sub> in PC+DME | LVP (+) с разным балансом LVP: LTO при температуре 30°C

Fig. 8. Cyclized capacity of LTO during testing of (-) LTO | 0.67 M LiClO<sub>4</sub> in PC+DME | LVP (+) prototypes with different LVP:LTO balance at temperature of 30°C

Таблица 3 / Table 3

Электрические характеристики макетов с разным соотношением LVP: LTO для первых циклов в режимах нормированных токов 0.20 C и 1.0 C (1 C соответствует плотности тока 175 mA·ч·г<sup>-1</sup> LTO)

Electrical characteristics of prototypes with different LVP: LTO ratio for the first cycles in the specific currents modes of 0.20 C and 1.0 C (1 C corresponds to a specific current of 175 mA·h·g<sup>-1</sup> LTO)

Баланс LVP: LTO (по ёмкости)	Электрические характеристики для первых циклов в режимах $\frac{0.20 C}{1.0 C}$			
	Кулоновская эффективность, %	Среднее разрядное напряжение LVP vs. LTO, В	Среднее зарядное напряжение LVP vs. LTO, В	Отдача по энергии, %
1.02 ± 0.08	$\frac{79}{96}$	$\frac{2.25}{2.10}$	$\frac{2.44}{2.54}$	$\frac{73}{79}$
1.23 ± 0.09	$\frac{69}{94}$	$\frac{2.24}{2.15}$	$\frac{2.34}{2.43}$	$\frac{66}{83}$
1.30 ± 0.10	$\frac{87}{97}$	$\frac{2.25}{2.17}$	$\frac{2.29}{2.44}$	$\frac{85}{86}$
1.64 ± 0.12	$\frac{89}{98}$	$\frac{2.16}{2.08}$	$\frac{2.22}{2.29}$	$\frac{87}{89}$
2.29 ± 0.17	$\frac{80}{97}$	$\frac{2.11}{2.06}$	$\frac{2.15}{2.28}$	$\frac{79}{88}$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В макетах литий-ионного аккумулятора практически реализована электрохимическая система с пентатитанатом лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и фосфатом ванадия(III)-лития  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  в качестве материалов отрицательного и положительного электродов соответственно и с 0.67 М раствором  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (7:3 по объёму) в качестве электролита, выявлены особенности её функционирования, ограничивающие электрические характеристики макетов на её основе, и рассмотрен один из вариантов устранения этой проблемы.

Предложенная в работе электрохимическая система (–)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  | 0.67 М  $\text{LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ |  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (+) включает в себя материалы положительного и отрица-

тельного электродов, демонстрирующие высокие электрохимические характеристики в ячейках с литиевыми противоэлектродами. Тестирование макета с предложенной электрохимической системой с балансом активных веществ  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ :  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  1: 1 выявило её сильную деградацию на первых циклах заряда-разряда. Апостериорно показано, что эта деградация связана с потерей функциональной активности пентатитаната лития за счёт накопления в жидком электролите пероксидов при окислении 1,2-диметоксиэтана как побочном процессе при заряде электрода, содержащего  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Существенное повышение стабильности макетов при циклировании наблюдалось при закладке в них избытка  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , соответствующего исключению окисления ванадия(IV) до ванадия(V) как конечной стадии заряда этого электродного материала.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи выражают благодарность кандидату химических наук Н. А. Юрасову за проведение анализа методом хромато-масс-спектрометрии и кандидату химических наук А. А. Шкелю за регистрацию ИК-спектров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10006).*

## ACKNOWLEDGEMENTS

The article authors are grateful to Nikolay A. Yurasov for analysis by chromatography-mass spectrometry and Andrey A. Shkel' for recording IR spectra.

*This work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 15-13-10006).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кедринский И. А., Яковлев В. Г. Li-ионные аккумуляторы. Красноярск: Платина. 2002. 268 с.
2. 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 // Mater. Sci. Eng. R: Reports. 2015. Vol. 98. P. 1–71.
3. 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. P. 19–38.
4. Liu C., Massé R., Nan X., Cao G. A promising cathode for Li-ion batteries:  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  // Energy Storage Mater. 2016. Vol. 4. P. 15–58.
5. Ушаков А. В., Чуриков А. В., Иванищев А. В., Гридина Н. А., Волынский В. В., Клюев В. В. Композитные электродные материалы на основе литий-титановой шпинели: синтез, морфология и электрохимические свойства // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электро-

химических системах: материалы XIII Междунар. конф. (Алматы, Республика Казахстан, 16–19 сентября 2014.). Алматы: Казах. нац. ун-т им. аль-Фараби, 2014. С. 120–122.

6. 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 // Electrochim. Acta. 2014. Vol. 122. P. 187–196.

7. Doughty D., Roth E. P. A general discussion of Li ion battery safety // The Electrochem. Soc. Interface. 2012. Vol. 21, № 2. P. 37–44.

8. Hautier G., Jain A., Ong S. P., Kang B., Moore C., Doe R., Ceder G. Phosphates as lithium-ion battery cathodes: An evaluation based on high-throughput ab initio calculations // Chem. Mater. 2011. Vol. 23, № 15. P. 3495–3508.

9. Wilkening M., Iwaniak W., Heine J., Epp V., Kleinert A., Behrens M., Nussli G., Bensch W., Heitjans P. Microscopic Li self-diffusion parameters in the lithiated anode material  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) measured by  $^7\text{Li}$  solid state NMR // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9, № 47. P. 6199–6202.
10. Takami N., Hoshina K., Inagaki H. Lithium Diffusion in  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  Particles during Insertion and Extraction // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 158, № 6. P. A725–A730.
11. Kamata M., Esaka T., Kodama N., Fujine S., Yoneda K., Kanda K. Application of Neutron Radiography to Visualize the Motion of Lithium Ions in Lithium-Ion Conducting Materials // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol. 143, № 6. P. 1866–1870.
12. Takai S., Kamata M., Fujine S., Yoneda K., Kanda K., Esaka T. Diffusion coefficient measurement of lithium ion in sintered  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  by means of neutron radiography // *Solid State Ionics.* 1999. Vol. 123, № 1–4. P. 165–172.
13. Fehr K. T., Holzapfel M., Laumann A., Schmidbauer E. DC and AC conductivity of  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  spinel // *Solid State Ionics.* 2010. Vol. 181, № 23–24. P. 1111–1118.
14. Leonidov I. A., Leonidova O. N., Perelyaeva L. A., Samigullina R. F., Kovyazina S. A., Patrakeevev M. V. Structure, ionic conduction, and phase transformations in lithium titanate  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  // *Physics of the Solid State.* 2003. Vol. 45, № 11. P. 2183–2188.
15. Vijayakumar M., Kerisit S., Rosso K. M., Burton S. D., Sears J. A., Yang Z., Graff G. L., Liu J., Hu J. Lithium diffusion in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  at high temperatures // *J. Power Sources.* 2011. Vol. 196, № 4. P. 2211–2220.
16. Ohzuku T., Ueda A., Yamamoto N. Zero-strain insertion material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  for rechargeable lithium cells // *J. Electrochem. Soc.* 1995. Vol. 142, № 5. P. 1431–1435.
17. Wagemaker M., Simon D., Kelder E., Schoonman J., Ringpfeil C., Haake U., Lützenkirchen-Hecht D., Frahm R., Mulder F. A Kinetic Two-Phase and Equilibrium Solid Solution in Spinel  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  // *Adv. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 3169–3173.
18. Zhong Z., Ouyang C., Shi S., Lei M. *Ab initio* Studies on  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Compounds as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries // *ChemPhysChem.* 2008. Vol. 9, № 14. P. 2104–2108.
19. Jiang S., Zhao B., Chen Y., Cai R., Shao Z.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrodes operated under hurdle conditions and  $\text{SiO}_2$  incorporation effect // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 238. P. 356–365.
20. Han C., He Y. B., Liu M., Li B., Yang Q. H., Wong C. P., Kang F. A review of gassing behavior in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based lithium ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol. 5. P. 6368–6381.
21. Sato M., Ohkawa H., Yoshida K., Saito M., Uematsu K., Toda K. Enhancement of discharge capacity of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  by stabilizing the orthorhombic phase at room temperature // *Solid State Ionics.* 2000. Vol. 135. P. 137–142.
22. Huang H., Yin S. C., Kerr T., Taylor N., Nazar L. F. Nanostructured composites: A high capacity, fast rate  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  / carbon cathode for rechargeable lithium batteries // *Adv. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 1525–1528.
23. Saïdi M. Y., Barker J., Huang H., Swoyer J. L., Adamson G. Electrochemical properties of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2002. Vol. 5. P. A149–A151.
24. Wang L., Li X., Tang Z., Zhang X. Research on  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  composite cathode material for lithium ion batteries // *Electrochem. Commun.* 2012. Vol. 22. P. 73–76.
25. Yi T. F., Shu J., Zhu Y. R., Zhou A. N., Zhu R. S. Structure and electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -coated  $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$  spinel as 5 V materials // *Electrochem. Commun.* 2009. Vol. 11. P. 91–94.
26. Mao W. F., Zhang N. N., Tang Z. Y., Feng Y. Q., Ma C. X. High rate capability of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  composites prepared via a TPP-assisted carbothermal method and its application in  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\|\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 588. P. 25–29.
27. Liu C., Wang S., Zhang C., Fu H., Nan X., Yang Y., Cao G. High power high safety battery with electrospun  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode with 95% energy efficiency // *Energy Storage Mater.* 2016. Vol. 5. P. 93–102.
28. Ushakov A. V., Churikov A. V., Ivanishchev A. V., Makhov S. V., Gamayunova I. M. Cyclic Voltammetry and Potentiostatic Intermittent Titration of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Based Electrode // XXXVI Modern Electrochemical Methods (Jetřichovice, Czech Republic, May 23–27. 2016). Květen, Czech Republic, 2016. P. 268–271.
29. Багоцкий В. С., Скундин А. М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.
30. Kelly R. J. Review of safety guidelines for peroxidizable organic chemicals // *Chemical Health & Safety.* 1996. Vol. 3, № 5. P. 28–36.
31. Yang C. C., Hu H. C., Lin S. J., Chien W. C. Electrochemical performance of V-doped spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  composite anode in Li-half and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ -full cell // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 258. P. 424–433.
32. Чесноков Б. Б. Глимы // *Химическая энциклопедия*: в 5 т. Т. 1: А – Дарзана. М.: Сов. энцикл, 1988. С. 582.
33. Антоновский В. Л. Пероксидные соединения органические // *Химическая энциклопедия*: в 5 т. Т. 3: Медн – Полимерные. М.: Большая Рос. энцикл. 1992. С. 492–493.
34. Тарасевич Б. Н. ИК-спектр основных классов органических соединений. Справочные материалы // *Химическая информационная сеть. Наука. Образование. Технология.* 2012. URL:

[http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich\\_IR\\_tables\\_29-02-2012.pdf](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf) (дата обращения: 25.01.2017).

35. Denisov E. T. Peroxides as hydrogen atom acceptors: Comparison of the reactivity of peroxides and oxygen-centered radicals // *Kinet. Catal.* 1999. Vol. 40. P. 217–222.

36. Антоновский В. Л., Хурсан С. Л. Физическая химия органических пероксидов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. 391 с.

37. Ingold K. U. Peroxy Radicals // *Acc. Chem. Res.* 1969. Vol. 2. P. 1–9.

38. Carboni M., Marrani A. G., Spezia R., Brutti S. 1,2-Dimethoxyethane Degradation Thermodynamics in

Li-O<sub>2</sub> Redox Environments // *Chem. Eur. J.* 2016. Vol. 22. P. 17188–17203.

39. Лучинский Г. П. Химия титана. М.: Химия, 1971. 472 с.

40. Spanó E., Tabacchi G., Gamba A., Fois E. On the role of Ti(IV) as a Lewis acid in the chemistry of titanium zeolites: Formation, structure, reactivity, and aging of Ti-peroxo oxidizing intermediates. A first principles study // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 21651–21661.

41. Yudanov I. V., Gisdakis P., Di Valentin C., Röscher N. Activity of peroxo and hydroperoxo complexes of Ti(IV) in olefin epoxidation: A density functional model study of energetics and mechanism // *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999. № 12. P. 2135–2145.

## REFERENCES

1. Kedrinsky I. A., Yakovlev V. G. *Li-ionnyye akkumulyatory* [Li-ion batteries. Popular Science Edition]. Krasnoyarsk, Platina, 2002. 268 p. (in Russian).

2. Zhao B., Ran R., Liu M., Shao Z. A comprehensive review of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives. *Mater. Sci. Eng. R: Reports*, 2015, vol. 98, pp. 1–71.

3. Rui X., Yan Q., Skyllas-Kazacos M., Lim T. M. Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> cathode materials for lithium-ion batteries: A review. *J. Power Sources*, 2014, vol. 258, pp. 19–38.

4. Liu C., Massé R., Nan X., Cao G. A promising cathode for Li-ion batteries: Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. *Energy Storage Mater.*, 2016, vol. 4, pp. 15–58.

5. Ushakov A. V., Churikov A. V., Ivanishchev A. V., Gridina N. A., Volynskiy V. V., Klyuyev V. V. Kompozitnyye elektrodnyye materialy na osnove lityi-titanovoy shpineli: sintez, morfologiya i elektrokhimicheskiye svoystva [Composite electrode materials based on the lithium-titanium spinel: synthesis, morphology and electrochemical properties]. *Materialy XIII Mezhdunar. konf. «Fundamental'nyye problemy preobrazovaniya energii v lityevykh elektrokhimicheskikh sistemakh»* [Materials of XIII International Conf. «Fundamental problems of energy conversion in lithium electrochemical systems»] (Almaty, Republic of Kazakhstan, September 16–19, 2014). Almaty, Al-Farabi Kazakh National University, 2014, pp. 120–122 (in Russian).

6. Ivanishchev A. V., Churikov A. V., Ushakov A. V. Lithium transport processes in electrodes on the basis of Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> by constant current chronopotentiometry, cyclic voltammetry and pulse chronoamperometry. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 122, pp. 187–196.

7. Doughty D., Roth E. P. A general discussion of Li ion battery safety. *Electrochem. Soc. Interface*, 2012, vol. 21, no. 2, pp. 37–44.

8. Hautier G., Jain A., Ong S. P., Kang B., Moore C., Doe R., Ceder G. Phosphates as lithium-ion battery cathodes: An evaluation based on high-throughput ab initio calculations. *Chem. Mater.*, 2011, vol. 23, no. 15, pp. 3495–3508.

9. Wilkening M., Iwaniak W., Heine J., Epp V., Kleinert A., Behrens M., Nussli G., Bensch W., Heitjans P. Microscopic Li self-diffusion parameters in the lithiated anode material Li<sub>4+x</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (0 ≤ x ≤ 3) measured by <sup>7</sup>Li solid state NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, vol. 9, no. 47, pp. 6199–6202.

10. Takami N., Hoshina K., Inagaki H. Lithium Diffusion in Li<sub>4/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>O<sub>4</sub> Particles during Insertion and Extraction. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, no. 6, pp. A725–A730.

11. Kamata M., Esaka T., Kodama N., Fujine S., Yoneda K., Kanda K. Application of Neutron Radiography to Visualize the Motion of Lithium Ions in Lithium-Ion Conducting Materials. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, no. 6, pp. 1866–1870.

12. Takai S., Kamata M., Fujine S., Yoneda K., Kanda K., Esaka T. Diffusion coefficient measurement of lithium ion in sintered Li<sub>1.33</sub>Ti<sub>1.67</sub>O<sub>4</sub> by means of neutron radiography. *Solid State Ionics*, 1999, vol. 123, no. 1–4, pp. 165–172.

13. Fehr K. T., Holzapfel M., Laumann A., Schmidbauer E. DC and AC conductivity of Li<sub>4/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>O<sub>4</sub> spinel. *Solid State Ionics*, 2010, vol. 181, no. 23–24, pp. 1111–1118.

14. Leonidov I. A., Leonidova O. N., Perelyeva L. A., Samigullina R. F., Kovyazina S. A., Patrakeev M. V. Structure, ionic conduction, and phase transformations in lithium titanate Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. *Physics of the Solid State*, 2003, vol. 45, no. 11, pp. 2183–2188.

15. Vijayakumar M., Kerisit S., Rosso K. M., Burton S. D., Sears J. A., Yang Z., Graff G. L., Liu J., Hu J. Lithium diffusion in Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> at high temperatures. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 4, pp. 2211–2220.

16. Ohzuku T., Ueda A., Yamamoto N. Zero-strain insertion material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  for rechargeable lithium cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, no. 5, pp. 1431–1435.
17. Wagemaker M., Simon D., Kelder E., Schonman J., Ringpfeil C., Haake U., Lützenkirchen-Hecht D., Frahm R., Mulder F. A Kinetic Two-Phase and Equilibrium Solid Solution in Spinel  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *Adv. Mater.*, 2006, vol. 18, pp. 3169–3173.
18. Zhong Z., Ouyang C., Shi S., Lei M. *Ab initio* Studies on  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Compounds as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *ChemPhysChem*, 2008, vol. 9, no. 14, pp. 2104–2108.
19. Jiang S., Zhao B., Chen Y., Cai R., Shao Z.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrodes operated under hurdle conditions and  $\text{SiO}_2$  incorporation effect. *J. Power Sources*, 2013, vol. 238, pp. 356–365.
20. Han C., He Y. B., Liu M., Li B., Yang Q. H., Wong C. P., Kang F. A review of gassing behavior in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, pp. 6368–6381.
21. Sato M., Ohkawa H., Yoshida K., Saito M., Uematsu K., Toda K. Enhancement of discharge capacity of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  by stabilizing the orthorhombic phase at room temperature. *Solid State Ionics*, 2000, vol. 135, pp. 137–142.
22. Huang H., Yin S. C., Kerr T., Taylor N., Nazar L. F. Nanostructured composites: A high capacity, fast rate  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  / carbon cathode for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.*, 2002, vol. 14, pp. 1525–1528.
23. Saïdi M. Y., Barker J., Huang H., Swoyer J. L., Adamson G. Electrochemical properties of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, vol. 5, pp. A149–A151.
24. Wang L., Li X., Tang Z., Zhang X. Research on  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  composite cathode material for lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2012, vol. 22, pp. 73–76.
25. Yi T. F., Shu J., Zhu Y. R., Zhou A. N., Zhu R. S. Structure and electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -coated  $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$  spinel as 5 V materials. *Electrochem. Commun.*, 2009, vol. 11, pp. 91–94.
26. Mao W. F., Zhang N. N., Tang Z. Y., Feng Y. Q., Ma C. X. High rate capability of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  composites prepared via a TPP-assisted carbothermal method and its application in  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\|\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 588, pp. 25–29.
27. Liu C., Wang S., Zhang C., Fu H., Nan X., Yang Y., Cao G. High power high safety battery with electrospun  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode with 95% energy efficiency. *Energy Storage Mater.*, 2016, vol. 5, pp. 93–102.
28. Ushakov A. V., Churikov A. V., Ivanishchev A. V., Makhov S. V., Gamayunova I. M. Cyclic Voltammetry and Potentiostatic Intermittent Titration of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Based Electrode. *XXXVI Modern Electrochemical Methods* (Jetrichovice, Czech Republic, May 23–27, 2016). Květen, Czech Republic, 2016, pp. 268–271.
29. Bagotskiy V. S., Skundin A. M. *Khimicheskiye istochniki toka* [Chemical power sources]. Moscow, Energoizdat, 1981, 360 p. (in Russian).
30. Kelly R. J. Review of safety guidelines for peroxidizable organic chemicals. *Chemical Health & Safety*, 1996, vol. 3, no. 5, pp. 28–36.
31. Yang C. C., Hu H. C., Lin S. J., Chien W. C. Electrochemical performance of V-doped spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  composite anode in Li-half and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ -full cell. *J. Power Sources*, 2014, vol. 258, pp. 424–433.
32. Chesnokov B. B. Glimy [Glimes]. *Khimicheskaya entsiklopediya*: v 5 t. T. 1: A – Darzana [Chemical Encyclopedia: in 5 volumes. Vol. 1: A – Darzana]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya, 1988, p. 582 (in Russian).
33. Antonovskiy V. L. Peroksidnyye soyedineniya organicheskkiye [Organic peroxide compounds]. *Khimicheskaya entsiklopediya*: v 5 t. T. 3: Medn – Polimernyye [Chemical Encyclopedia: in 5 vol. Vol. 1: Copper-Polymer]. Moscow, Bol'shaya Rossiyskaya entsiklopediya, 1992, pp. 492–493 (in Russian).
34. Tarasevich B. N. IK-spektr osnovnykh klassov organicheskikh soyedineniy. Spravochnyye materialy [IR spectrum of the main classes of organic compounds. Reference materials] Available at: *Khimicheskaya informatsionnaya set'. Nauka. Obrazovaniye. Tekhnologiya*. [Chemical Information Network. The science. Education. Technology]. 2012. URL: [http://www.chem.msu.ru/teaching/tarasevich/Tarasevich\\_IR\\_tables\\_29-02-2012.pdf](http://www.chem.msu.ru/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf) (accessed: 25 January, 2017) (in Russian).
35. Denisov E. T. Peroxides as hydrogen atom acceptors: Comparison of the reactivity of peroxides and oxygen-centered radicals. *Kinet. Catal.*, 1999, vol. 40, pp. 217–222.
36. Antonovskiy V. L., Khursan S. L. *Fizicheskaya khimiya organicheskikh peroksidov* [Physical chemistry of organic peroxides]. Moscow, IKTS “Akademkniga”, 2003, 391 p. (in Russian).
37. Ingold K. U. Peroxy Radicals. *Acc. Chem. Res.*, 1969, vol. 2, pp. 1–9.
38. Carboni M., Marrani A. G., Spezia R., Brutti S. 1,2-Dimethoxyethane Degradation Thermodynamics in Li-O<sub>2</sub> Redox Environments. *Chem. Eur. J.*, 2016, vol. 22, pp. 17188–17203.
39. Luchinskiy G. P. *Khimiya titana* [Chemistry of titanium]. Moscow, Izdatel'stvo «Khimiya», 1971, 472 p. (in Russian).
40. Spanó E., Tabacchi G., Gamba A., Fois E. On the role of Ti(IV) as a lewis acid in the chemistry of titanium zeolites: Formation, structure, reactivity, and aging of ti-peroxo oxidizing intermediates. A first principles study. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, pp. 21651–21661.

41. Yudanov I. V., Gisdakis P., Di Valentin C., Rösch N. Activity of peroxy and hydroperoxy complexes of Ti(IV) in olefin epoxidation: A density functional model study of energetics and mechanism. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, no. 12, pp. 2135–2145.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Махов Семён Викторович** – аспирант, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, Саратов. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: semen\_mahov@mail.ru

**Ушаков Арсений Владимирович** – кандидат химических наук, ассистент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, Саратов. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: arsenivushakov@ya.ru

**Иванисhev Александр Викторович** – доктор химических наук, старший научный сотрудник, Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий», Центр по электрохимическому хранению энергии, Москва; профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, Саратов. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: ivanischevav@inbox.ru

**Гридина Нэлли Александровна** – научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, Саратов. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: nelly-gridina@mail.ru

**Чуриков Алексей Владимирович** – доктор химических наук, профессор.

**Гамаюнова Ирина Михайловна** – кандидат химических наук, доцент, заместитель директора по учебной работе, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, Саратов. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: gamaу-irina@yandex.ru

**Волынский Вячеслав Витальевич** – доктор технических наук, директор, «Научный центр “Автономные источники тока”», Саратов; технический директор ПАО «Завод автономных источников тока». Служебный тел.: +7 (8452) 67-03-15, e-mail: aitnc@mail.ru

**Клюев Владимир Владимирович** – кандидат химических наук, заместитель директора по науке, ООО «Научный центр “Автономные источники тока”». Служебный тел.: +7 (8452) 67-03-15, e-mail: aitnc@mail.ru

Редактор *И. Ю. Бучко*  
Обложка художников *А. З. Юзбашева, О. С. Кузнецова*  
Оригинал-макет подготовил *И. А. Каргин*  
Корректор *Е. Б. Крылова*  
Технический редактор *Т. А. Трубникова*

---

Учредители:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»  
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский университет «МЭИ»»  
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14

Некоммерческая организация Национальная ассоциация производителей источников тока «РУСБАТ»  
129626, г. Москва, Мытищинская 3-я ул., д. 16

---

Журнал «Электрохимическая энергетика» зарегистрирован Министерством Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций — свидетельство ПИ № 77-15569 от 20 мая 2003 г. Перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций, связи и охраны культурного наследия в связи с изменением состава учредителей — свидетельство ПИ № ФС77-30820 от 27 декабря 2007 г.

---

Подписано в печать 25.06.2017. Формат 60×84/8.  
Усл. печ. л. 7.17 (7.75). Тираж 250. Цена свободная. Заказ 175-Т.

---

Издательство Саратовского университета.  
410012, Саратов, Астраханская, 83.  
Типография Саратовского университета.  
410012, Саратов, Б. Казачья, 112А.



ISSN 1608-4039



9 771608 403005



17002