

УДК 544.6.018.4

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЖИДКИХ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

О. В. Ярмоленко ✉, А. В. Юдина, А. А. Игнатова

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики РАН
142432, Россия, Московская обл., Черноголовка, просп. акад. Семенова, 1*

✉ E-mail: oyarm@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 10.10.16 г.

В обзоре рассмотрены работы по исследованию жидких органических электролитных систем для литий-ионных аккумуляторов за последние 10 лет. Обзор состоит из глав, посвященных современному состоянию и перспективам развития работ по исследованию солей лития, апротонных растворителей, а также добавок к жидким электролитам, выполняющим различные функции по улучшению работы литиевого источника тока.

Ключевые слова: жидкий органический электролит, литий-ионный аккумулятор, соли лития, апротонные растворители, функциональные добавки.

THE STATE-OF-THE-ART AND PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT OF ELECTROLYTE SYSTEMS FOR LITHIUM POWER SOURCES

O. V. Yarmolenko ✉, A. V. Yudina, A. A. Ignatova

*The Institute of Problems of Chemical Physics of the RAS
1, acad. Semenov ave., Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia*

✉ E-mail: oyarm@icp.ac.ru

Received 10.10.16

In the review the works on the development of liquid organic electrolyte systems for lithium power sources in the past 10 years are considered. The review consists of chapters on the state-of-the-art and prospects of investigations on lithium salts, aprotic solvents, and additives to the liquid electrolyte, performing a variety of functions to improve the performance of the lithium power source. Bibliography – 168 references.

Key words: liquid organic electrolyte, lithium power source, lithium salt, aprotic solvents, functional additive.

DOI: 10.18500/1608-4039-2016-16-4-155-195

ВВЕДЕНИЕ

Область потенциального применения литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) достаточно широка – от портативной электроники до электромобилей. Кроме того, применение ЛИА экономически оправданно и в тех устройствах, где сейчас используются первичные источники тока.

В 1991 г. японская фирма «Сони» начала производство первых литий-ионных аккумуляторов, где анод состоял из углеродного материала, в который при заряде интеркалируются ионы лития. Такая замена металлического лития на углерод привела к значительному повышению надежности работы источника тока.

По оценкам специалистов, для расширения объема применения ЛИА требуется заметное улучшение характеристик с точки зрения повышения удельной энергии, мощности и ресурса, обеспечения

безопасности и понижения стоимости, что в значительной степени определяется разработкой электролитных систем. Эти системы должны обеспечить:

- высокую ионную проводимость и, следовательно, низкое внутреннее сопротивление аккумулятора в широком температурном интервале (желательно от -40 до $+50$ °C);

- длительную циклируемость литиевых аккумуляторов, которая определяется устойчивостью электролитов по отношению к электродным материалам в рабочем интервале потенциалов;

- относительно высокую пожаро- и взрывобезопасность;

- приемлемую цену аккумуляторов.

Электролитные системы состоят из соли электролита, органических растворителей и добавок.

В последнее десятилетие вышло несколько обзоров [1–4] и монографий [5–11], посвященных раз-

работке электролитных систем. Обзор Xu [1] содержит информацию о большинстве электрохимических систем (ЛИА, Li/S, Li/O₂ и др.) и разных типах электролитных систем (твёрдые, полимерные, гель и жидкие). В обзорах [2–3] рассмотрены работы только по литиевым солям для литий-ионных аккумуляторов, а обзор [7] посвящен работам по электролитным добавкам. В данных обзорах авторы рассматривают работы по синтезу и исследованию новых солей лития, новых растворителей и добавок к жидким электролитам для литиевых источников тока, в первую очередь для литий-ионных аккумуляторов с катодами и анодами нового поколения.

1. ЗАДАЧИ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Разработка перспективных ЛИА напрямую зависит от правильного выбора электролитных систем, природа которых может значительно варьироваться для достижения их стабильности по отношению и к аноду, и к катоду. Наиболее перспективными являются именно жидкие электролиты (наряду с гелевыми), которые в настоящее время используются в массовом производстве литий-ионных аккумуляторов. Так как обзор по геле-электролитам был опубликован не так давно [12], в данном обзоре будут рассмотрены новые и обещающие разработки систем с жидким электролитом за последние 10 лет.

Органические жидкие электролиты – это система, содержащая соль электролита, растворитель и дополнительные компоненты (или добавки), которые могут как улучшить физико-химические свойства электролитного раствора, так и повысить эффективность работы электродов.

Для разработки нового состава необходим комплексный подход, опирающийся на изучение закономерностей влияния природы всех компонентов на физико-химические свойства всей электролитной системы, такие как проводимость, вязкость, термическая стабильность и др. Кроме того, необходимо принимать во внимание химическую и электрохимическую устойчивость каждого компонента к электродным материалам. И только на последнем этапе проверять эффективность работы электролитной системы в прототипе источника тока.

2. ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЯ

Исследования в области перезаряжаемых батарей начались около 50 лет тому назад с работы Harris [13], где говорилось об электрохимическом разложении металлического лития и его растворе-

нии в пропиленкарбонате. Общеизвестно, что использование пропиленкарбоната приводит к пассивации поверхности анода при циклировании и газо-выделению. Эти проблемы сохраняются и для ЛИА. Поэтому сейчас применяются смеси растворителей, с помощью которых удаётся решить данную проблему. Как правило, это смесь этиленкарбоната (ЕС) с диметил- или диэтилкарбонатом (DMC и DEC) (табл. 1). Присутствие ЕС во всех составах электролита обязательно, так как именно за счёт его электровосстановления на аноде формируется пассивирующая электролитная плёнка. Поскольку ЕС при комнатной температуре находится в твёрдом состоянии ($T_{пл} = 39\text{ }^{\circ}\text{C}$), он может использоваться только в смеси с другими растворителями, имеющими более низкие температуры плавления.

В табл. 1 приведены характеристики органических растворителей, являющиеся в настоящее время основными компонентами электролитов для литий и литий-ионных источников тока.

Для того чтобы использовать растворитель в перезаряжаемом литиевом аккумуляторе, он должен в идеале иметь следующие свойства:

- высокую термическую, химическую и электрохимическую стабильность по отношению к аноду и катоду в рабочем интервале потенциалов;
- высокую растворяющую способность по отношению к важнейшим электролитическим солям и неэлектролитам;
- высокую проводимость в широком интервале температур, предпочтительно с высоким транспортным числом переноса по катиону лития (идеальный электролит должен иметь число переноса Li^+ равным единице для предотвращения концентрационной поляризации при разряде ячейки).

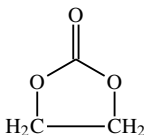
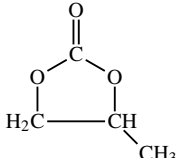
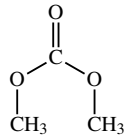
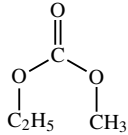
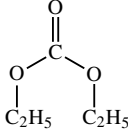

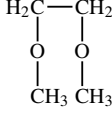
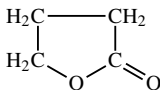
Специалисты, предпринявшие первые попытки разработать перезаряжаемые литиевые системы, столкнулись с трудностью в выборе апротонных электролитических растворов, проявляющих высокую стабильность по отношению к электрохимическому окислению и восстановлению. Первые растворители для электролита имели высокую диэлектрическую константу (ϵ) и были способны растворять большое количество соли электролита. Растворители с низкими ϵ (менее 15) вначале не рассматривали, что было обусловлено высокой степенью ионной ассоциации, которая приводила к ухудшению проводимости растворов. Однако использование растворителей с низкими диэлектрическими константами, как показал Plichta с соавт. [14], приводит к сильному повышению проводимости.

Выбор растворителя и со-растворителей для использования в коммерческих перезаряжаемых ЛИА

Таблица 1 / Table 1

Растворители, используемые в органических электролитах [15]

Solvents used in organic electrolytes [15]

Растворитель	Структура растворителя	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Диэлектрическая константа (25°С)	Вязкость, 10 ⁻³ Па·с
Этиленкарбонат, EC		39	248	95.3	1.9
Пропиленкарбонат, PC		-70	240	65.1	2.53
Диметилкарбонат, DMC		4	90	3.1	0.59
Метилэтилкарбонат, MEC		-55	109	2.9	0.65
Диэтилкарбонат, DEC		-43	126	2.8	0.75
1,3-Диоксолан, DOL		-95	75	7.1	0.59
1,2-Диметоксиэтан, DME		-58	84	7.2	0.45
γ-Бутиролактон, GBL		-43.5	204	39.0	1.75

в настоящее время сфокусирован вокруг EC в сочетании с алкилкарбонатами и добавками со-растворителей с низкой вязкостью для повышения проводимости (см. табл. 1, [15]). Следует отметить, что проводимость и интервал рабочих температур электролитов увеличиваются при использовании *n*-компонентных смесей растворителей по мере числа компонентов.

Проводимость электролитов на основе бинарных растворителей выше, чем у электролитов на ос-

нове только одного компонента. Так, фирмой «Мерк КгаА» (Германия) [15] было проведено исследование проводимости 1 М раствора LiPF₆ в различных бинарных растворителях на основе EC, PC, DMC, MEC, DEC и др.

Электролит на основе EC-PC (1 : 1) имел наименьшую проводимость во всем ряду температур, так как оба растворителя имеют высокую вязкость, и в области отрицательных температур проводимость понижается вследствие загущения бинарного раство-

рителя. В бинарных растворах на основе одного вязкого компонента с высокой диэлектрической константой (ЕС) и второго, так называемого «разбавителя», проводимость в области отрицательных температур выше по сравнению с электролитом на основе ЕС. Лучшей проводимостью обладает электролит на основе ЕС-DMC (1 : 1).

Фирма «Мерк КгаА» [15] также разработала и изучила электролиты на основе 1 М раствора LiPF_6 в тройных и четвертных (рис. 1) смесях органических растворителей, где МА – метилацетат, ЕА – этилацетат, MF – метилформиат, ЕВ – этилбензол.

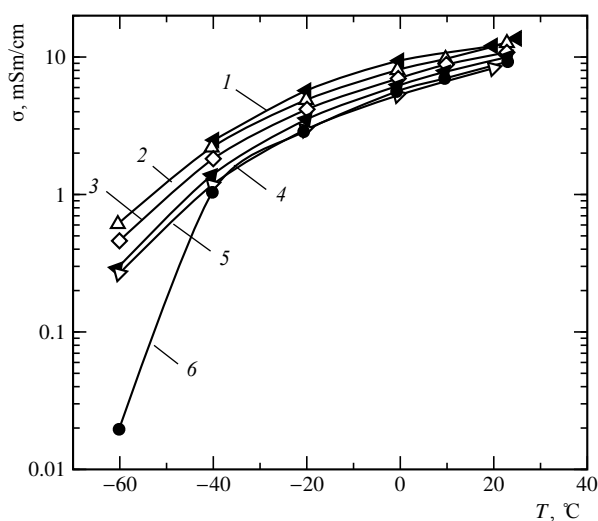


Рис. 1. Проводимость 1М LiPF_6 в смесях четырёх растворителей: 1 – ЕС:DEC:DMC:MF (1:1:1:1); 2 – ЕС:DEC:DMC:МА (1:1:1:1); 3 – ЕС:DEC:DMC:ЕА (1:1:1:1); 4 – ЕС:DEC:DMC:GBL (1:1:1:1); 5 – ЕС:DEC:DMC:ЕВ (1:1:1:1); 6 – ЕС:DEC:DMC (1:1:1) – для сравнения [15]

Fig. 1. Conductivity of 1M LiPF_6 in mixtures of four Solvents: 1 – ЕС:DEC:DMC:MF (1:1:1:1); 2 – ЕС:DEC:DMC:МА (1:1:1:1); 3 – ЕС:DEC:DMC:ЕА (1:1:1:1); 4 – ЕС:DEC:DMC:GBL (1:1:1:1); 5 – ЕС:DEC:DMC:ЕВ (1:1:1:1); 6 – ЕС:DEC:DMC (1:1:1) – for comparison [15]

Методом подбора оптимальной смеси растворителей можно значительно увеличить проводимость электролита, особенно в области отрицательных температур. Это наглядно продемонстрировано на рис. 1, где для сравнения с 4-компонентными растворителями дана температурная зависимость для 3-компонентной смеси ЕС:DEC:DMC (1 : 1 : 1). При -60°C проводимость улучшается на порядок при вводе четвертого растворителя.

Одним из методов изучения интервала рабочих температур электролита является метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рис. 2 приведены ДСК-диаграммы электролитов состава: 1М LiBF_4 в 1) GBL; 2) ЕС/DMC (1 : 1); 3) ЕС/DMC/MP (1 : 1 : 1); 4) ЕС/DMC/EMC/MP (1 : 1 : 2 : 1); 5) ЕС/DMC/EMC (1 : 1 : 3)

(1 : 1 : 2 : 1); 5) ЕС/DMC/EMC (1 : 1 : 3) [16], где MP – метилпропионат.

Из рис. 2 видно, что из исследованных составов лучшим является состав 1М LiPF_6 в ЕС/DMC/EMC (1 : 1 : 3), на ДСК-диаграмме которого отсутствуют пики фазового перехода 1-го рода. Это идеальный случай для жидкого электролита, но нельзя считать, что в области фазовых переходов 1-го рода жидкий электролит будет непроводящим. Это относится к электролиту на основе только одного растворителя, например, 1М LiBF_4 в гамма-бутиролактоне [17, 18]. На рис. 2 видно, что при -49°C GBL замерзает и электролит на его основе становится непроводящим [17].

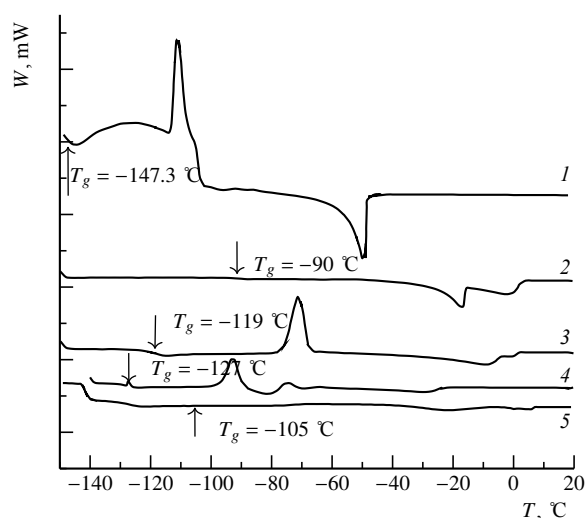


Рис. 2. ДСК-диаграммы электролитов состава – 1М LiBF_4 : 1 – GBL; 2 – ЕС/DMC (1:1); 3 – ЕС/DMC/MP (1:1:1); 4 – ЕС/DMC/EMC/MP (1:1:2:1); 5 – ЕС/DMC/EMC (1:1:3) [16]

Fig. 2. DSC diagrams of electrolytes of composition – 1M LiBF_4 : в 1 – GBL; 2 – ЕС/DMC (1:1); 3 – ЕС/DMC/MP (1:1:1); 4 – ЕС/DMC/EMC/MP (1:1:2:1); 5 – ЕС/DMC/EMC (1:1:3) [16]

В многокомпонентных системах в области фазового перехода 1-го рода одного из растворителей система остается жидкой за счёт других растворителей, поэтому проводимость в $(n + 1)$ -компонентных смесях растворителей выше, чем в n -компонентных (см. рис. 1).

Одной из важнейших характеристик электролитной системы, которую мы можем определить из ДСК-диаграммы, – является температура стеклования (T_g) многокомпонентной электролитной системы. При T_g электролит становится непроводящим. Из стеклообразного состояния система выходит не сразу. Только при температуре $T_0 = T_g + 50^\circ\text{C}$ она становится полностью подвижной. Именно эту температуру принято считать нижней границей рабочих температур электролита. Так, из рис. 2 видно, что для системы 1М LiBF_4 в ЕС/DMC (1 : 1) $T_0 = -40^\circ\text{C}$,

для 1 М LiBF₄ в ЕС/DMC/MP (1 : 1 : 1) $T_0 = -69^\circ\text{C}$, для 1 М LiBF₄ в ЕС/DMC/EMC/MP (1 : 1 : 2 : 1) $T_0 = -77^\circ\text{C}$, для 1 М LiPF₆ в ЕС/DMC/EMC (1 : 1 : 3) $T_0 = -55^\circ\text{C}$.

Верхняя граница области рабочих температур жидких электролитов определена пределом в 50°C . При нагревании не только увеличивается давление насыщенных паров низкокипящих апротонных растворителей (см. табл. 1), начинается разложение соли электролита (особенно LiPF₆), а также возрастает опасность протекания побочных реакций с выделением газообразных продуктов на границе электрод/электролит. Поэтому определение верхней границы рабочей температуры самого электролита не всегда может совпадать с диапазоном рабочих температур конкретной электрохимической системы катод/электрод/анод.

На карбонатных растворителях прогресс в области разработки растворителей для ЛИА не остановился. Наоборот, электролиты на основе данных растворителей имеют низкую электрохимическую стабильность, что препятствует их использованию с высоковольтными катодными материалами.

Высокое напряжение (~ 5 В) – один из важнейших факторов, приводящих к высокой плотности энергии для ЛИА [19–20]. Максимально допустимое напряжение ячейки в основном ограничено окном электрохимической устойчивости органического растворителя в электролитной системе. Стандартные коммерческие электролиты, такие как 1 М LiPF₆ в ЕС/DMC (1 : 1), разлагаются при напряжении аккумулятора выше 4.5 В (относительно Li⁺/Li), что может приводить к разрушению ЛИА. Таким образом, исследование электролитов с широким электрохимическим окном стабильности (≥ 5 В), особенно растворителей, подходящих для работы с высоковольтными (≥ 5 В) катодными материалами, такими как LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, LiCoPO₄ и т. д., очень актуально на сегодняшний день.

В качестве растворителей, перспективных для работы с высоковольтными катодами, в настоящее время рассматриваются серосодержащие соединения, такие как сульфолан и его производные.

Сульфоны – это растворители, устойчивые к Li аноду и используемые уже давно в источниках тока. Электролиты на основе сульфонов обладают высокой окислительной стабильностью свыше 5 В относительно Li⁺/Li [21].

В работе [22] показано, что ячейки с электролитами на основе сульфолана обладают хорошей циклируемостью с высоковольтным катодом LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄. Смесь TMS (табл. 2) с эфирами сернистой кислоты также используется в

качестве жидких электролитных систем с литий бис(оксалато)боратом (LiBOB) для уменьшения температуры вспышки растворителей [23]. Диметилсульфит (см. табл. 2) обычно используется в качестве добавки для LiBOB в карбонатных растворителях вследствие своей низкой вязкости, а также он может уменьшить разложение аниона BOB⁻ и изменить «solid electrolyte interphase» (SEI) на поверхности углеродного анода марки MCMB [24]. В работах [25–27] показано, что сульфоновые растворители и их добавки улучшают стабильность работы ЛИА, но все еще существуют некоторые ограничения для их широкого использования, обусловленные высокой вязкостью электролитов на основе сульфононов (10.8 мПа·с при 30°C для TMS) [28, 29].

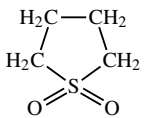
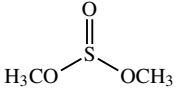
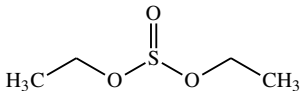
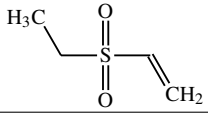
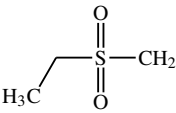
Abouimrane с соавт. [22] исследовали производные сульфона в качестве растворителя электролита для ЛИА с высоковольтными катодными материалами LiMn₂O₄ и LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ и анодным материалом L₇4Ti₅O₁₂. Ячейка L₇4Ti₅O₁₂/LiMn₂O₄ с электролитом на основе соли бис(трифторметансульфонил)имида лития LiN(SO₂CF₃)₂ в метилэтилсульфоне или тетраметилсульфоне показала удельную ёмкость 80 мА·ч/г, стабильную до 100 циклов заряда-разряда. В ячейке с LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ и электролитом 1 М LiPF₆ в TMS ёмкость достигала 110 мА·ч/г при скорости C/12. При смешении TMS с MEC ячейка L₇4Ti₅O₁₂/LiMn₂O₄ дала начальную ёмкость, равную 80 мА·ч/г, и хорошую циклируемость до 1000 циклов заряда-разряда при скорости 2C. Таким образом, эти электролиты могут применяться для аккумуляторов с высокой плотностью энергии, используемых в гибридных электромобилях, которые требуют длительного циклирования.

Наряду с экспериментальными проводятся и теоретические работы по поиску серосодержащих растворителей для ЛИА. Следует отметить работу Wu с соавт. [30], в которой были проведены квантово-химические расчёты НОМО-энергий сульфоновых растворителей. По результатам этого теоретического расчёта был отобран ряд растворителей, с которыми в дальнейшем и проводились электрохимические эксперименты. В качестве растворителей были использованы TMS, DMS, DES (см. табл. 2) в следующем соотношении TMS/DMS (1 : 1, об.) и TMS/DES (1 : 1, об.), в качестве солей использовали LiBOB, LiTFSI и LiPF₆. Все эти электролиты обладали высокой проводимостью > 3 мСм·см⁻¹ при комнатной температуре и окном электрохимической стабильности > 5.4 В. На рис. 3 приведены аррениусовские зависимости проводимости в исследуемых системах в диапазоне температур от -20 до $+60^\circ\text{C}$.

Таблица 2 / Table 2

Серосодержащие растворители для высоковольтных катодов [30]

Sulfur-containing solvents for high-voltage cathodes [30]

Растворитель	Структура растворителя	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Диэлектрическая константа (25 °C)	Вязкость, 10 ⁻³ Па·с
Сульфолан (тетраметилен сульфон), TMS		26	285	10.34	44
Диметилсульфит, DMS		-141	126	0.87	22.5
Диэтилсульфит, DES		-112	159	0.83	15.6
Этилвинил сульфон, EVS		< -50	237	-	-
Этилметил сульфон, EMS		34	184	-	-

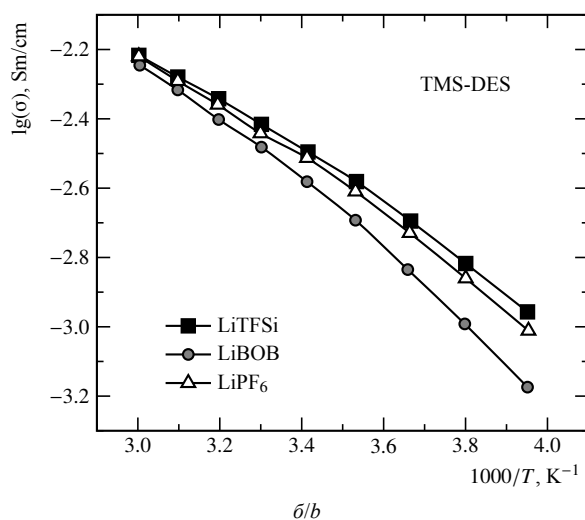
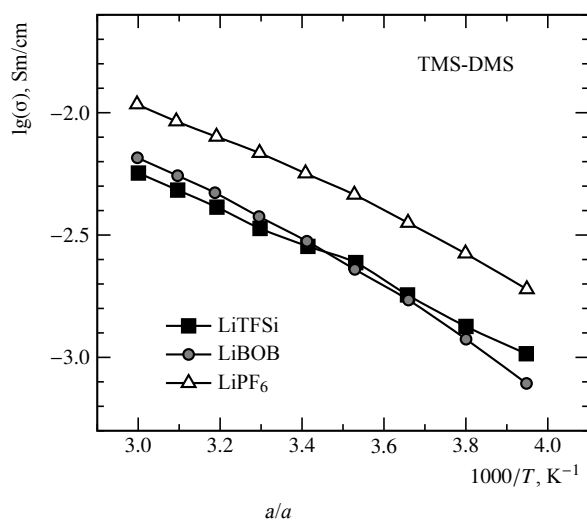


Рис. 3. Аррениусовские зависимости проводимости для трёх литиевых солей в смеси растворителей: *a* – TMS/DMS (1:1, об.); *б* – TMS/DES (1:1, об.) [30]

Fig. 3. Arrhenius conductivity curves for three lithium salts in a mixture of solvents: *a* – TMS/DMS (1:1, vol.); *b* – TMS/DES (1:1, vol.) [30]

Из рис. 3 видно, что ионная проводимость электролита смеси TMS/DMS выше, чем для TMS/DES. В смеси TMS/DMS максимальная проводимость достигалась при концентрации солей 0.8 М для LiBOB и 1 М для LiTFSi и LiPF₆. Кроме того, методом ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием установле-

но, что катионы лития сильно взаимодействуют с основными функциональными сульфоновыми группами и атомами кислорода алкоксигрупп. Это взаимодействие способствует как увеличению ионной проводимости, так и повышению электрохимической устойчивости электролитов на основе этих раствори-

телей. Таким образом, на основе этих растворителей может быть создано новое поколение высоковольтных органических электролитных систем для ЛИА.

Рассмотрим другой класс растворителей, которые предлагаются как кандидаты для электролитов ЛИА, а именно фторсодержащие соединения.

Монофторированные растворители оказывают сильное влияние на различные свойства электролита. В работе Nanbu с соавт. [31] был исследован фторметилметилкарбонат FDMC (рис. 4), представляющий собой монофторированный диметилкарбонат (см. табл. 1) в качестве растворителя для электролита ЛИА.

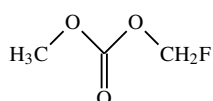


Рис. 4. Структура фторметилметилкарбоната, FDMC [31]

Fig. 4. Structure of fluoromethyl methyl carbonate, FDMC [31]

Проводимость растворов LiPF_6 в FDMC выше, чем у аналога DMC при низких концентрациях соли лития, но ниже, чем при высоких концентрациях. Анодная стабильность FDMC выше, чем у DMC. Процессы деинтеркаляции и интеркаляции ионов лития в LiCoO_2 -катод более стабильны в 1 M LiPF_6 в EC/FDMC (1 : 1), чем в аналогичном растворе EC/DMC. Кроме того, использование FDMC в качестве соразтворителя улучшает заряд/разрядные характеристики ЛИА. Исходя из этого авторы считают FDMC перспективным для использования в электролитах ЛИА нового поколения.

Fears с соавт. [32] синтезировали высокочистые метилперфторкарбоксилаты (> 99.5%) в качестве фторсодержащих растворителей для электролитов ЛИА. Наиболее проводящий электролит 0.1 M LiTFSI в диметилперфторглутарате PF_5M_2 (рис. 5) с ионной проводимостью $1.87 \cdot 10^{-2}$ мСм·см⁻¹ был исследован в кремниевых тонкопленочных полупроводниках.

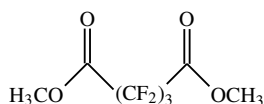
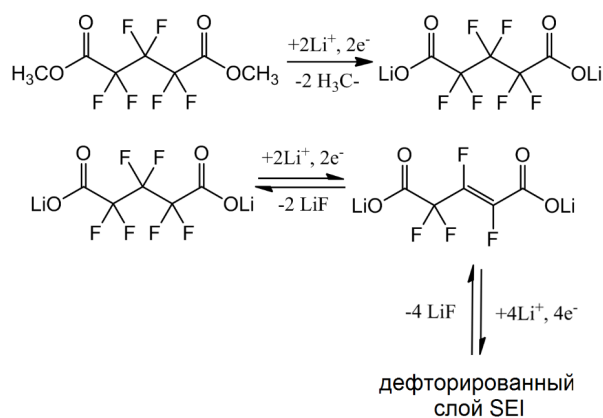


Рис. 5. Структура диметилперфторглутарата, PF_5M_2 [32]

Fig. 5. Structure of dimethylperfluoroglutarate, PF_5M_2 [32]

SEI, образованный электролитом на основе PF_5M_2 , состоял из органических и неорганических фрагментов в сопоставимых концентрациях, подобных тем, что образуются в EC/DMC-электролитах, содержащих соли LiPF_6 и LiTFSI . Тем не менее SEI, образованный электролитом на основе перфторглутарата PF_5M_2 , претерпевает обратимое электрохими-

ческое дефторирование, что способствует увеличению обратимой ёмкости.



Далекое от идеала, эти растворители все же дают возможность дальнейших предсказаний структуры подходящих фторированных молекул для использования в электролитах ЛИА.

Фторсодержащие растворители, как известно, негорючи и являются термически и электрохимически более стабильными, чем обычные карбонатные растворители (табл. 1). Nagasubramanian и Orendorff [33] испытали два гидрофторэфира (HFE): ТММР (рис. 6, а) и ТРТР (рис. 6, б) в специальных титановых ячейках для термического исследования, находящихся в аргоновом боксе. Тепловой разгон электролитов измеряли с помощью метода калориметрии на приборе Accelerating Rate Calorimeter при ступенчатом нагревании на 5 °С с последующей выдержкой при данной температуре в диапазоне от 25 до 400 °С.

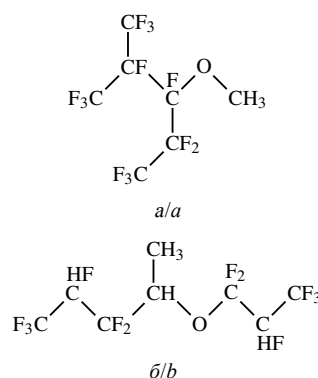


Рис. 6. Структуры 2-трифторметил-триметоксиперфторпентана, ТММР (а); 2-трифтор-2-фтор-3-дифторпропокси-3-дифтор-4-фтор-5-трифторпентана, ТРТР (б) [33]

Fig. 6. The structures of 2-trifluoromethyl-trimethoxyperfluoropentane, TMMP (a); 2-trifluoro-2-fluoro-3-difluoropropoxy-3-difluoro-4-fluoro-5-trifluoropentane, TRTP (b) [33]

В ходе измерения теплового разгона электролиты 1 M бис(перфторэтансульфонил)имид лития

LiBETI (или бис(трифторметансульфонил)имид лития LiTFSI, или LiPF₆) в EC:DEC:TPTR не воспламеняются. Схожее поведение наблюдалось для 1 М LiBETI в EC:DEC:TMMP. Кроме этого, HFE электролиты образовывали на 50 % меньше газа по сравнению с электролитом состава 1.2 М LiPF₆ в EC:MEC. Хотя в случаях с HFE генерируется меньше газа, начало генерации газа, по-видимому, зависит от вида соли. Для HFE, содержащих соли LiBETI и LiTFSI, начало отодвинуто на 80 °С; для LiPF₆ начало сопоставимо с 1.2 М LiPF₆ в EC:MEC. Точка воспламенения электролитов не наблюдалась только тогда, когда количество добавки составляло более 70 % по объему, т. е. TMMP и TPTR становились основным растворителем. Это связано с тем, что эти фторсодержащие растворители сами не захватывают радикалы и не обугливаются. Их функция образования невоспламеняющегося электролита заключается в растворении другого очень летучего и огнеопасного соразтворителя. Полученная ионная проводимость HFE электролитов была ниже (в 4–5 раз), чем ионная проводимость 1.2 М LiPF₆ в EC:MEC, а электрохимическое поведение сопоставимо. Таким образом, авторы [33] считают, что результаты, полученные в данной работе, являются первым шагом на пути получения термически стабильных электролитов для крупногабаритных ЛИА для электротранспорта.

3. ВЫБОР СОЛИ ЭЛЕКТРОЛИТА

Хотя выбор растворителя остается актуальной задачей, существует также необходимость обратить внимание на выбор соли электролита [2, 3].

В табл. 3 приведены структуры солей лития, которые могут быть использованы в электролитах для литиевых источников тока.

Выбор солей электролитов в первую очередь основывается на их физико-химических свойствах – растворимость, степень электролитической диссоциации, ионная подвижность, числа переноса.

Но на втором этапе отбора уделяют внимание термической и электрохимической стабильности, токсичности и цене. Именно эти характеристики вызывают основные проблемы при использовании солей электролитов.

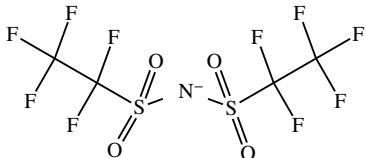
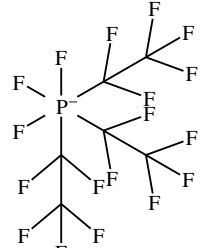
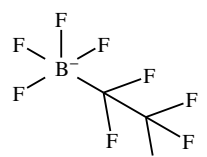
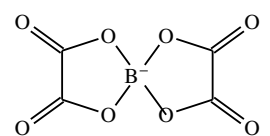
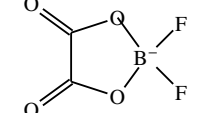
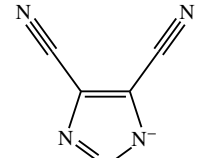
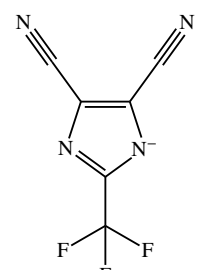
В начале становления коммерческих жидких органических электролитов для ЛИА в качестве солей электролитов рассматривались LiClO₄ и LiBF₄.

LiClO₄ представляет собой соль сильной кислоты и имеет высокую растворимость, хорошую ионную проводимость в неводных растворителях и высокую анодную стойкость. Высокая степень окисления хлора (VII) делает перхлорат сильным окислителем, который легко реагирует с органическими соединениями при более высокой температуре,

Таблица 3 / Table 3

Соли, используемые в электролитах для литиевых источников тока
Salts used in electrolytes for lithium power sources

Название	Формула	Структура аниона соли
Перхлорат лития	LiClO ₄	
Тetraфторборат лития	LiBF ₄	
Гексафторфосфат лития	LiPF ₆	
Трифторметансульфонат лития (трифлат лития), LiTf	LiSO ₃ CF ₃	
Бис(трифторметансульфонил)имид лития, LiTFSI	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	

Название	Формула	Структура аниона соли
Бис(перфтор-этансульфонил)имид лития, LiBETI	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$	
Три(перфторэтил)трифторфосфат лития, LiFAP	$\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3]$	
Перфторэтилтрифторборат лития, LiFAB	$\text{Li}[\text{BF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2)]$	
Биоксалатоборат лития, LiBOB	$\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	
Дифтор(оксалато)борат лития, LiDFOB	$\text{Li}[\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$	
4,5-Дициано-1,2,3-триазол лития, LiDCTA	$\text{Li}[\text{C}_2\text{N}_3(\text{CN})_2]$	
2-Трифтор-4,5-ди-цианоимдазолид лития, LiTDI	$\text{Li}[\text{C}_2\text{N}_3(\text{CN})_2\text{F}_3]$	

и он может взрываться в вышеупомянутых средах [34]. По этой причине эта соль не может быть использована в практических аккумуляторах из-за своей опасности [35]. Однако LiClO_4 является одним из лучших кандидатов, используемых в различных лабораториях для тестирования электролитов вследствие его низкой стоимости, простоты в обра-

нии и его большей устойчивости по сравнению с фторированными солями. LiClO_4 в настоящее время активно применяется в полимерных электролитах. Проводимость полимерных электролитов на основе LiClO_4 в основном зависит от температуры и концентрации соли, предполагая, что проводимость осуществляется не только ионами Li^+ и ClO_4^- , но

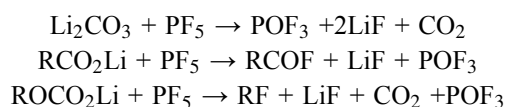
также ионными кластерами [36] типа $\text{Li}(\text{ClO}_4)_2^-$ и $\text{Li}_2(\text{ClO}_4)^+$. Этот факт подтверждается методом ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием и квантово-химическими расчётами в работе [37].

Несмотря на хорошую проводимость и стабильность солей LiClO_4 и LiBF_4 , в коммерческих составах их вытеснила соль LiPF_6 . Она не является взрывоопасной в органических растворителях, как LiClO_4 , и проводимость электролитов на ее основе не снижается при $T < -20^\circ\text{C}$, как в случае LiBF_4 .

Соль LiBF_4 обладает меньшим размером аниона (0.227 нм), чем у LiPF_6 (0.255 нм), и ионная проводимость у нее выше [38]. LiBF_4 в основном рассматривают для ЛИА, работающих при повышенных температурах, а LiPF_6 – для электролитов с рабочей температурой до -40°C . LiBF_4 , так же как и LiPF_6 , сильно подвержена гидролизу [39] с конечным продуктом HF , которая взаимодействует с элементом переходного металла, присутствующим в катодной, а также катионом Li^+ с образованием нерастворимого соединения LiF .

Хотя соль LiPF_6 и является самой распространенной в коммерческих составах электролитов, она не лишена недостатков. Соль LiPF_6 подвергается термическому разложению в твердом состоянии при температуре около 30°C , а в растворах разложение начинается около 130°C . Поэтому для приготовления электролитов особенно важна чистота как самой соли LiPF_6 , так и используемых растворителей. Влияние воды в этом случае чрезвычайно опасно. Но и другие загрязняющие добавки (например, спирты) сильно влияют на качество электролита. Реакция протонных примесей с LiPF_6 приводит к образованию HF , которая в дальнейшем реагирует с активными катодными материалами (литированными оксидами металлов) и разрушает пассивирующие плёнки на катодной и анодной.

Термическая стабильность электролитов на основе LiPF_6 [40] приписана двум факторам: высокой константе равновесия реакции разложения соли $\text{LiPF}_6 \leftrightarrow \text{PF}_5 \uparrow + \text{LiF} \downarrow$ и высокой реакционной способности газа PF_5 к органическим растворителям. Кроме того, PF_5 может ухудшать стабильность поверхностной плёнки SEI на углеродной поверхности посредством ряда реакций с большинством компонентов SEI, таких как Li_2CO_3 , RCO_2Li , и ROCO_2Li , даже в отсутствие H_2O и других кислых примесей, например [40]:



В результате этих реакций количество LiF в SEI увеличивается, и давление в аккумуляторе повышается из-за большого содержания газообразных продуктов. Поэтому для стабилизации электролитов на основе LiPF_6 необходимо решать обе вышеупомянутые проблемы. Для решения первой проблемы добавляют 0.05 мас. % LiF , что подавляет реакцию газовой выделению избытком LiF , путём сдвига химического равновесия реакции. Решение второй проблемы сосредоточено на ослаблении реакционной способности и кислотности PF_5 путём добавления малого количества основания Льюиса. Исходя из электрондефицитного свойства PF_5 , соединения, богатые электронами, должны быть эффективны для этой цели. Идеально такими соединениями должны быть слабые или умеренно слабые основания Льюиса так, чтобы их присутствие препятствовало сдвигу равновесия в сторону разложения.

Таковыми соединениями могут быть 1-метил-2-пирролидон (рис. 7, а) [41] и гексаметилфосфотриамид (рис. 7, б) [42], которые за счёт неподелённых пар электронов при атомах азота эффективно взаимодействуют с сильной кислотой Льюиса PF_5 .

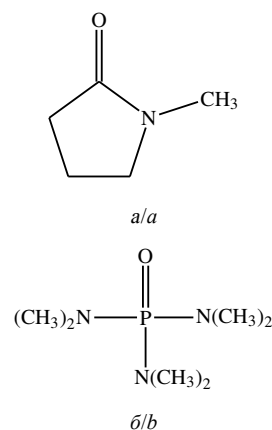


Рис. 7. Структуры термических стабилизаторов соли LiPF_6 : а – 1-метил-2-пирролидон [41], б – гексаметилфосфотриамид [42]

Fig. 7. Structures of thermal stabilizers of LiPF_6 salt: а – 1-methyl-2-pyrrolidone [41], б – hexamethylphosphorotriamide

LiPF_6 уже четверть века является основной и практически единственной солью, используемой в коммерческих электролитах. Из-за ее недостатков уже давно начаты и активно продолжаются поиски других солей лития, способных заменить LiPF_6 .

Соли $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiSO_3CF_3 (см. табл. 3) термически и электрохимически более стабильны, но они сильно ассоциированы в растворах, что приводит к их очень низкой проводимости. По данным фирмы «Мерк КгаА» (Германия) [15], электролиты на их основе обладают более низкой проводимостью, чем на основе LiPF_6 . Так,

для одномолярных электролитов на основе бинарного растворителя PC:DME проводимость составляет $13 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ для LiPF_6 , $11 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ для 1 М LiBETI , $10 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ для LiTFSI и $6.5 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ для 1 М LiTf при 20°C . Это связано с тем, что расстояние ионного контакта увеличивается с увеличением размера аниона, что приводит к более слабой ионной координации с катионами, но в то же самое время увеличение размера аниона приводит к уменьшению подвижности ионов в ряду $\text{LiBF}_4 > \text{LiClO}_4 > \text{LiPF}_6 > \text{LiTf} > \text{LiTFSI} > \text{LiBETI}$.

Рассмотрим эти соли более подробно. LiTf , LiTFSI и LiBETI относятся к семейству литиевых солей на основе сопряженных оснований органических суперкислот, в которых сила кислоты увеличивается из-за стабилизации анионов сильно электроноакцепторными группами, как правило, перфторированными алкилами.

Сульфонатные группы в LiTf обеспечивают хорошую термическую стабильность. Соль LiTf нетоксична, обладает высокой устойчивостью к окислению и устойчива к внешним воздействиям влаги по сравнению с LiPF_6 и LiBF_4 [43]. Однако главной проблемой является сильная коррозия алюминия токосъемника, вызываемая солью LiTf .

Соль LiTFSI была впервые использована в литиевых аккумуляторах в 1984 г. Foropoulos и DesMarteau [44]. «Корпорация 3М» коммерциализировала эту соль, известную как «имид лития», для научных и промышленных целей. LiTFSI термически стабильна (температура плавления составляет 236°C , не разлагается до 360°C). Данная соль часто встречается в научных исследованиях как жидких, так и полимерных электролитов.

Соль LiBETI привлекла большое внимание в последние годы из-за своего превосходства над своими аналогами. Эта соль также была коммерциализирована «Корпорацией 3М». LiBETI превосходит LiTFSI из-за большего размера аниона. В полимерах больший анион BETI^- предотвращает рекристаллизацию полимера и действует как твердый пластификатор; он улучшает ионную проводимость, электрохимическую и механическую стабильность и работает при сравнительно низких температурах. Но использование LiBETI невозможно в коммерческих ЛИА из-за наличия нитрильной группы. В литий-полимерных аккумуляторах также существует опасность вследствие термодинамической нестабильности C–F-связи по отношению к металлическому литию [45].

В настоящее время две соли, литийфторалкилфосфат LiFAP и LiBOV (см. табл. 3), конкурируют за вытеснение LiPF_6 в коммерчески доступных ЛИА.

Соль LiFAP была предложена в качестве потенциальной замены для коммерческих ЛИА, содержащих раствор электролита на основе соли LiPF_6 [46]. В структуре LiFAP (см. табл. 3) атомы фтора LiPF_6 частично заменены перфторалкилированными группами. Стерическое экранирование фосфора посредством гидрофобных перфторалкилированных групп и делокализация отрицательного заряда происходят вследствие сильно электроноакцепторной природы перфторированных алкильных групп. Это приводит к лучшей устойчивости к гидролизу по сравнению с LiPF_6 . Действительно, как было показано в работе [47], LiFAP показывает высокую устойчивость к гидролизу (рис. 8).

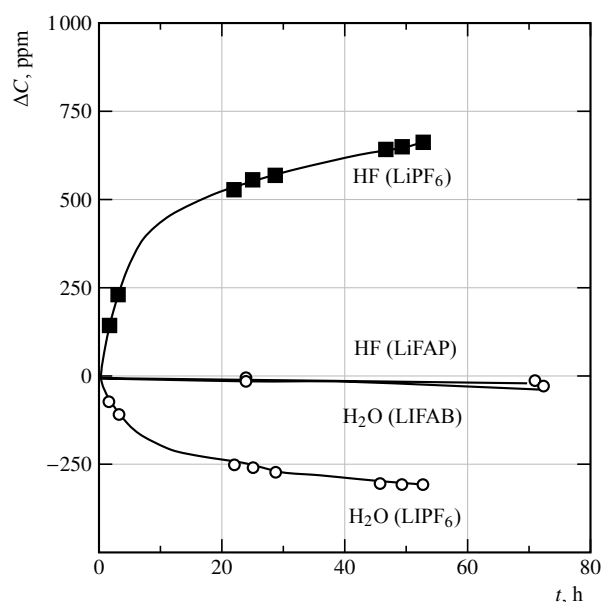


Рис. 8. Гидролитическая стабильность соли LiFAP [47]

Fig. 8. The hydrolytic stability of the salt LiFAP [47]

Как видно из рис. 8, концентрация продуктов гидролиза соли в случае LiFAP практически равна нулю, в то время как для LiPF_6 наблюдаются значительные отклонения.

Проводимость LiFAP -электролитов сопоставима с LiPF_6 , а стабилизация связи P–F приводит к повышению термической и электрохимической устойчивости соли в случае LiFAP [47, 48]. Соль LiFAP термически стабильна до 220°C , а электролит на её основе обладает большим электрохимическим окном $\sim 5.0 \text{ В}$ относительно Li^+/Li и высоким анодным током. Это свидетельствует о возможности формирования стабильного SEI на углеродном аноде и катоде. У ячеек ЛИА на основе данной соли наблюдается отличное сохранение ёмкости по сравнению с другими тестируемыми солями.

Рассмотрим другую соль с фторалкильной группой LiFAB (см. табл. 3). Это аналог соли LiBF₄. В неводных растворах ион BF₄⁻ обладает сильной координацией к иону Li⁺, что приводит к образованию ионной пары и, как следствие, слабой ионной проводимости в апротонных растворителях. Были сделаны попытки предотвратить координацию аниона BF₄⁻ к Li⁺. При замене одного из атомов F на CF₃CF₂ Ue с соавт. [38] успешно удалось снизить координирующую способность аниона бора FAB⁻ по отношению к катиону Li⁺, что увеличило ионную проводимость, даже по отношению к LiPF₆.

Компания «Мерк КгаА» недавно испытала новую соль LiFAP для ЛИА и предположила, что она может быть заменой коммерчески используемой соли LiPF₆. В последнее время появилось большое количество исследований на эту тему [49–55].

Так, в работе [55] сравнили проводимости LiFAB, LiBF₄ и LiPF₆ в растворе ЕС/МЕС (30:70, об.) при разных температурах. Проводимость LiFAB при температуре ниже -10 °C составляла ~1.8 мСм·см⁻¹, а у раствора LiPF₆ была всего около 1 мСм·см⁻¹. При повышении температуры проводимость LiFAB имеет тенденцию к снижению, но остается сравнимой с LiPF₆ и гораздо выше, чем у соли LiBF₄. Проводимость LiFAB при комнатной температуре была ~7.8 мСм·см⁻¹, что сравнимо с проводимостью LiPF₆ (~8.5 мСм·см⁻¹) [55].

Соль LiFAB термически более стабильна, чем исходная соль LiBF₄ [55]. LiFAB образует SEI как на аноде, так и на катоде. Более того, этот слой является очень стабильным даже при повышенных температурах по сравнению со слоем SEI, образованным солями LiPF₆ или LiBF₄ [55]. Соль LiFAB электрохимически стабильна до 4.25 В относительно Li⁺/Li. Кроме того, большой размер аниона FAB⁻ выгоден для систем на основе полимеров, так как он действует в качестве твердого пластификатора и пассивирует алюминиевый токосъёмник.

Другой солью, претендующей заменить LiBF₄, является LiBOB (см. табл. 3). Недавно LiBOB привлёк большое внимание из-за своих особых свойств [56–65].

Преимущества соли LiBOB:

1) кристаллическое состояние соли LiBOB является более стабильным, чем у других солей, таких как LiPF₆ и др.;

2) способность образовывать стабильный твёрдоэлектролитный слой;

3) хорошая электрохимическая стабильность в широком окне потенциалов;

4) приемлемая растворимость в алкилкарбонатных органических растворителях, таких как этиленкарбонат, диметилкарбонат, диэтилкарбонат и т. д.;

5) высокая проводимость в различных неводных системах растворителей;

6) хорошая стабильность заряд/разрядной циклируемости;

7) отличная устойчивость к перезаряду;

8) экологически безопасна;

9) более термостабильна, чем LiPF₆ в органических растворителях.

Добавление небольшого количества LiBOB к LiBF₄ показало улучшенную циклическую работоспособность в электролитах на основе пропиленкарбоната [66]. Аналогично при добавлении LiBOB к LiPF₆ бинарная смесь обеспечила осязаемое улучшение в сохранении мощности по сравнению только с одной LiPF₆ в ячейках с LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂/углерод MCMБ. Тем не менее разрядная ёмкость в бинарных смесях была немного меньше, чем у соли LiPF₆. Интересно отметить, что раствор электролита с солью LiBOB демонстрировал очень стабильное поведение разряда с более низкими значениями мощности, чем бинарная смесь или только LiPF₆ в вышеуказанной ячейке при повышенных температурах [67]. Таким образом, можно сделать вывод о синергическом эффекте, когда LiBOB используется в качестве смешанной соли либо с LiPF₆, либо с LiBF₄. Эффективность работы ячейки, основываясь на таких измерениях, как разрядная ёмкость и сохранение потенциала смесей LiPF₆/LiBOB или LiBF₄/LiBOB, после длительного циклирования при комнатной температуре значительно выше, чем у каждой отдельной соли. Очевидно, что смешивание солей является хорошим способом достижения высокой работоспособности ячеек [68–72]. В настоящее время LiBOB широко используется как добавка к электролитам ЛИА и механизм ее действия будет рассмотрен в дальнейшем.

Но у соли LiBOB есть свои недостатки. LiBOB проявляет ограниченную растворимость в линейных карбонатных растворителях, крайне чувствительна к примесям, таким как следовые количества непрореагировавших реагентов, имеет высокую вязкость в растворах электролитов и образует твёрдоэлектролитный слой с высоким сопротивлением, который уменьшает мощность ячейки. В дополнение к этому низкая работоспособность ячейки при более низких температурах или при высоких температурах и образование газообразных побочных продуктов привели к поиску новых солей вместо LiBOB [72].

В 2007 г. Zhang с соавт. [73–74] предложил новую соль, LiDFOB (см. табл. 3), для того, чтобы

обойти вышеуказанные недостатки электролита на основе LiBOB. В структуре LiDFOB одна из групп оксалата заменяется фтором, и эта соль является компромиссом между LiBF₄ и LiBOB [75–81].

Соль LiDFOB очень хорошо растворяется в линейных карбонатах, ее растворы имеют более низкую вязкость и более высокую ионную проводимость при низких температурах, чем у растворов LiBOB. Кроме того, LiDFOB обладает другими преимуществами:

- 1) LiDFOB эффективно пассивирует алюминиевый токоприёмник даже при высоких потенциалах;
- 2) образует стабильный твёрдоэлектролитный слой при повышенных температурах;
- 3) имеет высокую устойчивость к перезаряду;
- 4) электрохимические ячейки с электролитом на основе LiDFOB имеют высокую эффективность заряд-разрядного циклирования.

Li с соавт. [79] и Zhang с соавт. [80] сообщили об исследованиях проводимости в системе LiDFOB в различных комбинациях растворителей. Среди них сочетание EC/DMC (1 : 1, об.) показало превосходные характеристики – 8.58 мСм·см⁻¹ при температуре окружающей среды.

Как и LiBOB, LiDFOB участвует в образовании твёрдоэлектролитного слоя. LiDFOB стабилен до ~240 °С (ниже, чем LiBOB, при температуре ~306 °С). Эта низкая температура разложения очень полезна в случае перезаряда или короткого замыкания. Таким образом, соль LiDFOB является одним из перспективных кандидатов на замену LiPF₆.

Среди еще одних кандидатов на роль соли электролита для ЛИА является семейство солей с так называемыми Хюккель-анионами [1, 82], а именно 4,5-дициано-1,2,3-триазол (DCTA⁻) и 2-трифтор-4,5-дицианоимидазолид (TDI⁻, см. табл. 3). Несмотря на структурное сходство этих солей, свойства электролитов на их основе значительно отличаются.

В работе Sheers с соавт. [83] проведено сравнительное изучение 1 М раствора LiDCTA и 1 М LiPF₆ в PC. Электролит на основе LiDCTA был менее проводящим, чем LiPF₆-электролит. Кроме того, электролит 1 М LiDCTA в PC обладает высокой реакционной способностью с алюминиевым токоотводом в < 4.0 В (относительно Li⁺/Li), что указывает на то, что анион DCTA⁻ не пассивирует поверхность Al-подложки электрода для предотвращения коррозии.

О синтезе новой соли LiTDI было впервые сообщено Bukowska с соавт. в 2004 г. [84]. За последнее десятилетие свойства этой соли были всесторонне изучены [85–91]. В отличие от многих других солей лития (например, LiPF₆) соль LiTDI стабильна в воде [86]. В работе [85] показано, что

проводимость 1 М LiTDI в EC/DMC (1 : 1 по массе) немного ниже, чем у LiPF₆ электролита, и составляет 6.7 и 10.8 мСм·см⁻¹ (при 20 °С) соответственно, а циклирование Li/LiMn₂O₄ ячейки сравнимо с ячейками, содержащими LiPF₆-электролит, при скорости 2С. Кроме того, LiTDI электролит электрохимически стабилен с Al-токоотводом до 4.8 В [88]. Таким образом, соль LiTDI в отличие от структурно подобной LiDCTA перспективна в качестве практической соли электролита для аккумуляторов с высоковольтными катодными материалами.

В работе [92] найдено, что соль LiTDI менее ассоциирована, чем LiDCTA. Более того, ионы LiTDI, когда находятся в сольватированном состоянии, имеют координационную моду TDI⁻...Li⁺ как по анионному кольцу, так и к атому азота в группе –C≡N. Такая лабильность в координации способствует образованию полимерных ионных агрегатов вместо димеров, что влияет на электролитические свойства этой соли.

Так, в работе Paillet [93] показано, что ЛИА с электролитами на основе соли LiTDI демонстрируют работоспособность, сходную ЛИА с электролитами на основе LiPF₆. Кроме того, они обеспечивают превосходную стабильность циклирования ЛИА в течение 900 циклов, что объясняется образованием тонкого и однородного слоя SEI на поверхности углеродного анода.

Кроме новых солей и растворителей, предложенных в последние десятилетия, наблюдается рост работ по добавкам в электролиты, которые могут значительно улучшить работу всей электрохимической системы.

Использование добавок к жидкому электролиту – один из наиболее экономичных и эффективных методов совершенствования ЛИА. Обычно количество добавки в электролите составляет не больше, чем 5 объёмных или массовых %, в то время как его присутствие значительно улучшает циклируемость и время заряд-разрядного цикла ЛИА. При контакте электролита с поверхностью электродов всегда возникает слой так называемого межфазного твёрдого электролита или «solid electrolyte interphase» – SEI (данное обозначение устоялось в литературе), от которого и зависит циклируемость аккумулятора. Добавки в электролит могут улучшить эксплуатационные характеристики аккумуляторов за счёт их способности:

- 1) облегчать формирование SEI на поверхности анода из углерода или кремния;
- 2) уменьшать необратимую ёмкость и газообразование;

3) увеличивать термическую стабильность LiPF_6 в органических растворителях;

4) защищать материал катода от растворения;

5) улучшать физические свойства электролита (ионную проводимость, вязкость, смачиваемость сепараторов из полиолефина и т. д.).

Для повышения безопасности работы аккумулятора добавки способны:

– уменьшать воспламеняемость органических электролитов;

– обеспечивать защиту от перезаряда или увеличивать электрохимическое окно стабильности;

– препятствовать работе аккумулятора в условиях неправильной эксплуатации.

Добавки трудно классифицировать, так как многие из них выполняют сразу несколько функций. В данном обзоре предлагается классифицировать добавки по механизму их действия:

– добавки, улучшающие ионную сольватацию катиона Li^+ ;

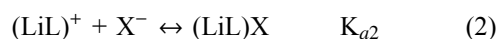
– добавки для модификации SEI;

– добавки для безопасности ЛИА.

4. ДОБАВКИ, УЛУЧШАЮЩИЕ ИОННУЮ СОЛЬВАТАЦИЮ КАТИОНА Li^+

Проводимость жидких электролитов определяется концентрацией и подвижностью носителей заряда [94]. Общеизвестно, что ионная ассоциация сильно понижает проводимость. Одним из способов ее уменьшения является разработка катион-координирующих лигандов, которые давали бы прочный комплекс с ионом Li^+ и одновременно ослабляли бы взаимодействие с анионом. В последнем случае «в идеале» можно достичь полного устранения ионной ассоциации.

Добавление макроциклических лигандов, L, таких как краун-эфир, криптанды и полиамины, которые сильно координируют Li^+ , приводит к растворам, содержащим несколько типов комплексов (уравнения (1)–(2)). Ионная ассоциация координированных комплексов обычно намного меньше, чем для незакомплексованной или «свободной» соли:



Константа образования K_f имеет большое значение, и проводимость таких растворов, как часто наблюдается, увеличивается при добавлении макроциклического лиганда. При этом также происходит увеличение числа переноса по катиону. Этот результат был соотнесён с особенностями сольватации ка-

тиона Li^+ , когда большая сольватная оболочка катиона удаляется при вхождении катиона в полость макроциклического лиганда; т. е. эффективный радиус «свободного» сольватированного иона Li^+ оказывается больше, чем радиус комплексов катиона Li^+ с макроциклическим лигандом (рис. 9).

Этот эффект, как оказалось, сильно связан с взаимодействиями ион – растворитель и, следовательно, зависит от растворителя. Он не наблюдается в таких растворах, как метанол и ацетонитрил.

При квантово-химическом моделировании процесса переноса катиона Li^+ из сольватной оболочки гамма-бутиролактона в полость 15-краун-5 (15K5) [95] найдено, что молекулы 15K5 входят в координационную сферу иона Li^+ с преимущественным образованием сольватных комплексов двух типов: $\text{Li}(\text{GBL})(15\text{K5})^+$ и $\text{Li}(15\text{K5})^+$. По рассчитанным константам равновесия постепенного перехода Li^+ из сольватной оболочки GBL в полость 15-краун-5 был определен состав сольватных комплексов Li^+ в растворе, причём концентрации основных комплексов $\text{Li}(\text{GBL})(15\text{K5})^+$ и $\text{Li}(15\text{K5})^+$ в системе оказались сопоставимыми. Образование комплексов $\text{Li}(\text{GBL})(15\text{K5})^+$ обеспечивает снижение вероятности образования ионных пар при взаимодействии с анионом. Для стабильного координационно насыщенного комплекса $\text{Li}(\text{GBL})(15\text{K5})^+$ одно аксиальное положение закрыто для координации противоина, а второе – не доступно из-за смещения иона Li^+ в сторону GBL лиганда. С другой стороны, наличие стерически открытых аксиальных направлений в комплексах Li^+ с участием 15K5, в отличие от комплексов $\text{Li}(\text{GBL})_4^+$, должно приводить к снижению энергетических барьеров для переноса иона Li^+ из сольватного комплекса на Li-электрод. Это обуславливает двойственную полезную функцию добавок краун-эфиров как по увеличению объемной проводимости электролита, так и по снижению сопротивления на границе Li-электрод/электролит [96, 97]. Кроме того, в работе [98] было показано, что 2 мас. % 15K5 подавляет побочные реакции газообразования на Li-электроде при разложении влажного 1 М LiClO_4 в GBL [99]. Это связано с тем, что краун-эфир препятствует прямому контакту молекул растворителя с поверхностью Li, чем и объясняется отсутствие продуктов реакции разложения гамма-бутиролактона.

На основе квантово-химических расчётов комплексов $\text{Li}^+ - 15\text{K5} - \text{GBL}$ в работе [95] было сделано предположение, что в объёме электролита на основе 1 М раствора соли лития в гамма-бутиролактоне и 15-краун-5 максимальной проводимостью будет обладать электролит с эквимольярным соотношением

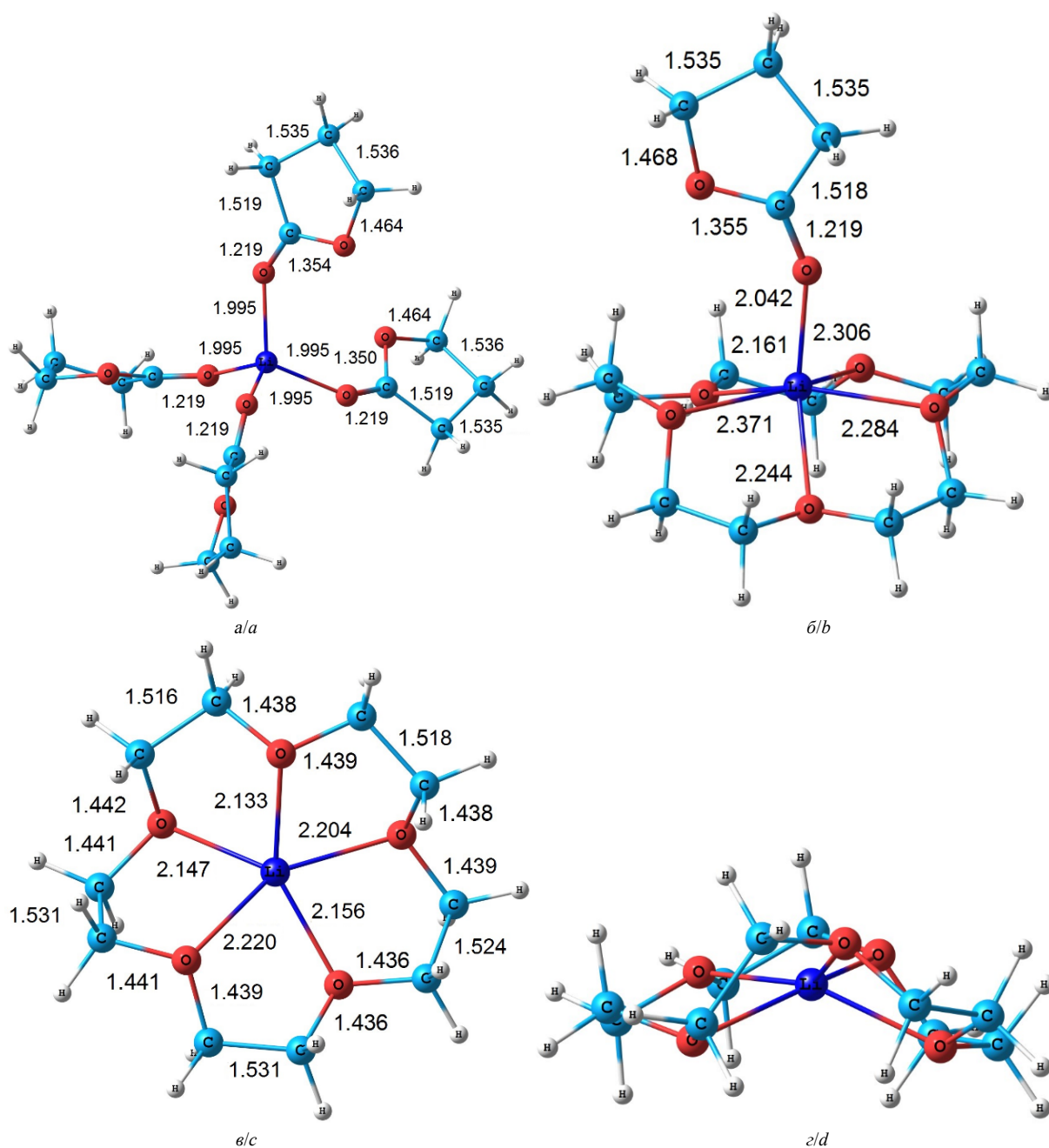


Рис. 9. Структуры комплексов, где катион Li^+ сольватирован четырьмя молекулами GBL (а), одной молекулой 15-краун-5 и одной молекулой GBL (б), одной молекулой 15-краун-5 (в, г), выполненные квантово-химическим моделированием [95]

Fig. 9. Structures of complexes where the Li^+ cation is solvated by four molecules of GBL (a), one molecule of 15-crown-5 and one Molecule GBL (b), one molecule of 15-crown-5 (c, d), performed by quantum-chemical modeling

краун-эфира и Li^+ , что и было подтверждено экспериментом (рис. 10) [100].

Эффект снижения проводимости при концентрации краун-эфира ≥ 1 моль/л (см. рис. 10) связан с различием парциальных проводимостей двух структур. При высоких концентрациях 15-краун-5 меняется соотношение $\text{Li}(15\text{K5})^+$ и $\text{Li}(\text{GBL})(15\text{K5})^+$,

что и понижает проводимость по катиону Li^+ , так как комплекс $\text{Li}(\text{GBL})(15\text{K5})^+$ менее подвижен из-за своего большего объема (см. рис. 9, б).

При использовании добавок краун-эфиров, как было показано в работах [96, 97, 100], повышаются как проводимость в объеме жидких, твердых полимерных или гель-электролитов, так и токи обмена на

границе с литием. Обратимость электродной реакции увеличивается из-за уменьшения побочных реакций разложения молекул растворителя путём снижения контакта молекул растворителя из сольватной оболочки ионов Li^+ с поверхностью электрода.

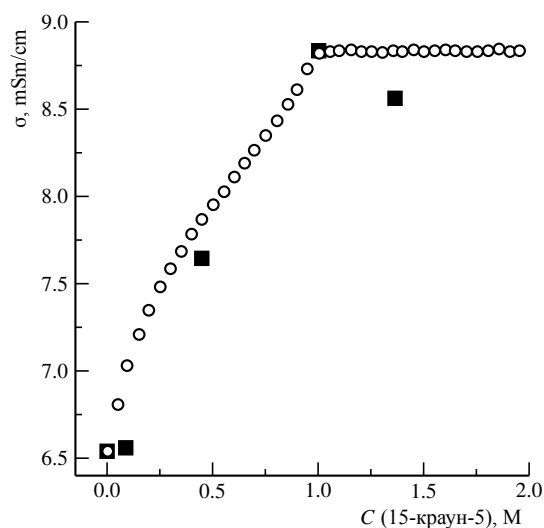


Рис. 10. Зависимость проводимости жидкого электролита 1 М LiBF_4 в гамма-бутиралактоне от концентрации 15-краун-5 при 20 °С: ■ – точки, полученные экспериментально, ○ – расчётная кривая [100]

Fig. 10. Dependence of the conductivity of liquid electrolyte 1 M LiBF_4 in gamma-butyrolactone from the concentration of 15-crown-5 at 20 °С: ■ – points obtained experimentally, ○ – calculated [100]

Таким образом, краун-эфиры являются очень перспективными добавками в электролитные системы и уже внедрены в отечественное промышленное производство. Так, в производстве источников тока на ОАО «Энергия» (г. Елец, Липецкая обл.) используется электролит с добавкой дибензо-18-краун-6, а для изготовления литиевых источников тока Li/CF_x на ЗАО «Кардиоэлектроника» (г. Климовск, Московской обл.) используется электролит с добавкой 15-кравун-5. Таким образом, добавка краун-эфиров – это один из наиболее экономичных и эффективных методов для совершенствования литиевых и литий-ионных аккумуляторов.

5. ДОБАВКИ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ SEI

Система неводные растворы электролитов / отрицательный анод в ЛИА становятся стабильными по отношению к отрицательному аноду (в том числе и углеродному) через образование пассивирующих плёнок на его поверхности. Эти плёнки состоят из продуктов реакции восстановления электролита и некоторого количества восстановленного лития. Эти плёнки также содержат продукты восстановления соли электролита, которые зависят ещё и от состава

растворителя (растворителей). Относительные количества этих составляющих точно не установлены. В данном параграфе подробно рассматривается твёрдофазный поверхностный электролит, который образуется в первую очередь на поверхности анода, но существует небольшой SEI и на поверхности катода.

Многочисленные исследования с использованием различных спектроскопических методов установили, что главными компонентами SEI являются продукты разложения растворителей и солей электролита. Эти компоненты включают Li_2CO_3 , алкилкарбонат лития, алкил оксид лития и LiF , которые образуются из электролитов на основе LiPF_6 .

Zhang с соавт. [101] изучил образование SEI на поверхности углеродного анода методом электрохимического импеданса в ячейках Li/C после первого полного заряда при постепенном делитировании углерода с шагом 0.01 В в диапазоне потенциалов 0.01–1.00 В. Было изучено влияние на образование SEI ряда солей лития (LiPF_6 , LiBF_4 , LiBOB и LiSO_3CF_3) и растворителей (EC, EMC, GBL, метилбутарата, N-метилпирролидон).

Исследования показали, что образование SEI на углеродном аноде протекает в две основные стадии при разных потенциалах. Первая стадия протекает до интеркаляции ионов лития в углерод при потенциале более 0.15 В, и SEI, образующийся в этой стадии, имеет пористую структуру, высокое сопротивление и пространственную нестабильность. Вторая стадия происходит одновременно с интеркаляцией ионов лития (в интервале 0.15–0.04 В), и образующийся SEI является компактным и высокопроводящим. С точки зрения химического состава SEI, образующийся в первой стадии, более обогащён неорганическими соединениями, в то время как SEI, образованный во второй стадии, – органическими.

Основная роль электролитных добавок заключается в предотвращении или замедлении нежелательных паразитных реакций путём модификации плёнок SEI. Хотя химическая природа и морфология этих плёнок были тщательно проанализированы в течение последнего десятилетия, большинство исследований были посвящены стандартным электролитам без добавок (например, смесь карбонатных растворителей с солью LiPF_6). Поэтому, несмотря на все большее число исследований по электролитным добавкам, их точное воздействие на химию и морфологию SEI до сих пор остаются плохо изученными.

Как описано выше, SEI, сформированный до интеркаляции ионов лития, нестабилен и состоит преимущественно из неорганических соединений.

Кроме того, в данный период образуется много газообразных продуктов, особенно в электролитах, содержащих PC. Подобно модификации поверхности, образование SEI может быть облегчено химическим покрытием поверхности углеродного анода органической плёнкой путём электрохимического восстановления добавок. Этот тип добавок обычно имеет более высокие потенциалы восстановления, чем растворители электролита. До электрохимического восстановления растворителей электролита добавки восстанавливаются преимущественно с образованием нерастворимых твёрдых продуктов, которые закрывают поверхность анода плёнкой для дезактивации каталитической активности. Поэтому использование этих добавок не только уменьшает газообразование, но также и увеличивает стабильность SEI. Согласно характеристике реакций присоединения эти добавки могут быть разделены на 2 категории: полимеризующиеся мономеры и восстановительные агенты. Первые (рис. 11) содержат одну или более связи C=C в своих молекулах. Это винилкарбонат (VC, рис. 11, а) [102–106] – винилэтилкарбонат (рис. 11, б) [102, 103, 106], 2-винилпиридин (рис. 11, в) [107], малеиновый ангидрид (рис. 11, г) [108] и винилсодержащие соединения на основе кремния (рис. 11, д) [109] и (рис. 11, е) [110].

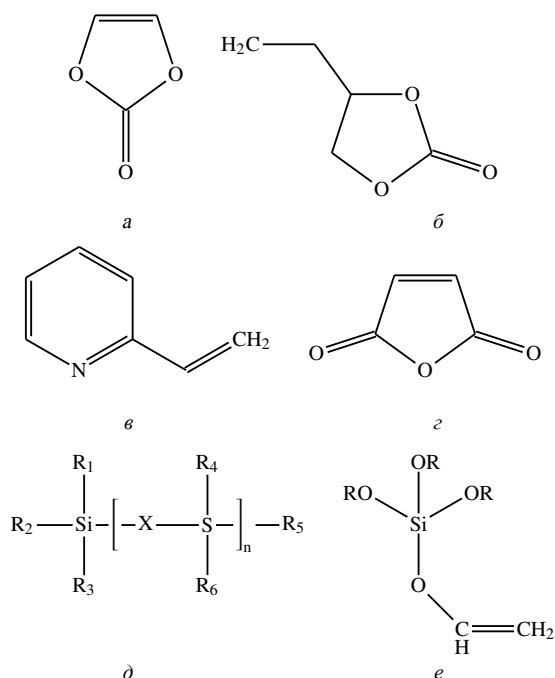


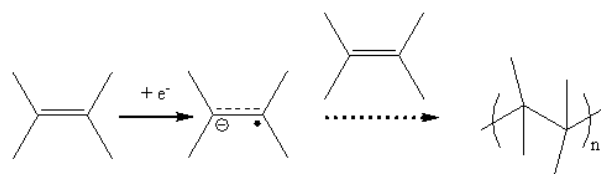
Рис. 11. Химические структуры полимеризующихся добавок

Fig. 11. Chemical structures of polymerizable additives

Кроме веществ, указанных на рис. 11, в качестве полимеризующихся добавок могут выступать производные фурана, которые содержат две двойные

связи в каждой молекуле [111]. Присутствие около 1 мол. % 2-цианофурана может эффективно подавить расслаивание углеродной структуры в электролите состава 1 M LiClO₄ в PC. Это приписано очень эффективной восстановительной полимеризации фуранового кольца, которое происходит при более высоких потенциалах, чем восстановление PC.

Механизм полимеризующихся добавок для облегчения формирования SEI базируется на электрохимически индуцируемой полимеризации, которая в общем виде представлена в [4]:



В данной реакции радикальный анион может реагировать с молекулами растворителя с образованием нерастворимого и стабильного продукта как предварительного зародыша кристаллизации SEI. Электрохимически этот тип добавок очень эффективен, так как перенос электрона происходит только на первой стадии. В дополнение к восстановительной полимеризации противоположная окислительная полимеризация также может произойти на положительном электроде, что неизбежно увеличит его сопротивление и необратимость. Поэтому приемлемое количество таких добавок в электролите не должно превышать 2 мас. %.

На эффективность таких добавок влияет много факторов, включая: эффективность электрохимической полимеризации, растворимость конечного полимера и адгезию полимера к поверхности электрода. Так как восстановительная полимеризация происходит при более высоких потенциалах, чем восстановление растворителя, то данные добавки «работают», главным образом, на начальной стадии формирования SEI, что приводит к: сокращению газовой выделению, сокращению необратимой ёмкости, и стабилизации SEI в более широкой области циклирования. Восстанавливающие агенты помогают формированию SEI через адсорбцию продуктов восстановления на каталитических активных центрах углеродной поверхности электрода.

Винилкарбонат (VC), вероятно, является наиболее широко используемой и известной коммерческой электролитной добавкой для ЛИА. Было установлено, что VC улучшает электрохимические характеристики и термическую устойчивость различных Li-ионных систем [103, 112–114]. В присутствии винилкарбоната SEI образуется более плотным с упорядоченной структурой и, как следствие,

более проводящим. Особенно это заметно при повышенной температуре (+50 °С), при которой реакция полимеризации протекает эффективнее. В дополнение к положительному влиянию VC на анод также было показано, что VC оказывает благотворное воздействие и на катод [112, 114].

В работе [105] Madec с соавт. изучил влияние двух добавок: VC и этиленсульфата (ES) на образование SEI из электролита состава 1 М LiPF₆ в EC/EMC, на поверхности углеродного анода и LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (NMC) катода. Для ячеек, содержащих только VC, электрохимические характеристики были выше, а газообразование – ниже по сравнению с ячейками без добавки в связи с образованием более стабильных и защитных плёнок SEI на обеих поверхностях электродов VC-полимером. Для ячеек с использованием только ES наблюдалось резкое снижение электрохимических характеристик, а также непрерывное выделение газа во время цикли-

рования. Это объяснялось образованием очень тонкой и неэффективной плёнки SEI на поверхности катода. Подавление этой реакции ES в ячейках, содержащих обе добавки ES и VC, произошло потому, что энергия сольватации катиона Li⁺ в VC меньше, чем в ES, таким образом VC в процессе формирования I цикла осаждаётся на поверхность электрода в первую очередь.

На рис. 12 [105] схематически показаны плёнки SEI, отражающие различия между плёнками SEI на углеродном аноде и NMC-катоде, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). Самые толстые плёнки SEI на рис. 12 пропорциональны их расчётной высоте: около 12 нм на поверхности углеродного анода и 2 нм на поверхности NMC-катода. Для NMC катодов небольшие количества Li_xPF_y, Li_xPO_yF_z и P_xO_y (менее 5 ат. % в общей сложности) были также обнаружены в плёнках SEI, но не представлены в схематических диа-

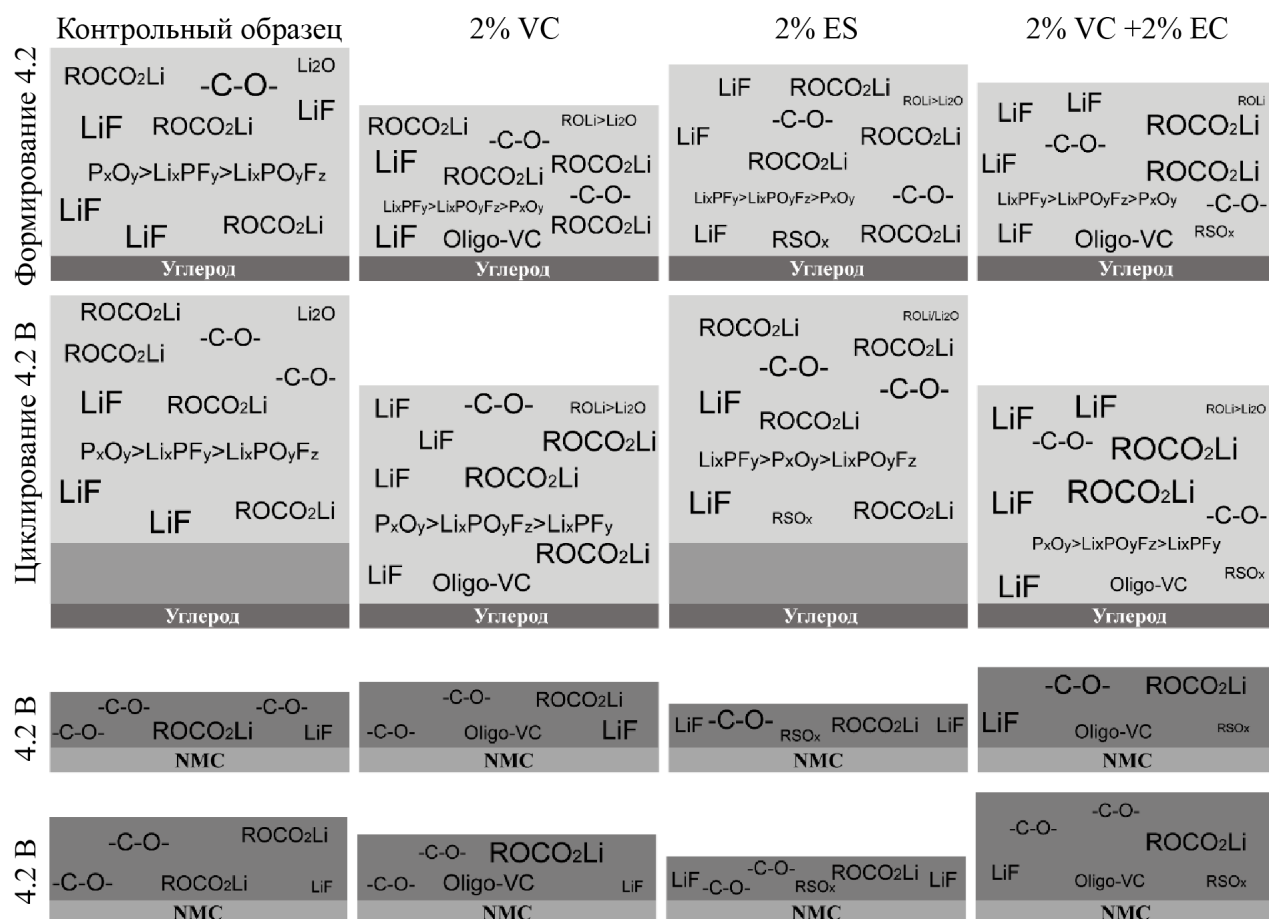


Рис. 12. Схема SEI на C-аноде и NMC-катоде, взятые из ячеек пакетной сборки NMC/C в процессе формирования и циклирования при 4.2 В [105]

Fig. 12. The SEI-scheme on the C-anode and the NMC-cathode taken from the NMC/C packet assembly cells during the formation and cycling at 4.2 V [105]

граммах для большей ясности. Для соединений серы (RSO_x) $x = 0$ или 3.

На каждой панели на рис. 12 распределение частиц основано на эволюции их содержания между различными состояниями заряда, в то время как количество раз появления частиц, вид и размер шрифта пропорциональны относительной величине пика базового уровня в атомных процентах согласно расчёту РФС-данных. Например, на поверхности углеродного анода в процессе формирования при 4.2 В электроды с контрольным электролитом показали около 44 ат. % фтора из LiF , 30 ат. % кислорода из $-\text{CO}_2$ (ROCO_2Li), 12 ат. % кислорода из $-\text{C}-\text{O}-$, 5 ат. % кислорода из Li_2O и 9 ат. % фосфора из P_xO_y , $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ и Li_xPF_y . Сумма различных частиц в одной панели равна 100 %, что позволяет напрямую сравнивать образцы.

Из рис. 12 видно, что лучшей добавкой для углеродного анода в данном электролите является VC, а лучшей добавкой для NMC-катода – ES, которые образуют более тонкие плёнки. При совместном использовании VC и ES положительный эффект наблюдается только для углеродного анода, а на NMC-катоде SEI образуется более толстый, чем для электролита без добавок.

В работе [115] Zuo с соавт. сообщается, что 1,3-пропан сульфон (PS) также может использоваться как анодная добавка, формирующая SEI. Она улучшает циклируемость и разрядные характеристики ЛИА в высоко- и низкотемпературных областях. Однако механизм действия PS на анодный SEI, термическую стабильность ячейки и поверхностные реакции на катоде в этой работе не рассматривается.

Более детальное исследование действия PS было проведено в работе Xu с соавт. [116]. Ячейки состояли из углеродного анода марки MCMB, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ катода и электролита 1 M LiPF_6 в EC:DEC:DMC (1 : 1 : 1) с и без PS. Анализ поверхности электродов после хранения при 75 °C и 100 циклах заряда-разряда показал, что улучшение работы ячеек, содержащих PS, происходит из-за модификации поверхностных плёнок на катоде, а не на аноде.

Рассмотрим теперь взаимодействие электролита с катодом, а также какие еще могут быть добавки для защиты катода.

Как показано в обзоре Aurbach с соавт. [117], все широко используемые катодные материалы взаимодействуют с алкилкарбонатными растворами: это и кислотно-основные реакции, нуклеофильные реакции, реакции индуцированной полимеризации и растворение металла, которое сопровождается фазовыми переходами.

Поверхностные плёнки в различных катодах могут состоять из следующих компонентов:

- все катоды – из таких соединений как LiF , ROCO_2Li , ROCO_2M , ROLi , MCO_3 , Li_2CO_3 , MF_2 (M=переходный металл) и поликарбонатов;
- $\text{Li} [\text{Mn}, \text{Ni}] \text{O}_4 \rightarrow -\text{MnO}_2$;
- $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$;
- Li_xMnO_2 (слоистые материалы) \rightarrow поверхность LiMn_2O_4 шпинели.

Ионы Co(III) могут окислять алкилкарбонаты до CO_2 , образуя таким образом ионы Co(II) , которые легко растворяются. С одной стороны, присутствие ионов в растворах Co(II) стабилизирует поверхность LiCoO_2 при высоких температурах (даже $> 80^\circ\text{C}$). Тем не менее в общем случае отложение соединений переходных металлов на поверхности углеродных анодов может быть вредным для их пассивации. Самыми худшими из всех катодных материалов в плане падения ёмкости являются кислотные растворы: те, которые содержат LiPF_6 , особенно в присутствии следов воды. Места контакта материала катода с полимерным связующим являются наиболее активными с точки зрения сильной коррозии [117].

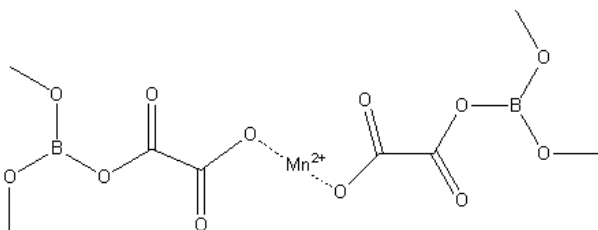
Катоды, содержащие наночастицы $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ и $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, имеют высокую стабильность до 5 В в растворах LiPF_6 в алкилкарбонатах (даже $> 60^\circ\text{C}$). Стабильность катодов на основе LiFePO_4 приписана авторами обзора [117] тому, что активный материал изначально покрыт углеродной оболочкой. Кроме того, авторы отмечают, что электродные сборки с электролитом состава 1 M LiClO_4 в EC-DMC могут храниться в течение длительного периода времени, даже при повышенной температуре, не показывая заметных изменений в их спектрах импеданса.

Рассмотрим, как можно сформировать защитный слой SEI на поверхности катода. Ухудшение работы катода, связанное с составом электролита, зависит от двух факторов: водные и кислые примеси, необратимое окисление растворителей электролита. Так как содержание водных и кислых примесей (HF) в электролите строго контролируется перед использованием, эти примеси получают главным образом во время заряда, особенно перезаряда. Так как HF – главный источник растворения материалов катода, особенно шпинели LiMn_2O_4 , большинство усилий было сфокусировано на добавках, способных удалять воду и кислоты.

Существует и другой подход в формировании защитной плёнки на поверхности катода для предотвращения его растворения. Идея заключается в объединении молекул добавок с растворёнными ионами металла для формирования в основном нераствор-

римых продуктов, которые впоследствии закрывают поверхность катода, чтобы предотвратить дальнейшее его растворение.

Chen с соавт. [67] добавляли соль LiBOB в концентрации не более 0.1 М для исследования мощностных и ёмкостных характеристик ячеек состава C/LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂ в электролите на основе LiPF₆. Результаты показали, что такие ячейки превосходно держали ёмкость при 55 °С. Хотя участие LiBOB в механизме подавления растворения Mn²⁺ не было понято до конца, авторы предположили, что растворенный Mn²⁺ и анион BOB⁻ объединяются друг с другом с образованием нерастворимого и стабильного поверхностного слоя со сшитой структурой:

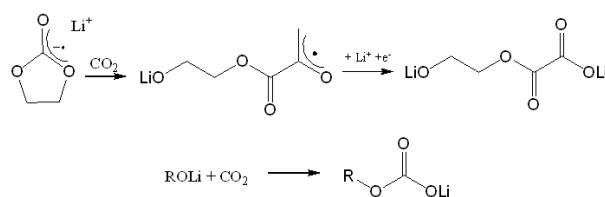


В работе [118] было проведено исследование эффекта трёх добавок, таких как диметилацетамид, VC и соли LiBOB, на работу ЛИА, хранившихся при 70 °С в течение одного месяца. Данные соединения добавлялись в электролит на основе LiPF₆ в карбонатных растворителях по отдельности, в паре и все вместе. Было установлено, что тройная комбинация данных термостабилизирующих добавок с различными механизмами стабилизации дала больший положительный эффект, чем одна или две добавки каждого типа.

Кроме добавок, формирующих защитный слой SEI до начала разложения растворителя, существуют добавки с несколько иными механизмами образования SEI. Это так называемые добавки для остановки реакции разложения растворителя. Этот тип добавок не может быть электрохимически восстановлен во всем ряду потенциалов Li⁺-интеркаляции, однако они способны или удалить примеси радикальных анионов, являющихся интермедиатами реакции восстановления растворителя на аноде, или соединиться с конечными продуктами, такими как алкилкарбонат лития и алкоксид лития, для образования более стабильных компонентов SEI.

Zhuang с соавт. [119] изучали реакцию разложения EC и PC и с помощью ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием показали, что соединения типа Li₂C₂O₄ присутствовали в SEI, который был сформирован в электролите на основе данных рас-

творителей. Представим две реакции [119], в которых принимает участие газообразный CO₂:



Показано, что CO₂ непосредственно участвует в реакции формирования SEI. Преимущество этого подхода состоит в том, что оно решает проблему плохой растворимости и высокого давления паров газообразного CO₂.

Lee с соавт. [120] предложил использовать метилфенилкарбонат (рис. 13, а) и метилбензоат (рис. 13, б), для улучшения формирования SEI на аноде. Эти соединения имеют сопряжённую структуру, которая, как полагают авторы, является способной к стабилизации промежуточных радикал-анионов и таким образом они могут остановить реакцию разложения растворителя.

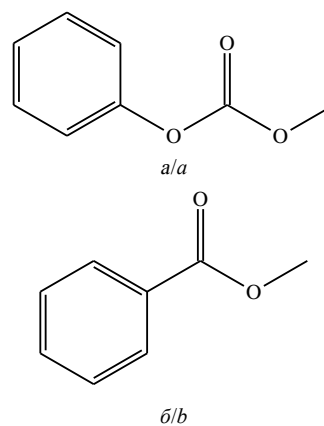


Рис. 13. Структуры метилфенилкарбоната (а), метилбензоата [120] (б)

Fig. 13. The structures of methyl phenyl carbonate (a), methyl benzoate [120] (b)

Для этих же целей предложено использовать соединения на основе бора, а именно соли LiBOB и LiDFOB (см. табл. 3). Было обнаружено, что анионы BOB⁻ активно участвуют в формировании твёрдоелектролитного слоя на поверхности углеродного анода, а также катода, и такое поведение не наблюдается для других солей. На рис. 14 представлена структура соединения, входящего в слой SEI, который образуется на поверхности углеродного анода из электролитов на основе LiBOB.

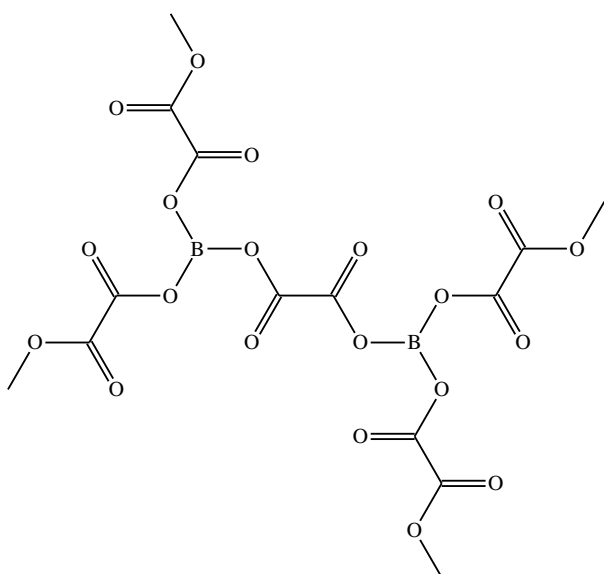


Рис. 14. Структура SEI, образующаяся из электролитов на основе соли LiBOB [2]

Fig. 14. Structure SEI, formed from electrolytes based on LiBOB salt [2]

В работах Zhang с соавт. [66, 73, 121] было показано, что LiBOB параллельно образованию олигомера (см. рис. 14) вступает в реакцию с основными компонентами SEI: алкилкарбонатом лития и алколюлятом лития с образованием еще более стабильного олигомера.

Дальнейшее изучение показало, что LiBOB сохраняет свою способность для облегчения SEI-формирования, даже когда его содержание в электролите уменьшается до аддитивного уровня. Например, добавка 1 мол. % LiBOB достаточна для обратимого циклирования углеродного анода в электролите состава 1 M LiPF₆ в EC/PC (1 : 1 по массе) и 1 M LiBF₄ в тех же растворителях [66].

Другая соль – LiDFOB [73] работает подобно LiBOB, но превосходит его по другим показателям, а именно по растворимости в карбонатных растворителях, способности увеличивать скорость циклирования и улучшать работу ЛИА при низких температурах.

Следующий тип добавок – это добавки, модифицирующие морфологию SEI. Как ранее упоминалось, на стабильность SEI влияет содержание неорганических соединений. В слое SEI, который формируется в LiPF₆-карбонатных электролитах, основными неорганическими соединениями, как известно, являются Li₂CO₃ и LiF, в котором присутствие изолированных кристаллов LiF является важным фактором нестабильности SEI. По этой причине было разработано много анионных акцепторов на основе бора, которые способны растворять LiF [122]. Из этих соединений самый лучший – триспентафтор-

фенил боран (TPFPB), в котором атом бора является чрезвычайно электрондефицитным. Кроме этого перфторатные группы фенола имеют превосходные сопряженные свойства. Теоретически TPFPB может координировать LiF с образованием комплекса 1 : 1 и легко растворяет более 1 M LiF во многих органических растворителях.

Chang и Chen в работе [123] изучили влияние электролитной добавки TPFPB на деградацию ёмкости при высоких температурах на катоде LiFePO₄. Выяснено, что TPFPB улучшает циклируемость LiFePO₄ при высоких температурах. Кроме того, на катоде LiFePO₄ без добавки значительно увеличилось сопротивление переноса заряда. Улучшение циклируемости при высоких температурах на катоде LiFePO₄ связано с тем, что TPFPB может уменьшать концентрацию LiF в поверхностном слое катода.

В конце рассмотрения добавок для улучшения формирования SEI рассмотрим работы по введению неорганических соединений в поверхностный слой анода или в состав электролита. Так, предварительная обработка углеродных материалов солями Na₂CO₃ и LiCl, которые нерастворимы в органических электролитах, была предпринята для улучшения формирования SEI на аноде [124]. В дополнение к увеличению обратимой ёмкости и лучшему сохранению ёмкостных характеристик такая предварительная обработка углерода привела к малому повышению потенциалов интеркаляции–деинтеркаляции ионов Li⁺ в углеродный анод.

О действии ионов калия на SEI формирование в различных электролитах сообщалось в работах [125, 126]. Zheng с соавт. [126] приписывает это явление высокой селективности ионов K⁺ к составу электролита. Очевидное улучшение ионами K⁺ было получено в электролите 1 M LiClO₄ в EC/DEC, который показал, что добавка малого количества K₂CO₃ значительно увеличило обратимую ёмкость углерода и увеличило скорость разряда ячейки.

6. ДОБАВКИ В ЭЛЕКТРОЛИТ, ПОВЫШАЮЩИЕ БЕЗОПАСНОСТЬ ЛИА

Добавки для улучшения SEI очень важны с точки зрения повышения и стабилизации электрохимических характеристик ЛИА, но не менее важны добавки в электролит, повышающие безопасность ЛИА. Это отдельный класс добавок, который, в свою очередь, мы поделили на подклассы: добавки для защиты от перезаряда, добавки от воспламенения и невоспламеняющиеся растворители – ионные жидкости. Рассмотрим каждый из подклассов.

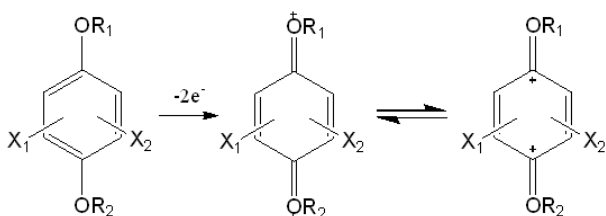
6.1. Добавки для защиты от перезаряда

Согласно своей функции добавки от перезаряда могут классифицироваться как редокс-добавки и добавки «выключения», т. е. прекращения работы ЛИА. Первые защищают ячейку от перезаряда обратимо, в то время как последние необратимо. В основном молекулы в данном процессе должны быть обратимо окислены при потенциалах, немного превышающих потенциал конца заряда катода. При перезаряде молекулы добавок окисляются на катоде, диффундируют к поверхности анода и восстанавливаются обратно до нейтральной молекулы. Таким образом, потенциал катода «заперт» значением потенциала окисления молекул добавок. А если бы их не было, то возникший ток перезаряда вызвал бы разогрев ячейки. Идеально такие добавки подчиняются следующим требованиям:

- редокс-реакция должна быть обратимой в высокой степени;
- ее окислительный потенциал должен быть немного выше, чем нормальный потенциал конца заряда положительного электрода, но ниже, чем потенциал разложения растворителей электролита;
- она должна быть электрохимически стабильна в пределах рабочего потенциала ячейки;
- ее окисленные и восстановленные формы должны быть хорошо растворимы и подвижны (должны иметь высокий коэффициент диффузии) в электролите.

Существует много органических молекул с обратимым процессом окисления–восстановления, однако только немногие удовлетворяют описанным выше требованиям [127].

Обширные исследования были сосредоточены на соединениях семейства анизола [128–130] из-за их относительно высокого окислительно-восстановительного потенциала и высокой растворимости в электролитах ЛИА. Представим редокс-превращение для соединений семейства анизола:



где R_1 и R_2 – независимые алкилированные группы и X_1 , и X_2 – H, галоген, или независимые алкилированные группы. На значение потенциалов этих окислительно-восстановительных молекул влияет тип и положение заместителей, связанных с ароматическим кольцом, и в большинстве случаев оно распо-

ложено в диапазоне 3.8–4.0 В относительно Li^+/Li с обратимым электрохимическим окном вплоть до 4.2 В [128, 129]. Тем временем положение алкоксильных групп и заместителей, а также тип заместителей, влияют на обратимость и эффективность редокс-реакции этих соединений. Согласно их окислительно-восстановительным потенциалам и электрохимической стабильности соединения семейства анизолов являются наиболее подходящими для ЛИА с $LiFePO_4$ -катодом.

Dantsin с соавт. [131] ввел новый подход к разработке редокс-добавки. Они сообщили, что слабокоординированные кластеры перфторборана с солями, т. е. литий фтордодекарбонаты ($Li_2B_{12}F_xH_{12-x}$), не только функционируют как соль электролита, но служат также и редокс-добавкой. Анион $(B_{12}F_xH_{12-x})^2$ может быть окислен обратимо в анион с зарядом (-1) при ~4.5 В, что является самым высоким потенциалом из известных, при котором работают редокс-добавки без ухудшения структуры. Поэтому данный вид редокс-добавки обеспечивает защиту от перезаряда и хорошо подходит для высоковольтных катодов, таких как $LiCoO_2$ и $LiMn_2O_4$. В работе [130] также сообщалось, что можно менять окислительно-восстановительный потенциал добавки, изменяя степень фторирования в фтордодекарбонатном анионе. Испытания проводились в малогабаритной ячейке состава $C/LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ с добавлением данной соли. Результаты исследований показали, что 1С-перезаряд в течение почти 100 часов не показал видимой потери разрядной емкости.

Другая добавка – «добавка выключения» – базируется на идее, что при высоких потенциалах молекулы добавок полимеризируются с выделением газа, который, в свою очередь, активизирует токопрерывающее устройство, в то время как конечный полимер покрывает поверхность катода и изолирует его от дальнейшего перезаряда. Большинство таких добавок принадлежит к соединениям ароматического ряда, например циклогексилбензолу [131] и бифенилу [132–134].

Lee с соавт. [132] сообщил, что смесь циклогексилбензола с бифенилом намного более эффективно защищает от перезаряда (до 12 В/2 А для 0.76 А·ч ячейки $C/LiCoO_2$), чем один циклогексилбензол. Использование комплексной добавки такого рода является новым подходом к более эффективной защите от перезаряда.

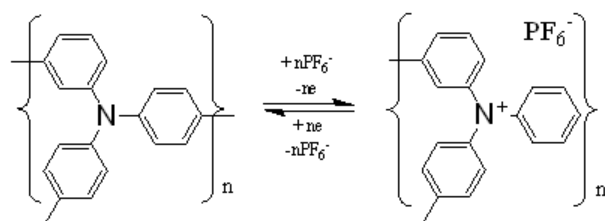
Позже Abe с соавт. [134] сообщил, что некоторые производные бензола (бифенил и о-терфенил) и гетероциклические соединения (фуран, тиофен, N-метилпиррол и 3,4-этилендиокситиофен) могли

быть электрохимически окислены для образования очень тонкой плёнки на поверхности катода во время циклирования аккумулятора. Конечная пленка обладает электрической проводимостью, поэтому ее назвали «электропроводящей мембраной». В случае небольшого количества добавки такая мембрана может улучшать циклируемость катода.

Большинство из «добавок выключения», описанных выше, могут увеличивать смачиваемость неполярного полиолефинового сепаратора жидким электролитом из-за их неполярных свойств. Отрицательное воздействие этих соединений проявляется только при длительной работе или при хранении ЛИА из-за медленного и необратимого их окисления.

Ху в работе [71] сообщил, что LiBOB также может работать как «добавка выключения» при перезаряде. При испытаниях 1С-перезаряда на 8 А·ч цилиндрических ЛИА LiBOB-аккумулятор проявил только умеренный нагрев с максимальной температурой не выше 100 °С, и не наблюдалось никакого огня и искр, в то время как LiPF₆ – аккумулятор не только загорелся, но также и взорвался с максимальной температурой, достигающей 400 °С. Превосходная защита от перезаряда LiBOB-аккумулятора приписана тому факту, что «молекулярные половинки» LiBOB а именно оксалаты окисляются кислородом, получаемым от катода с выделением CO₂. Этот процесс производит намного меньше теплоты, чем окисление растворителей, которое происходит в LiPF₆-аккумуляторе. В результате умеренного окисления соли LiBOB выделяется CO₂, давление которого открывает клапан безопасности прежде, чем происходит тепловой разогрев ЛИА. Подобный результат также был представлен Amine с соавт. [135], которые показали хорошую работу ячейки состава C/LiBOB + электролит/шпинель в экстремальных условиях эксплуатации.

Feng с соавт. [136] синтезировал композит политрифениламин (РТРАп) в сочетании с Al₂O₃ и политетрафторэтиленом как электроактивный сепарационный материал для защиты от перезаряда. Испытания проводились в аккумуляторе Li/LiFePO₄ с 1 М LiPF₆ в EC/DMC. Показано, что при значении потенциала около 3.75 В происходит изменение заряда РТРАп-сепаратора, и ток останавливается. Проводимость РТРАп может меняться на 9 порядков величины для допированного и дедопированного анионом PF₆⁻ политрифениламина:



В работе Shim с соавт. [137] ароматические соединения, такие как бифенил, циклогексилбензол и частично гидратированный третфенил (H-*m*TP), были испытаны в качестве добавок от перезаряда в электролитах ЛИА с углеродным анодом и LiCoO₂-катодом. Они были электрохимически полимеризованы для образования пассивирующих плёнок на поверхности LiCoO₂-анода в условиях перезаряда. Был исследован механизм реакции. Найдено, что образуются олигомеры, имеющие по 6–12 бензольных колец, связанных по орто-позициям фенильных групп. Образование олигомеров не зависит от структуры исходных мономеров, а также температуры (25 или 60 °С), так как звено циклогексана в циклогексилбензоле или в H-*m*TP конвертируется в бензольную группу путём отрыва водородных атомов после полимеризации.

6.2. Добавки в электролит от воспламенения ЛИА

Главным препятствием для применения ЛИА в электрических транспортных средствах является высокая воспламеняемость жидких электролитов. Поэтому много исследований было сосредоточено на поиске добавки от воспламенения «Fair Retard» (FR). Существуют два механизма понижения воспламеняемости:

- физический процесс, который заключается в создании изоляционного слоя между конденсированной и газовой фазами, для того чтобы остановить процесс горения;
- химический процесс, заключающийся в остановке радикальных цепных реакций, ответственных за реакцию горения в газовой фазе.

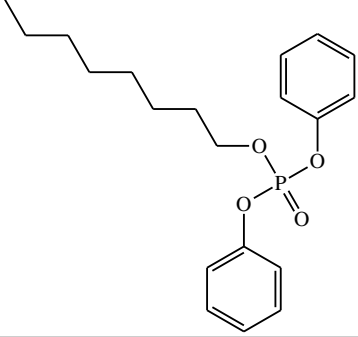
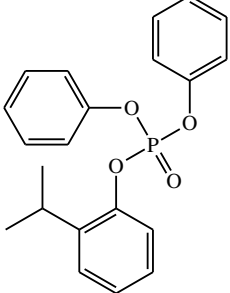
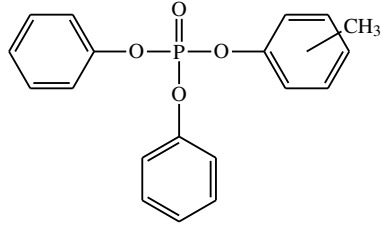
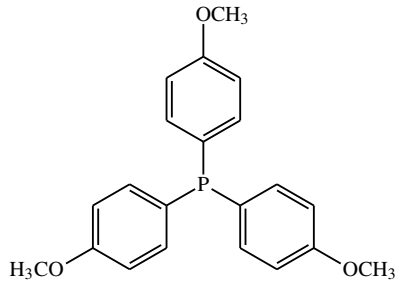
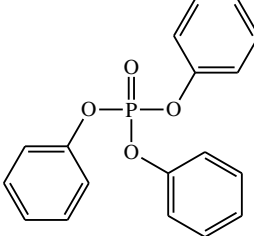
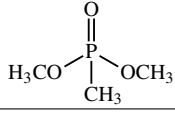
Хотя эти два процесса являются сосуществующими в большинстве случаев, первый более применим к конденсированной фазе, в то время как последний к пару. Пока большинство FR-добавок, используемых в жидких электролитах, базируется на органических соединениях фосфора [138,139] и их галогенированных производных [140].

Рассмотрим, как работают FR-добавки на примере соединений, представленных в табл. 4.

Shim с соавт. [141] исследовал влияние дифениллоктил фосфата DFOP (см. табл. 4) в качестве огнезащитной и пластифицирующей добавки на электро-

Таблица 4 / Table 4

Структуры фосфатов, используемых как FR-добавки
Structures of phosphates used as FR additives

FR-добавка	Структурная формула	Структура FR-добавки
Дифенилоктил фосфат, DFOP	$C_{20}H_{27}O_4P$	
4-изопропилфенилдифенил фосфат, IPPP	$C_{21}H_{21}O_4P$	
Крезилдифенил фосфат, CDP	$C_{19}H_{17}O_4P$	
Три-(4-метоксифенил) фосфат, TMPP	$(C_6H_5OCH_3)_3PO_4$	
Трифенилфосфат, TPP	$(C_6H_5O)_3PO$	
Диметилметил фосфат, DMMP	$(CH_3O)_2POCH_3$	

химические характеристики ЛИА состава C/LiCoO₂. Были приготовлены электролиты на основе 1.15 M LiPF₆ в EC:EMC с разной концентрацией DFOP (5, 10, 20, 30 мас. %). Окислительный потенциал электролита повышался с увеличением концентрации DFOP, но при этом на ДСК-диаграмме электролита не было сильно выраженного эндотермического пика, как у исходного состава, что говорит о его термической устойчивости. Лучшим составом оказался электролит с содержанием 10 мас. % DFOP. После 40 циклов заряда/разряда данный состав электролита оказался оптимальным для защиты поверхности электрода путём образования тонкого поверхностного слоя, что улучшило электрохимические характеристики ячейки из-за уменьшения необратимой ёмкости в течение первого цикла заряда.

В следующей работе этих же авторов [142] было изучено влияние добавки DFOP на морфологию электродов после 100 циклов заряда-разряда при скорости заряда 1C (рис. 15), из которых видно, как DFOP «обволакивает» частицы активного материала обоих электродов, в особенности углеродного анода.

Анод (рис.15, а) полностью покрыт повторяющимся слоем плёнки SEI за счёт полимеризации DFOP. Этот слой толще, чем на электроде без DFOP. LiCoO₂-катод (рис. 15, б) покрыт тонкой и равномерной плёнкой, что значительно отличается от толстой плёнки на поверхности анода (см. рис. 15, а).

В комплексной работе этих же авторов [113] совмещены разные функциональные добавки трифенилфосфат TPP (см. табл. 4), а также TPP с винилацетатом (VA), VC, винилэтиленкарбонатом (VEC), бифенилом (BP) [113]. Электрохимическое поведение и термическая стабильность изучалась в ячейке C/LiCoO₂ с электролитом 1.1 M LiPF₆ в EC:EMC (4 : 6, об.). Содержание TPP было 3 мас. %, остальных добавок – 1 мас. %. Растворы, содержащие 1 мас. % VA или VC, были электрохимически стабильны до 5 В относительно Li⁺/Li. Кроме того, термическая стабильность TPP-содержащего электролита значительно повышалась при добавлении в раствор VA или VC. Данные добавки действуют аналогично DFOP – образуют защитную плёнку на поверхности анода и катода (см. рис. 15). Наиболее «заплавленными» электроды становятся в присутствии как VA, так и VC; кроме того, циклируемость в их присутствии также улучшается одинаковым образом. Поэтому такое совмещение TPP+VC (VA) является очень перспективным с точки зрения как улучшения циклируемости, так и безопасности ЛИА.

Дальнейшие исследования показали [113,143], что электролит, содержащий VEC+BP, имел более

высокую термическую стабильность, чем VA+VC. Более того, ячейки с VEC+BP имели лучшие циклические характеристики, чем у электролита с VA+VC. Эти исследования подтверждают возможность применения комплексной добавки VEC+BP в электролит для улучшения характеристик ячейки и термической стабильности электролита на основе TPP для ЛИА.

В работе Wang с соавт. [144] был исследован 4-изопропилфенилдифенил фосфат IPPP (см. табл. 4) в качестве FR-добавки в электролит состава 1 M LiPF₆ в EC:DEC (1 : 1 по массе). Были изучены электрохимические характеристики ячейки LiCoO₂/IPPP + электролит/C. Найдено, что добавка IPPP ухудшает электрохимические свойства ячейки. Поэтому была определена оптимальная концентрация добавки IPPP 5–10 %, которая давала минимальный отрицательный эффект на работу ЛИА.

В более поздней работе [145] эти же авторы исследовали IPPP в качестве добавки, повышающей термическую стабильность углеродных анодов в ЛИА. Введение 5–10 мас. % этой добавки в электролит способствует уменьшению деградации ячейки Li/электролит/C.

Для повышения безопасности литий-ионных аккумуляторов тот же коллектив авторов [146] исследовали крезилдифенилфосфат CDP (см. табл. 4) в качестве FR-добавки в электролит состава 1 M LiPF₆ в EC/DEC (1 : 1 по массе). Результаты показали, что при добавлении CDP в количестве 5, 10, 15 мас. % повышается термическая стабильность электролита и ЛИА, а электрохимические характеристики ячейки LiCoO₂/CDP + электролит/C не ухудшаются только в электролите с 10 мас. % CDP. Это вызвано тем, что соотношение между CDP и электролитом (10 : 90 по массе) близко к стехиометрическому соотношению реакции образования стабильной границы раздела фаз. Таким образом, электролит с 10 мас. % CDP повышает безопасность ЛИА и сохраняет его электрохимические свойства.

Рассмотрим механизм работы CDP [146]. Фосфатные соединения известны как антипирены, которые могут вступать в реакцию по радикальному механизму как в паровой, так и в конденсированной фазе. Здесь CDP в основном функционирует в конденсированной фазе, так как не происходит горение. Во-первых, CDP разлагается до H₃PO₄, а затем протекает процесс обугливания растворителей EC и DEC под воздействием H₃PO₄ с выделением углерода. Таким образом, электрод покрывается изолирующим слоем углерода и побочные реакции прекращаются.

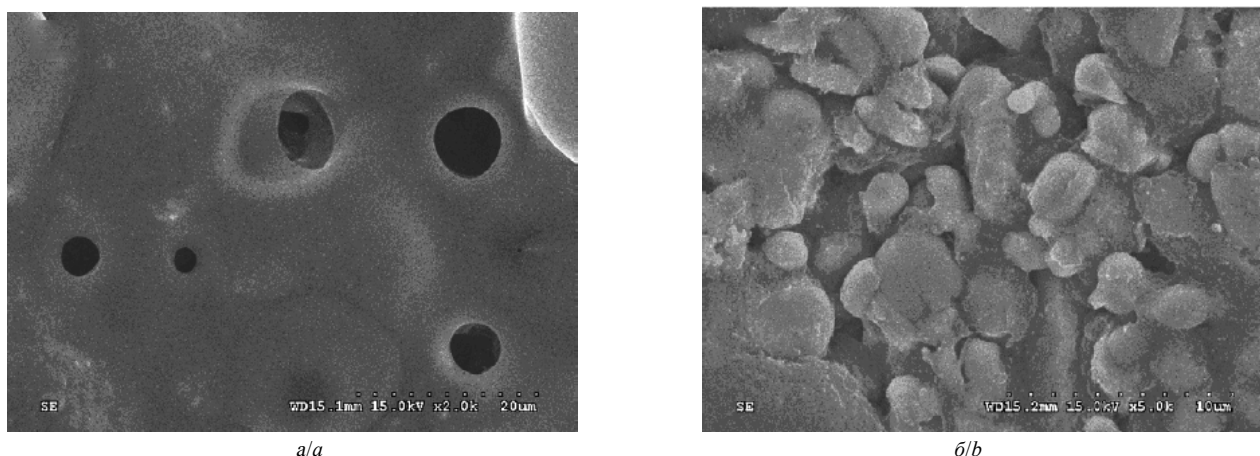


Рис. 15. Микрофотографии углеродного анода (а), LiCoO₂-катода (б) после 100 циклов заряда-разряда в электролите с добавлением DFOP [142]

Fig. 15. Micrographs of the carbon anode (a), LiCoO₂ cathode (b) after 100 charge-discharge cycles in the electrolyte with the addition of DFOP [142]

Feng с соавт. [147] сообщил о синтезе нового соединения, три-(4-метоксифенил) фосфата ТМРР (см. табл. 4), который был исследован в качестве FR-добавки к электролиту. Было установлено, что эта добавка может привести к снижению горючести электролита и тем самым улучшить термическую стабильность ЛИА. Более того, это вещество также может полимеризоваться при 4.35 В (относительно Li⁺/Li) с образованием проводящего полимера. Но при добавлении ТМРР (от 0 до 15 мас.%) в электролит состава 1 М LiClO₄ EC/DEC проводимость снижается за счёт высокой вязкости добавки. Для обеспечения высокой огнестойкости системы и сохранения приемлемой проводимости электролита была выбрана оптимальная концентрация добавки – 10 мас.%. Таким образом, можно использовать ТМРР для защиты от перезаряда и повышения огнестойкости ЛИА.

В другой работе этих же авторов [148] был исследован диметилметилфосфат (DMMP). Главной проблемой использования в электролитах DMMP является его разложение на поверхности углерода, что препятствует процессу заряда-разряда на аноде. Электрохимическая несовместимость этого растворителя с углеродным анодом может быть решена путём использования подходящих добавок, которые способны образовывать плёнки SEI. Установлено, что при добавлении хлор-этиленкарбоната (Cl-EC) в качестве электролитной добавки электрохимическое восстановление DMMP может быть полностью подавлено, углеродный анод при этом хорошо циклируется с высоким начальным КПД (~84%). Призматические аккумуляторы C/LiCoO₂ с использованием электролита состава 1 М LiClO₄ + 10% Cl-EC + DMMP выдают почти такие же зарядные и разрядные характеристики

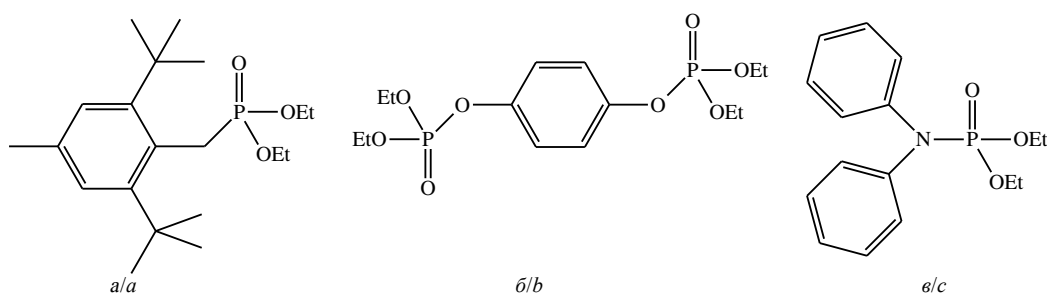


Рис. 16. Ароматические фосфорсодержащие сложные эфиры: диэтил (2,6-ди-tert-бутил-4-метилфенил)фосфат (TRI-001) (а); диэтил-фосфоро-дифениламидат (TRI-013) (б); 1,4-финилентетраэтил бис(фосфат) (TRI-311) (в) [149]

Fig. 16. Aromatic phosphorus-containing esters: diethyl (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl) phosphate (TRI-001) (a); Diethylphosphoro-diphenylamidate (TRI-013) (b); 1,4-finylenetetraethyl bis (phosphate) (TRI-311) (c)

ки, как те, в которых используются обычные карбонатные электролиты, что свидетельствует о возможности использования этого нового электролита для создания негорючих ЛИА.

В работе Mandal с соавт. [149] было проведено сравнительное изучение трёх новых ароматических фосфорсодержащих сложных эфиров (рис. 16), которые заметно подавляют термический разгон ЛИА.

Электрохимическая стабильность добавок при 25 °С: 4.1 В для TRI-311, 4.9 В для TRI-013 и 4.3 В для TRI-001. Таким образом, добавка TRI-013 является стабильной в пределах рабочего напряжения аккумулятора. При введении 2 мас. % этой добавки в электролит проводимость составляет около 7.5 мСм·см⁻¹.

Была измерена температура экзотермической реакции электролита с литиевым анодом при добавлении различных добавок в количестве 5 мас. %. У исходного электролита 1 М LiPF₆ в EC/DMC (1 : 1, об.) без добавок она составляет 177 °С. У электролита с TRI-311 она повысилась до 203 °С, для TRI-001 – до 240 °С, а у TRI-013 – более 300 °С, что является лучшим показателем для термической стабильности данных электролитов.

В табл. 5 представлены ДСК-данные для экзотермических реакций полностью заряженного LiN_{0.8}Co_{0.2}O₂-катода и углеродного анода с электролитом при содержании трёх добавок. Для ДСК-исследований ячейки двух видов – полностью заряженные и разряженные – разбирались, и полностью заряженный электрод помещали вместе с электролитом в стандартную алюминиевую чашку и снимали ДСК-диаграмму при скорости 10 °С мин⁻¹ в диапазоне температур 30 – 350 °С.

Результаты этих исследований (см. табл. 5) показали, что эти добавки значительно снижают максимальный удельный тепловой поток (Вт/г). Таким образом, использование данных добавок (2–5 мас. %) в электролитах обеспечивает эффективную защиту от перегрева ЛИА, тем самым улучшая безопасность

путём сведения к минимуму риска возникновения пожара и взрыва.

Кроме фосфорсодержащих добавок, для безопасности ЛИА используются и другие классы органических соединений.

Производные пиразола могут обеспечивать термическую защиту катодов, так как они помогают образовать толстую защитную плёнку [150]. Среди исследуемых пиразолов бис(трифторметил)пиразол (ВТРМП) является лучшим ингибитором воспламенения. Кроме того, показано, что при циклировании ячейки с электролитом с ВТРМП ёмкость сохраняется лучше, чем в ячейке без этой добавки.

Триазины также хорошо известные антипирены, однако их свойства для применения в ЛИА недостаточно изучены. Огнезащитные вещества могут играть важную роль в предотвращении опасных ситуаций, которые могут возникнуть при повреждении корпуса аккумулятора или при использовании его не по назначению. Тем не менее добавление антипиренов для аккумуляторов может привести к снижению их электрохимических характеристик из-за непроводящих свойств добавок. Для того чтобы преодолеть этот недостаток, был исследован фторированный материал, потому что фторирование компонентов электролита, как правило, препятствует ухудшению электрохимических характеристик.

Авторы [151] исследовали в качестве добавки триазин, обогащенный фторидом, 2,4,6-трис(трифторметил)-1,3,5-триазин (ТТРМПТ, рис. 17), в присутствии которого ячейки с заряженными катодами или анодами показали отличную термическую стабильность.

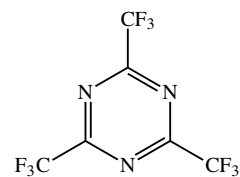


Рис. 17. Структура ТТРМПТ [151]

Fig. 17. Structure of TTPMT [151]

Таблица 5 / Table 5

ДСК данные для экзотермической реакции полностью заряженного LiN_{0.8}Co_{0.2}O₂ катода и углеродного анода с электролитом при содержании различных добавок [148]

DSC data for the exothermic reaction of a fully charged LiN_{0.8}Co_{0.2}O₂ cathode and a carbon anode with an electrolyte at Content of various additives [148]

Состав электролита	Максимальный тепловой поток, Вт/г		Начальная температура, °С	
	Катод	Анод	Катод	Анод
1 М LiPF ₆ в EC:DMC (1 : 1)	15.3	5.1	213	248
+ 5 мас. % TRI-311	4.9	4.2	220	280
+ 5 мас. % TRI-013	7.2	1.2	210	203
+ 5 мас. % TRI-001	5.7	2.5	200	263

При добавлении в электролит 5 мас. % ТТРМТ тепловой эффект реакции выделения кислорода на катоде уменьшается на 54%. При добавлении ТТРМТ свойства пассивирующей плёнки на электроде меняются, а именно снижается сопротивление переносу заряда, которое способствует увеличению заряда во время циклирования, ёмкости и высокой скорости разряда аккумулятора.

В дополнение к фосфатам и фосфазенам P(V) о фосфатах с P(III) также сообщили как о очень эффективных FR-добавках [139, 152]. Преимущества фосфатов с P(III) по отношению к фосфатам с P(V) состоят в том, что:

- они превосходят их в облегчении формирования SEI [152];

- они способны к дезактивации PF₅.

Было найдено, что среди этих соединений трис(2,2,2-трифторэтил) фосфит (ТТФР) может быть очень многообещающим не только для уменьшения воспламеняемости жидкого электролита, но также и улучшения циклируемости ЛИА [152]. Например, добавка 5 мас. % ТТФР в электролит состава 1 M LiPF₆ в PC/EC/EMC (1:1:3) значительно улучшила циклируемость ЛИА, хотя этого количества недостаточно для подавления воспламеняемости. При увеличении содержания ТТФР до 20 мас. % в качестве со-растворителя электролит стал невоспламеняемым, и литий-ионная ячейка была проциклирована при 60 °C в течение 200 циклов без видимой потери ёмкости.

6.3. Ионные жидкости как безопасные растворители

В качестве альтернативы легколетучим растворителям, которые используются в огромном количестве в разных областях электрохимии, в 1980 г. был разработан принципиально новый класс соединений – ионные жидкости (ИЖ). Физико-химические свойства ионных жидкостей можно варьировать путём комбинирования катионов и анионов. В отличие от большинства стандартных растворителей, являющихся молекулярными, ионные жидкости являются солями с низкой (обычно ниже 100 °C) температурой плавления.

Коммерческие ЛИА с углеродным анодом и электролитом на основе органического растворителя имеют высокое рабочее напряжение, высокую плотность энергии и хорошую циклируемость, но они небезопасны. Чтобы разработать действительно безопасный мощный ЛИА, подходящий для электрических или гибридных транспортных средств, необходим новый вид невоспламеняющегося электролита. Поэтому в настоящее время возрос интерес к

возможному использованию ионной жидкости (или расплавленной соли при комнатной температуре) в качестве негорючих электролитов [153].

ИЖ, которые могут быть использованы в качестве компонентов электролита в ЛИА, – это соли четвертичного аммония, типа тетраалкиламмоний R₄N⁺ или основанные на циклических аминах, ароматических (пиридин, имидазол) и насыщенных (пиперидин, пирролидин). Большинство ИЖ состоит из неорганических анионов BF₄⁻, PF₆⁻ или органических Tf⁻, TFSI⁻ или BETI⁻.

Ионные жидкости структурно составлены из ионов с сильным кулоновским взаимодействием. Следовательно, они являются очень вязкими, показывают низкое давление пара и сильную тенденцию к переохлаждению. Низкое давление пара делает их фактически невоспламеняющимися, что является главной причиной интереса в таком типе электролитов для ЛИА. Однако высокая вязкость может вызывать некоторые трудности в использовании ИЖ. Так, например, для EMImBF₄ величина вязкости составляет 37 Па·с при 25 °C.

Проводимость при комнатной температуре апротонных ИЖ находится в пределах диапазона от 0.1 до 18 мСм·см⁻¹. Проводимость на уровне 10 мСм·см⁻¹ типична для ионных жидкостей на основе катиона [EMIm⁺] (14 мСм·см⁻¹ для [EMIm⁺][BF₄⁻]), подобна проводимости для классических электролитов на основе растворов литиевых солей в смесях циклических карбонатов. Однако ИЖ на основе таких катионов, как пирролидин или пиперидин, показывают более низкие проводимости, на уровне 1–2 мСм·см⁻¹. Растворение LiX соли в AX ионных жидкостях приводит к литий-содержащему электролиту [Li⁺]_m[A⁺]_n[X⁻]_(m+n) с увеличенной вязкостью и более низкой проводимостью.

Электрохимическая стабильность жидких апротонных солей четвертичного аммония варьируется в широких пределах 4–6 В. Жидкие соли имидазолия стабильны до 4 В, в то время как пиперидин и пирролидин или соли тетраалкиламмония, особенно на основе имидного аниона, стабильны до 6 В. Такая стабильность достаточна, чтобы использовать ИЖ в качестве электролита в ЛИА.

Числа переноса по ионам Li⁺ в ионных жидкостях, содержащих соли лития, мало изучены. Кроме того, должно быть принято во внимание, что числа переноса можно корректно измерить только в случае разбавленных растворов солей в молекулярных растворителях, в то время как ионные жидкости являются 100%-ными солями с сильными ион-ионными взаимодействиями. Следовательно, интерпретация опубликованных чисел переноса для иона

Li^+ трудна. Однако низкие значения литиевых чисел переноса могут привести к концентрационной поляризации ЛИА с ИЖ в качестве электролита. Так, в работе [154] измеренные методом ЯМР числа переноса для катиона Li^+ в системе $\text{LiBF}_4 - \text{EMImBF}_4$ составили всего 0.045 при концентрации соли LiBF_4 1.5 моль. Система $\text{LiBF}_4 - \text{EMImBF}_4 -$ карбонатный растворитель – была исследована в работе [155, 156] методом жидкостной масс-спектрометрии. Найдено, что EMImBF_4 существует преимущественно в виде ассоциатов анионов и катионов. Максимальную относительную интенсивность имеют тройные ассоциаты катион $[(\text{EMIm})_2(\text{BF}_4)]^+$ и анион $[(\text{EMIm})(\text{BF}_4)_2]^-$, поэтому можно сделать вывод, что эти комплексные ионы являются основными носителями заряда. Качественный состав катионов и анионов EMImBF_4 при добавлении ЕС и РС не изменялся, но со временем менялась их количественная характеристика. Медленный характер перехода к равновесному состоянию является характерным для этой жидкой системы и указывает на ее высокую структурированность. В системе $\text{LiBF}_4 - \text{EMImBF}_4 - \text{EC/PC}$ преобладающим анионом становится $[\text{Li}(\text{BF}_4)_2]^-$, причем он стабилен как во время хранения, так и при смене растворителя. Другая картина наблюдается в составе катионов. В пропиленкарбонате преобладающим становится тройной ассоциат $[(\text{EMIm})_2(\text{BF}_4)]^+$, а в этиленкарбонате с ним сравнивается по интенсивности катион EMIm^+ . Такое различие может быть связано с разной сольватирующей способностью этих растворителей. Таким образом, в растворе $\text{LiBF}_4 - \text{EMImBF}_4$ в РС или ЕС основными носителями заряда являются тройные ассоциаты $[(\text{EMIm})_2(\text{BF}_4)]^+$ и $[(\text{Li})^+(\text{BF}_4)_2]^-$, что значительно уменьшает проводимость по катионам Li^+ .

Несмотря на результаты исследований $\text{LiBF}_4 - \text{EMImBF}_4$ [154,155] испытания в ЛИА на основе $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ -анода и LiCoO_2 -катода этой же электролитной системы [157] показали результаты циклирования, сходные с электролитом $\text{LiBF}_4\text{-GBL/EC}$ при скорости 0.2С.

Кроме изучения жидких электролитных систем на основе ИЖ и соли лития, появились работы и по одновременному введению добавок для формирования SEI. Guerfi с соавт. [158] исследовал использование EMImTFSI , PMImTFSI и HMImTFSI в качестве добавок к стандартным электролитам, содержащим 2 мас. % VC. Было найдено, что оптимальное содержание ИЖ по отношению к вязкости и ионной проводимости составляет от 30 до 40 мас. %. Кроме того, испытания в ячейке C/LiFePO_4 показали улучшение циклируемости углеродного анода и успешную интеркаляцию иона Li^+ в LiFePO_4 -катод. Таким образом, правильный подбор добавки ИЖ одновре-

менно с VC может не ухудшать, а даже улучшать электрохимические свойства жидкого электролита.

Теперь рассмотрим работы по исследованию электролитов с ИЖ на безопасность, которую они должны обеспечивать. Предлагаемые благоприятные свойства в целом включают в себя низкие теплоты реакции с активными материалами, что приводит к повышению безопасности, а также низкой концентрационной поляризации, если ИЖ используются в качестве добавок [159, 160]. ИЖ являются ингибиторами горения просто за счёт снижения содержания воспламеняющегося растворителя, но количество ИЖ, используемых в качестве добавок, должно быть тщательно оптимизировано, что связано с очень высокой вязкостью ИЖ и низкой ионной проводимостью.

Larush и соавт. [161] исследовал влияние 10% -ной добавки ионной жидкости на термостабильность стандартного электролита на примере широкого ряда ИЖ (с катионами пирролидин и имидазолий HMIm^+ , EMIm^+ , BMPyr^+ и MEMPy^+ и анионами BOB^- , TFSI^- и FAP^-). Исследована термическая стабильность электролитов с погруженным электродным материалом (Li -металл, $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ -катод) и без него. Было обнаружено, что использование катиона пирролидина и FAP^- или TFSI^- анионов значительно повышает стабильность $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ -катода, поскольку температура начала тепловых реакций увеличивается на 25 °С и выделение тепла уменьшается.

Arbizzani с соавт. [162] изучил тепловые и огнезащитные свойства смесей обычного электролита с BMPyrTFSI . Обнаружено, что все смеси менее летучи, чем обычный электролит, и при содержании 30% ИЖ становятся невоспламеняемыми. Тем не менее большее время горения пламени вызвало воспламенение всех смесей. Предполагается, что процесс горения ИЖ-смесей был вызван парами органического растворителя – важное наблюдение при определении общего поведения безопасности смесей электролита.

An с соавт. [163] сообщил о том, что 50% Pip13TFSI в стандартном электролите + добавка 2% LiBOB повышает температуру начала термического разложения и негорючесть. Было обнаружено, что приемлемая циклируемость достигается при скорости 0.3С. LiBOB был добавлен в целях улучшения плохой способности ИЖ к формированию SEI.

Интересно, что используется и обратный подход к получению безопасных электролитов, классические ингибиторы горения и карбонатные растворители предложены в качестве добавок к электролитам на основе ИЖ. Здесь целью является улучшение низкой ионной проводимости и плохой способности

ИЖ к образованию SEI. Так, Lalia с соавт. [164] добавил 20 мас. % смеси триэтилфосфата и этиленкарбоната (1 : 1) в 0.6 М LiTFSI раствор в $\text{Pip}_{13}\text{TFSI}$ и исследовали его в ячейке $\text{C}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$. Эти $\text{Pip}_{13}\text{TFSI}$ -электролиты обладали низкой воспламеняемостью и хорошими электрохимическими свойствами.

В обзорной статье Lewandowski с соавт. [165] проанализировал большой ряд ионных жидкостей в качестве электролитов для ЛИА. Формирование SEI на поверхности анода является критическим для правильной работы ЛИА, включая те, которые работают с ИЖ в качестве электролитов. Использование молекулярной добавки к ионной жидкости – один из самых эффективных путей для формирования защитного покрытия на электродной поверхности. Однако SEI можно также формировать электрохимической реакцией катиона или аниона ИЖ. Следовательно, каждый новый электролит, основанный на ИЖ, или полимерный электролит с ИЖ в качестве пластификатора должен быть охарактеризован с точки зрения его способности к формированию SEI.

Reale с соавт. [166] исследовал электрохимические свойства 0.2 М раствора LiTFSI- $\text{Pu}_{24}\text{TFSI}$ с двумя типичными электродами ЛИА, а именно с $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -анодом и с LiFePO_4 -катодом. Результаты импедансной спектроскопии показали, что оба электрода подвергались пассивации с формированием на их поверхности устойчивого SEI с низким сопротивлением, присутствие которого очень выгодно с точки зрения обеспечения обратимости и безопасности электродных процессов. Показано, что 0.2 М раствор LiTFSI в $\text{Pu}_{24}\text{TFSI}$ имеет широкое анодное окно стабильности ~4.5 В относительно Li^+/Li , в то время как катодное окно очевидно ограничено ~ 1.5 В, вероятно, из-за восстановления катиона ИЖ. Однако было показано, что начальное разложение приводит к формированию SEI, который обеспечивает последовательное увеличение катодной стабильности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На настоящий момент наиболее изученными и проверенными являются жидкие электролиты на основе LiPF_6 в органических электролитах на основе трёх и более органических растворителей (этиленкарбоната, диметилкарбоната и этилметилкарбоната), но данные электролиты не подходят к высоковольтным катодам, так как имеют низкую электрохимическую и термическую стабильность.

В настоящее время активно ведется поиск новых солей лития и новых апротонных растворителей для электролитов ЛИА. В качестве новой соли в первую очередь рассматривается LiBOB. Несмотря на недостатки использования LiBOB (ограниченная

растворимость в линейных карбонатных растворителях, меньший потенциал разложения, чем LiPF_6), концерн «Chemetall» коммерциализировал данный продукт для научных исследований и разработок. Другим потенциальным кандидатом в качестве соли электролита является LiFAP, совсем недавно коммерциализированная фирмой «Merck KGaA», которая проявляет превосходные характеристики по отношению к коммерчески доступному LiPF_6 .

Исследования в области разработки новых солей для замены LiPF_6 с целью снижения опасности аккумуляторов и обеспечения лучшей сохранности являются оправданными. Коммерциализация солей LiBOB и LiFAP и предложение новых апротонных растворителей открывают новые направления для исследования электролитов литий-ионных аккумуляторов, в том числе для высоковольтных катодов, интерес к которым в настоящее время значительно вырос [167, 168].

Использование добавок к жидкому электролиту – один из наиболее экономичных и эффективных методов для совершенствования литий-ионных аккумуляторов. Каждая добавка обладает одной или более уникальной функцией для улучшения работы аккумулятора. Однако при использовании многих добавок наряду с улучшением существуют и отрицательные воздействия на работу ЛИА. Например, соответствующее количество винилкарбоната благоприятно для SEI формирования и циклирования лития, однако его избыток приводит к низкой эффективности циклирования и высокой скорости саморазряда. Среди многочисленных добавок литий бисоксалатоборат единственный, который является многофункциональным для усовершенствования ЛИА. Наряду с LiBOB добавка винилкарбоната также является общепризнанной, и в настоящее время именно эти две добавки широко используются в коммерческих электролитах.

Следует отметить, что улучшение работы ЛИА может быть достигнуто при комбинировании несколько добавок при условии, что они не будут мешать друг другу. Комплексные добавки дают намного большее улучшение свойств ЛИА, чем каждая по отдельности.

Таким образом, в данном обзоре рассмотрено современное состояние и перспективы развития электролитных систем для литиевых источников тока. В скором будущем исследователи создадут новое поколение электролитов с более высокими электрохимическими характеристиками и являющимися более безопасными, чем существующие в настоящее время 1 М раствор LiPF_6 в смеси карбонатных растворителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xu K.* Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 11503–11618. DOI: 10.1021/cr500003w.
2. *Aravindan V., Gnanaraj J., Madhavi S., Liu H.-K.* Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries // *Chem. Eur. J.* 2011. Vol. 17, № 51. P. 14326–14346. DOI: 10.1002/chem.201101486.
3. *Younesi R., Veith G. M., Johansson P., Edstrombe K., Veggea T.* Lithium salts for advanced lithium batteries: Li–metal, Li–O₂, and Li–S // *Energy Environ. Sci.* 2015. Vol. 8. P. 1905–1922. DOI: 10.1039/C5EE01215E.
4. *Zhang S. S.* The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 162, № 2. P. 1379–1391. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.040.
5. *Lex-Balducci A., Henderson W. A., Passerini S.* Electrolytes for lithium ion battery materials. *Lithium ion batteries: advanced materials and technologies* / eds. Y. Yuan, H. Liu, J. Zhang. Boca Raton, FL, CRC Press, 2011.
6. *Wilken S., Johansson P., Jacobsson P.* *Lithium Batteries: Advanced Technologies and Applications (First Edition)* / eds. B. Scrosati, K. Abraham M., Schalkwijk W., J. Hassoun, Hoboken, N J, John Wiley&Sons, Inc., 2013. DOI: 10.1002/9781118615515.index.
7. *Ue M.* Role-assigned electrolytes: additives. *Lithium-ion batteries: science and technologies* / eds. M. Yoshio, R. Brodd J., A. Kozawa, N.Y.: Springer-Verlag, 2009. 443 p. DOI: 10.1007/978-0-387-34445-4.
8. *Yoshio M., Nakamura H., Dimov N.* Development of lithium-ion batteries: from the viewpoint of importance of the electrolytes. *Lithium Ion Rechargeable Batteries: Materials, Technology, and New Applications* / eds. K. Ozawa, Hoboken, N J, Wiley-VCH, 2009. 336 p.
9. *Huggins R. A.* *Advanced Batteries.* Boston, MA: Springer US, 2009. 474 p. DOI: 10.1007/978-0-387-76424-5.
10. *Henderson W. A.* *Nonaqueous Electrolytes: Advances in Lithium Salts. Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries* / eds. T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue. N.Y.: Springer, 2014. Vol. 58. 476 p.
11. *Gores H. J., Barthel J., Zugmann S., Moosbauer D., Amereller M., Hartl R., Maurer A.* *Liquid Nonaqueous Electrolytes. Handbook of Battery Materials (Second Edition)* / eds. C. Daniel, J. O. Besenhard. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011. 989 p. DOI: 10.1002/9783527637188.ch17.
12. *Baskakova Yu. V., Yarmolenko O. V., Efimov O. N.* Polymer gel electrolytes for lithium batteries // *Russ. Chem. Rev.* 2012. Vol. 81, № 4. P. 367–380. DOI: 10.1070/RC2012v081n04ABEH004210.
13. *Harris W. S.* *Electrochemical studies in cyclic esters.* PhD Dissertation. University of California. Berkeley, UCRL-8381, 1958. 77 p.
14. *Plichta E., Slane S., Uchiyama M., Salomon M., Chua D., Ebner W. B., Lin H. W.* Two-dimensional distribution of sodium polysulfide composition in sulfur electrodes of sodium-sulfur cells // *J. Electrochem. Soc.* 1989. Vol. 136, № 7. P. 1865–1869. DOI: 10.1149/1.2097063.
15. *Handbook of batteries (Third ed.)* / eds. D. Linden, T. B. Reddy. McGraw-Hill, Inc., N.Y., 2002. 1453 p.
16. *Игнатова А. А., Тулибаева Г. З., Яромленко О. В., Фатеев С. А.* Электролитные системы для первичных литий-фторуглеродных источников тока и их работоспособность в широком интервале температур // *Электрохимия.* 2017. Вып. 53, № 1.
17. *Ignatova A. A., Yarmolenko O. V., Tulibaeva G. Z., Sheshtakov A. F., Fateev S. A.* Influence of 15-crown-5 additive to a liquid electrolyte on the performance of Li/CFx systems at temperatures up to –50 °C // *J. Power Sources.* 2016. Vol. 309. P. 116–121. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.075.
18. *Яромленко О. В., Баскакова Ю. В., Тулибаева Г. З., Богданова Л. М., Джавадян Э. А., Комаров Б. А., Сурков Н. Ф., Розенберг Б. А., Ефимов О. Н.* Влияние растворителей на свойства полимерного гель-электролита на основе полиэфирдиакрилата // *Электрохимия.* 2009. Вып. 45, № 1. P. 107–113. DOI: 10.1134/S1023193509010145.
19. *Goodenough J. B., Kim Y.* Challenges for rechargeable batteries // *J. Power Sources.* 2011. Vol. 196, № 15. P. 6688–6694. DOI: 10.1021/cm901452z.
20. *Bai Y., Tang Y., Wang Z., Jia Z., Wu F., Wu C., Liu G.* Electrochemical performance of Si/CeO₂ / Polyaniline composites as anode materials for lithium ion batteries // *Solid State Ionics.* 2015. Vol. 272. P. 24–29. DOI: 10.1016/j.ssi.2014.12.016.
21. *Sun X. G., Angell C. A.* New sulfone electrolytes for rechargeable lithium batteries.: Part I. Oligoether-containing sulfones // *Electrochem. Commun.* 2005. Vol. 7. P. 261–266. DOI: 10.1016/j.elecom.2005.01.010.
22. *Abouimrane A., Belharouak I., Amine K.* Sulfone-based electrolytes for high-voltage Li-ion batteries // *Electrochem. Commun.* 2009. Vol. 11. P. 1073–1076. DOI: 10.1016/j.elecom.2009.03.020.
23. *Li S., Li B., Xu X., Shi X., Zhao Y., Mao L., Cui X.* Electrochemical performances of two kinds of electrolytes based on lithium bis(oxalate)borate and sulfolane for advanced lithium ion batteries // *J. Power Sources.* 2012. Vol. 209. P. 295–300. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.03.004.
24. *Ping P., Wang Q., Kong D., Zhang C., Sun J., Chen C.* Dimethyl sulfite as an additive for lithium bis(oxalate)borate/γ-Butyrolactone electrolyte to improve the performance of Li-ion battery // *J. Electroanal. Chem.* 2014. Vol. 731. P. 119–127. DOI: 10.1016/j.jelechem.2014.07.033.
25. *Xing L. D., Vatamanu J., Borodin O., Smith G. D., Bedrov D.* Electrode/Electrolyte Interface in Sulfolane-Based Electrolytes for Li Ion Batteries: A Molecular Dynamics Simulation Study // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116, № 45. P. 23871–23881. DOI: 10.1021/jp3054179.
26. *Lee S. Y., Ueno L., Angell C. A.* Lithium Salt Solutions in Mixed Sulfone and Sulfone-Carbonate Solvents: A Walden Plot Analysis of the Maximally Conductive Compositions // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116. P. 23915–23920. DOI: 10.1021/jp3067519.
27. *Cui X., Zhang H., Li S., Zhao Y., Mao L., Zhao W., Li Y., Ye X.* Electrochemical performances of a novel high-voltage electrolyte based upon sulfolane and γ-butyrolactone // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 240. P. 476–485. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.063.
28. *Xue L., Ueno K., Lee S. Y., Angell A.* Enhanced performance of sulfone-based electrolytes at lithium ion battery electrodes, including the LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ high voltage cathode // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 262. P. 123–128. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.099.
29. *Hofmann A., Schulz M., Indris S., Heinzmann R., Harnemann T.* Mixtures of Ionic Liquid and Sulfolane as Electrolytes for Li-Ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 147. P. 704–711. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.09.111.
30. *Wu F., Zhou H., Bai Y., Wang H., Wu C.* Toward 5 V Li-Ion Batteries: Quantum Chemical Calculation and Electrochemical Characterization of Sulfone-Based High-Voltage Electrolytes // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. Vol. 7, № 27. P. 15098–15107. DOI: 10.1021/acsami.5b04477.
31. *Nanbu N., Watanabe S., Takehara M., Ue M., Sasaki Y.* Electrolytic characteristics of fluoromethyl methyl carbonate for lithium rechargeable batteries // *J. Electroanal. Chem.* 2009. Vol. 625. P. 7–15. DOI: 10.1016/j.jelechem.2008.09.022.
32. *Fears T. M., Sacci R. L., Winiarz J. G., Kaiser H., Tabub H., Veith G. M.* A study of perfluorocarboxylate ester solvents for lithium ion battery electrolytes // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 299. P. 434–442. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.08.098.
33. *Nagasubramanian G., Orendorff C. J.* Hydrofluoroether electrolytes for lithium-ion batteries: Reduced gas decomposition and nonflammable // *J. Power Sources.* 2011. Vol. 196. P. 8604–8609. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.078.

34. Newman G. H., Francis R. W., Gaines L. H., Rao B. M. Hazard investigations of LiClO₄/dioxolane electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 1980. Vol. 127. P. 2025–2027. DOI: 10.1149/1.2130056.
35. Jasinski R., Carroll S. Thermal Stability of a Propylene Carbonate Electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 1970. Vol. 117. P. 218–219. DOI: 10.1149/1.2407468.
36. Колосницын В. С., Духанин Г. П., Думлер С. А., Новаков И. А. Литийпроводящие полимерные электролиты для химических источников тока // *Журн. прикл. химии.* 2005. Вып. 78, № 1. P. 3–20. DOI: 10.1007/s11167-005-0222-2.
37. Yarmolenko O. V., Khatmullina K. G., Tulibaeva G. Z., Bogdanova L. M., Shestakov A. F. Towards the mechanism of Li⁺ ion transfer in the net solid polymer electrolyte based on polyethylene glycol diacrylate–LiClO₄ // *J. Solid State Electrochem.* 2012. Vol. 16. P. 3371–3381. DOI: 10.1007/s10008-012-1781-9.
38. Ue M., Fujii T., Zhou Z. B., Takeda M., Kinoshita S. Electrochemical properties of Li[C_nF_{2n+1}BF₃] as electrolyte salts for lithium-ion cells // *Solid State Ionics.* 2006. Vol. 177. P. 323–331. DOI: 10.1016/j.ssi.2005.10.023.
39. Plakhotnyk A. V., Ernst L., Schmutzler R. Hydrolysis in the system LiPF₆–propylene carbonate–dimethyl carbonate–H₂O // *J. Fluorine Chem.* 2005. Vol. 126, № 1. P. 27–31. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2004.09.027.
40. Campion C. L., Li W., Lucht B. L. Thermal decomposition of LiPF₆-based electrolytes for lithium-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, № 12. P. A2327–A2334. DOI: 10.1149/1.2083267.
41. Wang X., Naito H., Sone Y., Segami G., Kuwajima S. Electrochemical behavior of LiFePO₄/C cathode material for rechargeable lithium batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, № 10. P. A1996–A1973. DOI: 10.1149/1.2008988.
42. Li W., Campion C., Lucht B. L., Ravdel B., DiCarlo J., Abraham K. M. Additives for stabilizing LiPF₆-based electrolytes against thermal decomposition // *J. Electrochem. Soc.* Vol. 152, № 7. P. A1361–A1365. DOI: 10.1149/1.1926651.
43. Webber A. Conductivity and viscosity of solutions of LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, and their mixtures // *J. Electrochem. Soc.* 1991. Vol. 138, № 9. P. 2586–2590. DOI: 10.1149/1.2087287.
44. Foropoulos J., DesMarteau D. D. Synthesis, properties, and reactions of bis((trifluoromethyl)sulfonyl) imide, (CF₃SO₂)₂NH // *Inorg. Chem.* 1984. Vol. 23, № 23. P. 3720–3723. DOI: 10.1021/ic00191a011.
45. Ollivrin X., Alloin F., Nest J. F. L., Benrabah D., Sanchez J. Y. Lithium organic salts with extra functionalities // *Electrochim. Acta.* 2003. Vol. 48, № 14–16. P. 1961–1969. DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00173-7.
46. Gnanaraj J. S., Levi M. D., Gofer Y., Aurbach D., Schmidt M. LiPF₃(CF₂CF₃)₃: a salt for rechargeable lithium ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2003. Vol. 150, № 4. P. A445–A454. DOI: 10.1149/1.1557965.
47. Gnanaraj J. S., Zinigrad E., Asraf L., Sprecher M., Gottlieb H. E., Geissler W., Schmidt M., Aurbach D. On the use of LiPF₃(CF₂CF₃)₃ (LiFAP) solutions for Li-ion batteries. Electrochemical and thermal studies // *Electrochem. Commun.* 2003. Vol. 5, № 11. P. 946–951. DOI: 10.1016/j.elecom.2003.08.020.
48. Zinigrad E., Asraf L. L., Gnanaraj J. S., Gottlieb H. E., Sprecher M., Aurbach D. Calorimetric studies of the thermal stability of electrolyte solutions based on alkyl carbonates and the effect of the contact with lithium // *J. Power Sources.* 2005. Vol. 146, № 1–2. P. 176–179. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.177.
49. Aravindan V., Vickraman P. Polyvinylidene fluoride–hexafluoropropylene based nanocomposite polymer electrolytes (NCPE) complexed with LiPF₃(CF₂CF₃)₃ // *Eur. Polym. J.* 2007. Vol. 43, № 12. P. 5121–5127. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.10.003.
50. Aravindan V., Vickraman P. Characterization of SiO₂ and Al₂O₃ incorporated PVdF–HFP based composite polymer electrolytes with LiPF₃(CF₂CF₃)₃ // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 108, № 2. P. 1314–1322. DOI: 10.1002/app.27824.
51. Aravindan V., Vickraman P., Kumar T. P. Polyvinylidene fluoride–hexafluoropropylene (PVdF–HFP)-based composite polymer electrolyte containing LiPF₃(CF₂CF₃)₃ // *J. Non-Cryst. Solids.* 2008. Vol. 354, № 29. P. 3451–3457. DOI: 10.1016/j.jnoncrystol.2008.03.009.
52. Aravindan V., Vickraman P. Lithium fluoroalkylphosphate based novel composite polymer electrolytes (NCPE) incorporated with nanosized SiO₂ filler // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 115, № 1. P. 251–257. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.11.062.
53. Aravindan V., Vickraman P., Sivashanmugam A., Thirunakaran R., Gopukumar S. LiFAP-based PVdF–HFP microporous membranes by phase-inversion technique with Li/LiFePO₄ cell // *Appl. Phys. A.* 2009. Vol. 97, № 4. P. 811–819. DOI: 10.1007/s00339-009-5307-y.
54. Zhou Z. B., Takeda M., Ue M. Novel electrolyte salts based on perfluoroalkyltrifluoroborate anions: 1. Synthesis and characterization // *J. Fluor. Chem.* 2003. Vol. 123, № 1. P. 127–131. DOI: 10.1016/S0022-1139(03)00111-8.
55. Zhou Z. B., Takeda M., Fujii T., Ue M. Li[C₂F₅BF₃] as an electrolyte salt for 4 V class lithium-ion cells // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, № 2. P. A351–A356. DOI: 10.1149/1.1848211.
56. Yu B. T., Qiu W. H., Li F. S., Xu G. X. The electrochemical characterization of lithium bis(oxalato)borate synthesized by a novel method. *Electrochem // Solid-State Lett.* 2006. Vol. 9, № 1. P. A1–A4. DOI: 10.1149/1.2128122.
57. Serosati B. Power sources for portable electronics and hybrid cars: lithium batteries and fuel cells // *Chem. Rec.* 2005. Vol. 5, № 5. P. 286–297. DOI: 10.1002/tcr.20054.
58. Nakahara H., Yoon S. Y., Piao T., Mansfeld F., Nutt S. Effect of an additive to polysiloxane-based electrolyte on passive film formation on a graphite electrode // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 158, № 1. P. 591–599. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.09.050.
59. Nakahara H., Yoon S. Y., Nutt S. Analysis of the passive surface film on a graphite electrode charged in polysiloxane-based electrolyte // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 158, № 1. P. 600–607. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.09.041.
60. Nakahara H., Nutt S. Compounds in solid electrolyte interface (SEI) on carbonaceous material charged in siloxane-based electrolyte // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 160, № 2. P. 1355–1360. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.088.
61. Aravindan V., Vickraman P. A study on LiBOB-based nanocomposite gel polymer electrolytes (NCGPE) for Lithium-ion batteries // *Ionics.* 2007. Vol. 13, № 4. P. 277–280. DOI: 10.1007/s11581-007-0106-y.
62. Aravindan V., Vickraman P. Effects of TiO₂ and ZrO₂ nanofillers in LiBOB based PVdF/PVC composite polymer electrolytes (CPE) // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. Vol. 40, № 21. P. 6754–6759. DOI: 10.1088/0022-3727/40/21/040.
63. Aravindan V., Vickraman P., Kumar T. P. ZrO₂ nanofiller incorporated PVC/PVdF blend-based composite polymer electrolytes (CPE) complexed with LiBOB // *J. Membr. Sci.* 2007. Vol. 305, № 1–2. P. 146–151. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.07.044.
64. Aravindan V., Vickraman P. Synthesis and characterization of LiBOB-based PVdF/PVC–TiO₂ composite polymer electrolytes // *Polym. Eng. Sci.* 2009. Vol. 49, № 11. P. 2109–2115. DOI: 10.1002/pen.21463.
65. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. LiBOB-based gel electrolyte Li-ion battery for high temperature operation // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 154, № 1. P. 276–280. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.196.
66. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Enhanced performance of Li-ion cell with LiBF₄-PC based electrolyte by addition of small amount of LiBOB // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 156, № 2. P. 629–633. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.04.023.
67. Chen Z., Lu W. Q., Liu J., Amine K. LiPF₆/LiBOB blend salt electrolyte for high-power lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2006. Vol. 51, № 16. P. 3322–3326. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.09.027.
68. Xu W., Deng Z., Zhou X., Bolomey P. LiBOB as additive and mixed salt in electrolytes for rechargeable lithium ion batteries // 210th ECS Meet. Abstr. *Electrochem. Soc. Cancun*, 2006. P. 251.
69. Zinigrad E., Asraf L. L., Gnanaraj J. S., Salitra G., Aurbach D. On the thermal behavior of LiBOB, LiPF₆ and their solutions, a comparative Study // 210th ECS Meet. Abstr. *Electrochem. Soc. Cancun*, 2006. P. 245.

70. Azeez F., Li Y., Fedkiw P. LiBOB based electrolyte for Li ion batteries // 208th ECS Meet. Abstr. Electrochem. Soc. Los Angeles, 2005. Abstract № 220.
71. Xu K., Lee U., Zhang S., Jow R. Recent Progress in LiBOB-based Electrolytes // 208th ECS Meet. Abstr. Electrochem. Soc. Los Angeles, 2005, Abstract № 219.
72. Xu K., Zhang S. S., Lee U., Allen J. L., Jow T. R. LiBOB: Is it an alternative salt for lithium ion chemistry? // J. Power Sources. 2005. Vol. 146, № 1–2. P. 79–85. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.153.
73. Zhang S. S. An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery // Electrochem. Commun. 2006. Vol. 8, № 9. P. 1423–1428. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.06.016.
74. Zhang S. S. Lithium Oxalylidifluoroborate as a Salt for the Improved Electrolytes of Li-Ion Batteries // 210th ECS Meet. Abstr. Electrochem. Soc. Cancun, 2006. P. 267.
75. Zygadlo-Monikowska E., Florjańczyk Z., Kubisa P., Biedroń T., Tomaszewska A., Ostrowska J., Langwald N. Mixture of LiBF₄ and lithium difluoro(oxalato)borate for application as a new electrolyte for lithium-ion batteries // J. Power Sources. 2010. Vol. 195, № 18. P. 6202–6206. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.083.
76. Aravindan V., Vickraman P. A novel gel electrolyte with lithium difluoro(oxalato)borate salt and Sb₂O₃ nanoparticles for lithium ion batteries // Solid State Sci. 2007. Vol. 9, № 11. P. 1069–1073. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.07.011.
77. Aravindan V., Vickraman P., Krishnaraj K. Lithium difluoro(oxalato)borate-based novel nanocomposite polymer electrolytes for lithium ion batteries // Polym. Intern. 2008. Vol. 57, № 7. P. 932–938. DOI: 10.1002/pi.2430.
78. Aravindan V., Vickraman P., Krishnaraj K. Li⁺ ion conduction in TiO₂ filled polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene based novel nanocomposite polymer electrolyte membranes with LiDFOB // Curr. Appl. Phys. 2009. Vol. 9, № 6. P. 1474–1479. DOI: 10.1016/j.cap.2009.04.001.
79. Li J., Xie K., Lai Y., Zhang Z., Li F., Hao X., Chen X., Liu Y. Lithium oxalylidifluoroborate/carbonate electrolytes for LiFePO₄/artificial graphite lithium-ion cells // J. Power Sources. 2010. Vol. 195, № 16. P. 5344–5350. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.038.
80. Zhang Z., Chen X., Li F., Lai Y., Li J., Liu P., Wang X. LiPF₆ and lithium oxalylidifluoroborate blend salts electrolyte for LiFePO₄/artificial graphite lithium-ion cells // J. Power Sources. 2010. Vol. 195, № 21. P. 7397–7402. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.056.
81. Xu W., Shusterman A. J., Videa M., Velikov V., Marzke R., Angell C. A. Structures of orthoborate anions and physical properties of their lithium salt nonaqueous solutions // J. Electrochem. Soc. 2003. Vol. 150, № 1. P. E74–E80. DOI: 10.1149/1.1527939.
82. Armand M., Johansson P. Novel weakly coordinating heterocyclic anions for use in lithium batteries // J. Power Sources. 2008. Vol. 178, № 2. P. 821–825. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.062.
83. Scheers J., Lim D.-H., Kim J.-K., Paillard E., Henderson W. A., Johansson P., Ahn J.-H., Jacobsson P. All fluorine-free lithium battery electrolytes // J. Power Sources. 2014. Vol. 251. P. 451–458. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.042.
84. Bukowska M., Prejzner J., Szczeciński P. Synthesis of 4,5-dicyanoimidazoles // Polish J. Chem. 2004. Vol. 78, № 3. P. 417–422.
85. Niedzicki L., Grugeon S., Laruelle S., Judeinstein P., Bukowska M., Prejzner J., Szczeciński P., Wieczorek W., Armand M. New covalent salts of the 4+ V class for Li batteries // J. Power Sources. 2011. Vol. 196, № 20. P. 8696–8700. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.06.030.
86. Scheers J., Niedzicki L., Zukowska G. Z., Johansson P., Wieczorek W., Jacobsson P. Ion-ion and ion-solvent interactions in lithium imidazolid electrolytes studied by Raman spectroscopy and DFT models // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13. P. 11136–11147. DOI: 10.1039/C1CP20063A.
87. Niedzicki L., Kasprzyk M., Kuziak K., Zukowska G. Z., Armand M., Bukowska M., Marcinek M., Szczeciński P., Wieczorek W. Modern generation of polymer electrolytes based on lithium conductive imidazole salts // J. Power Sources. 2009. Vol. 192, № 2. P. 612–617. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.03.050.
88. Niedzicki L., Zukowska G. Z., Bukowska M., Szczeciński P., Grugeon S., Laruelle S., Armand M., Panero S., Scrosati B., Marcinek M., et al. New type of imidazole based salts designed specifically for lithium ion batteries // Electrochim. Acta. 2010. Vol. 55, № 4. P. 1450–1454. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.05.008.
89. Niedzicki L., Kasprzyk M., Kuziak K., Zukowska G. Z., Marcinek M., Wieczorek W., Armand M. Liquid electrolytes based on new lithium conductive imidazole salts // J. Power Sources. 2011. Vol. 196, № 3. P. 1386–1391. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.097.
90. Scheers J., Johansson P., Szczeciński P., Wieczorek W., Armand M., Jacobsson P. Benzimidazole and imidazole lithium salts for battery electrolytes // J. Power Sources. 2010. Vol. 195, № 18. P. 6081–6087. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.052.
91. Dranka M., Niedzicki L., Kasprzyk M., Marcinek M., Wieczorek W., Zachara J. An insight into coordination ability of dicyanoimidazolato anions toward lithium in presence of acetonitrile. Crystal structures of novel lithium battery electrolyte salts // Polyhedron. 2013. Vol. 51. P. 111–116. DOI: 10.1016/j.poly.2012.12.022.
92. McOwen D. W., Delp S. A., Paillard E., Herriot C., Han S.-D., Boyle P. D., Sommer R. D., Henderson W. A. Anion Coordination Interactions in Solvates with the Lithium Salts LiDCTA and LiTDI // J. Phys. Chem. C. 2014. Vol. 118, № 15. P. 7781–7787. DOI: 10.1021/jp412601x.
93. Paillard S., Schmidt G., Ladouceur S., Frechette J., Bar-ray F., Clement D., Hovington P., Guerfi A., Vijn A., Cayrefourcq I., Zaghbi K. Determination of the electrochemical performance and stability of the lithium-salt, lithium 4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl)imidazolid, with various anodes in Li-ion cells // J. Power Sources. 2015. Vol. 299. P. 309–314. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.08.102.
94. Шестаков А. Ф., Юдина А. В., Тулибаева Г. З., Хаммулина К. Г., Дорофеева Т. В., Ярмоленко О. В. Эмпирическая формула для описания концентрационной зависимости проводимости органических электролитов для литиевых источников тока в окрестности максимума // Электрохимия. 2014. Вып. 50, № 11. P. 1143–1151. DOI: 10.7868/S0424857014110115.
95. Тулибаева Г. З., Ярмоленко О. В., Шестаков А. Ф. Изменение состава сольватной оболочки ионов лития в γ -бутиролактоне при добавлении 15 краун-5 по данным квантово-химического моделирования // Изв. АН. Сер. хим. 2009. Вып. 58. P. 1542–1550.
96. Ярмоленко О. В., Ефимов О. Н. Влияние дибензо-18-краун-6 на поведение границы полимерный электролит/литиевый анод // Электрохимия. 2005. Вып. 41, № 5. P. 646–650. DOI: 10.1007/s11175-005-0107-y.
97. Баскакова Ю. В., Ярмоленко О. В., Шувалова Н. И., Тулибаева Г. З., Ефимов О. Н. Влияние 15-краун-5 эфира на сопротивление переноса заряда на границе полимерный электролит/модифицированный Li-электрод // Электрохимия. 2006. Вып. 42, № 9. P. 1055–1059. DOI: 10.1134/S1023193506090060.
98. Тулибаева Г. З., Ярмоленко О. В., Шестаков А. Ф. Транспорт ионов лития в литиевых источниках тока. Эксперимент и теория. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. 136 с.
99. Ярмоленко О. В., Тулибаева Г. З., Петрова Г. Н., Шестаков А. Ф., Шувалова Н. И., Мартыненко В. М., Ефимов О. Н. Экспериментальное и теоретическое исследование реакции разложения γ -бутиролактона на поверхности литиевого электрода. Влияние слоя Li₃N // Изв. АН. Сер. хим. 2010. Вып. 59, № 3. P. 500–506.
100. Ярмоленко О. В., Тулибаева Г. З. Прикладные и теоретические аспекты использования краун-эфиров в литиевых электрохимических системах // Альтернативная энергетика и экология. 2013. Вып. 117. P. 60–72.
101. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51, № 8–9. P. 1636–1640. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.02.137.
102. Chen G., Zhuang G. V., Richardson T. J., Liu G., Ross J. P. N. Anodic polymerization of vinyl ethylene carbonate in Li-ion battery electrolyte // Electrochem. Solid-State Lett. 2005. Vol. 8, № 7. P. A344–A347. DOI: 10.1149/1.1921127.

103. Sasaki T., Abe T., Iriyama Y., Inaba M., Ogumi Z. Suppression of an alkyl dicarbonate formation in Li-ion cells // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, № 10. P. A2046–A2050. DOI: 10.1149/1.2034517.
104. Lu M., Cheng H., Yang Y. A comparison of solid electrolyte interphase (SEI) on the artificial graphite anode of the aged and cycled commercial lithium ion cells // *Electrochim. Acta.* 2008. Vol. 53, № 9. P. 3539–3546. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.09.062.
105. Madec L., Petibon R., Tasaki K., Xia J., Sun J.-P., Hill I. G., Dahn J. R. Mechanism of action of ethylene sulfite and vinylene carbonate electrolyte additives in LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/graphite pouch cells: electrochemical, GC–MS and XPS analysis // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 27062–27076. DOI: 10.1039/C5CP04221F.
106. Petibon R., Henry E. C., Burns J. C., Sinha N. N., Dahn J. R. Comparative study of vinyl ethylene carbonate (VEC) and vinylene carbonate (VC) in LiCoO₂/graphite pouch cells using high precision coulometry and electrochemical impedance spectroscopy measurements on symmetric cells // *J. Electrochem. Soc.* 2014. Vol. 161, № 1. P. A66–A74. DOI: 10.1149/2.030401jes.
107. Komaba S., Itabashi T., Ohtsuka T., Groult H., Kumagai N., Kaplan B., Yashiro H. Impact of 2-vinylpyridine as electrolyte additive on surface and electrochemistry of graphite for CLiMn₂O₄ Li-ion cells // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, № 5. P. A937–A946. DOI: 10.1149/1.1885385.
108. Ufheil J., Baertsch M. C., Würsig A., Novák P. Maleic anhydride as an additive to γ -butyrolactone solutions for Li-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2005. Vol. 50, № 7–8. P. 1733–1738. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.10.061.
109. Patent 6872493, US Nonaqueous electrolyte solution and nonaqueous secondary battery / Yamada M., Usami K., Awano N., Kubota N., Takeuchi Y. . 2005.
110. Schroeder G., Gierczyk B., Waszak D., Kopczyk M., Walkowiak M. Vinyl tris-2-methoxyethoxy silane – A new class of film-forming electrolyte components for Li-ion cells with graphite anodes // *Electrochem. Commun.* 2006. Vol. 8, № 4. P. 523–527. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.01.021.
111. Korepp C., Santner H. J., Fujii T., Ue M., Besenhard J. O., Moller K. C., Winter M. 2-Cyanofuran – A novel vinylene electrolyte additive for PC-based electrolytes in lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 158, № 1. P. 578–582. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.09.021.
112. Holzapfel M., Jost C., Prodi-Schwab A., Krumeich F., Würsig A., Buqa H., Novák P. Stabilisation of lithiated graphite in an electrolyte based on ionic liquids: an electrochemical and scanning electron microscopy study // *Carbon.* 2005. Vol. 43, № 7. P. 1488–1498. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.01.030.
113. Shim E.-G., Nam T.-H., Kim J.-G., Kim H.-S., Moon S.-I. Effects of functional electrolyte additives for Li-ion batteries // *J. Power Sources.* 2007. Vol. 172, № 2. P. 901–907. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.04.089.
114. Chen L., Wang K., Xie X., Xie J. Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries // *J. Power Sources.* 2007. Vol. 174, № 2. P. 538–543. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.149.
115. Zuo X. X., Xu M. Q., Li W. S., Su D. G., Liu J. S. Electrochemical reduction of 1,3-propane sultone on graphite electrodes and its application in Li-ion batteries. *Electrochem // Solid-State Lett.* 2006. Vol. 9, № 4. P. A196–A199. DOI: 10.1149/1.2170462.
116. Xu M., Li W., Lucht B. L. Effect of propane sultone on elevated temperature performance of anode and cathode materials in lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2009. Vol. 193, № 2. P. 804–809. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.03.067.
117. Aurbach D., Markovsky B., Salitra G., Markevich E., Talyossef Y., Koltypin M., Nazar L., Ellis B., Kovacheva D. Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries // *J. Power Sources.* 2007. Vol. 165, № 2. P. 491–499. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.025.
118. Santee S., Xiao A., Yang L., Gnanaraj J., Lucht B. L. Effect of combinations of additives on the performance of lithium ion batteries // *J. Power Sources.* 2009. Vol. 194, № 2. P. 1053–1060. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.012.
119. Zhuang G. V., Yang H., Bliznac B., Ross Jr P. N. A Study of Electrochemical Reduction of Ethylene and Propylene Carbonate Electrolytes on Graphite Using ATR-FTIR Spectroscopy // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005. Vol. 8, № 9. P. A441–A445. DOI: 10.1149/1.1979327.
120. Lee J. T., Wu M. S., Wang F. M., Lin Y. W., Bai M. Y., Chiang P. C. Effects of Aromatic Esters as Propylene Carbonate-Based Electrolyte Additives in Lithium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, № 9. P. A1837–A1843. DOI: 10.1149/1.1993407.
121. Xu K., Zhang S. S., Jow T. R. LiBOB as additive in LiPF₆-based lithium ion electrolytes/batteries, fuel cells, and energy conversion. *Electrochem // Solid-State Lett.* 2005. Vol. 8, № 7. P. A365–A368. DOI: 10.1149/1.1924930.
122. Chen Z. H., Amine K. Tris(pentafluorophenyl) borane as an additive to improve the power capabilities of lithium-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2006. Vol. 153, № 6. P. A1221–A1225. DOI: 10.1149/1.2194633.
123. Chang C.-C., Chen T.-K. Tris(pentafluorophenyl) Borane as an electrolyte additive for LiFePO₄ cathode material to improve high temperature cycling efficiency // 215th ECS Meeting. San Francisco, USA, 2009. Abstract № 160.
124. Komaba S., Watanabe M., Groult H., Kumagai N., Okaharad K. Impact of sodium salt coating on a graphite negative electrode for lithium-ion batteries. *Electrochem // Solid-State Lett.* 2006. Vol. 9, № 3. P. A130–A133. DOI: 10.1149/1.2161453.
125. Komaba S., Itabashi T., Kimura T., Groult H., Kumagai N. Opposite influences of K⁺ versus Na⁺ ions as electrolyte additives on graphite electrode performance // *J. Power Sources.* 2005. Vol. 146, № 1–2. P. 166–170. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.121.
126. Zheng H., Fu Y., Zhang H., Abe T., Ogumi Z. Potassium Salts: Electrolyte additives for enhancing electrochemical performances of natural graphite anodes. *Electrochem // Solid-State Lett.* 2006. Vol. 9, № 3. P. A115–A119. DOI: 10.1149/1.2161447.
127. Buhrmester C., Chen J., Moshurchak L., Jiang J., Wang R. L., Dahn J. R. Studies of aromatic redox shuttle additives for LiFePO₄-based Li-ion cells // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, № 12. P. A2390–A2399. DOI: 10.1149/1.2098265.
128. Chen J., Buhrmester C., Dahn J. R. Chemical overcharge and overdischarge protection for lithium-ion batteries. *Electrochem // Solid-State Lett.* 2005. Vol. 8, № 1. P. A59–A62. DOI: 10.1149/1.1836119.
129. Moshurchak L. M., Buhrmester C., Dahn J. R. Spectro-electrochemical studies of redox shuttle overcharge additive for Li-FePO₄-based Li-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, № 6. P. A1279–A1282. DOI: 10.1149/1.1896327.
130. Dahn J. R., Jiang J., Fleischauer M. D., Buhrmester C., Krause L. J. High-rate overcharge protection of LiFePO₄-based Li-ion cells using the redox shuttle additive 2,5-ditertbutyl-1,4-dimethoxybenzene. Batteries, fuel cells, and energy conversion // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152, № 6. P. A1283–A1289. DOI: 10.1149/1.1906025.
131. Dantsin G., Jambunathan K., Ivanov S. V., Casteel W. J., Amine K., Liu J., Jansen A. N., Chen Z. Advanced electrolyte salts with inherent overcharge protection for lithium ion batteries // 208th ECS Meet. Abstr. *Electrochem. Soc. Los Angeles, CA, 2005.* Abstract № 223.
132. Lee H., Lee J. H., Ahn S., Kim H. J., Cho J. J. Co-use of cyclohexyl benzene and biphenyl for overcharge protection of lithium-ion batteries. *Electrochem // Solid-State Lett.* 2006. Vol. 9, № 6. P. A307–A310. DOI: 10.1149/1.2193072.
133. Patent 6921612 US. Nonaqueous electrolyte composition for improving overcharge safety and lithium battery using the same / Choy S., Noh H., Lee H., Sun H., Kim H. . 2005.
134. Abe K., Ushigoe Y., Yoshitake H., Yoshio M. Functional electrolytes: Novel type additives for cathode materials, providing high cycleability performance // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 153, № 2. P. 328–335. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.067.
135. Amine K., Liu J., Belharouak I., Kang S. H., Bloom I., Vissers D., Henriksen G. Advanced cathode materials for high-power applications // *J. Power Sources.* 2005. Vol. 146, № 1–2. P. 111–115. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.227.

136. Feng J. K., Ai X. P., Cao Y. L., Yang H. X. Polytriphenylamine used as an electroactive separator material for overcharge protection of rechargeable lithium battery // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 161, № 1. P. 545–549. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.03.040.
137. Shima K., Shizuka K., Ue M., Ota H., Hatozaki T., Yamaki J.-I. Reaction mechanisms of aromatic compounds as an overcharge protection agent for 4 V class lithium-ion cells // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 161, № 2. P. 1264–1274. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.05.029.
138. Wang Q., Sun J., Yao X., Chen C. 4-Isopropyl phenyl diphenyl phosphate as flame-retardant additive for lithium-ion battery electrolyte. *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 8, № 9. P. A467–A470. DOI: 10.1149/1.1993389.
139. Yao X. L., Xie S., Chen C. H., Wang Q. S., Sun J. H., Li Y. L., Lu S. X. Comparative study of trimethyl phosphite and trimethyl phosphate as electrolyte additives in lithium ion batteries // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 144, № 1. P. 170–175. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.11.042.
140. Patent 6924061. US. Nonflammable non-aqueous electrolyte and non-aqueous electrolyte cells comprising the same / Jow T. R., Xu K., Zhang S., Ding M. S.. 2005.
141. Shim E.-G., Nam T.-H., Kim J.-G., Kim H.-S., Moon S.-I. Effect of the concentration of diphenyloctyl phosphate as a flame-retarding additive on the electrochemical performance of lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54, № 8. P. 2276–2283. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.10.037.
142. Shim E.-G., Nam T.-H., Kim J.-G., Kim H.-S., Moon S.-I. Diphenyloctyl phosphate as a flame-retardant additive in electrolyte for Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 175, № 1. P. 533–539. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.098.
143. Shim E.-G., Nam T.-H., Kim J.-G., Kim H.-S., Moon S.-I. Effect of vinyl acetate plus vinylene carbonate and vinyl ethylene carbonate plus biphenyl as electrolyte additives on the electrochemical performance of Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 53, № 2. P. 650–656. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.07.026.
144. Wang Q., Sun J. Enhancing the safety of lithium ion batteries by 4-isopropyl phenyl diphenyl phosphate // *Mater. Lett*. 2007. Vol. 61. P. 3338–3340. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.11.060.
145. Wang Q., Sun J., Chen C. Improved thermal stability of graphite electrodes in lithium-ion batteries using 4-isopropyl phenyl diphenyl phosphate as an additive // *J. Appl. Electrochem*. 2009. Vol. 39, № 7. P. 1105–1110. DOI: 10.1007/s10800-008-9765-2.
146. Wang Q., Ping P., Sun J., Chen C. Improved thermal stability of lithium ion battery by using cresyl diphenyl phosphate as an electrolyte additive // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195, № 21. P. 7457–7461. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.022.
147. Feng J. K., Cao Y. L., Ai X. P., Yang H. X. Tri-(4-methoxyphenyl) phosphate: A new electrolyte additive with both fire-retardancy and overcharge protection for Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 53, № 28. P. 8265–8268. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.05.024.
148. Feng J. K., Sun X. J., Ai X. P., Cao Y. L., Yang H. X. Dimethyl methyl phosphate: A new nonflammable electrolyte solvent for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 184, № 2. P. 570–573. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.02.006.
149. Mandal B. K., Padhi A. K., Shi Z., Chakraborty S., Fil-ler R. Thermal runaway inhibitors for lithium battery electrolytes // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 161, № 2. P. 1341–1345. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.008.
150. Kam D., Kim K., Kim H.-S., Liu H. K. Studies on film formation on cathodes using pyrazole derivatives as electrolyte additives in the Li-ion battery // *Electrochim. Commun*. 2009. Vol. 11, № 8. P. 1657–1660. DOI: 10.1016/j.elecom.2009.06.020.
151. Kim K., Ahn S., Kim H.-S., Liu H.-K. Electrochemical and thermal properties of 2,4,6-tris(trifluoromethyl)-1,3,5-triazine as a flame retardant additive in Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54, № 8. P. 2259–2265. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.10.043.
152. Patent 6939647. US. Non-aqueous electrolyte solutions and non-aqueous electrolyte cells comprising the same / Jow T. R., Zhang S., Xu K., Ding M. S.. 2005.
153. Armand M., Endres F., MacFarlane D. R., Ohno H., Scrosati B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future // *Nat. Mater*. 2009. Vol. 8. P. 621–629. DOI: 10.1038/nmat2448.
154. Hayamizu K., Aihara Y., Nakagawa H., Nukuda T., Price W. S. Ionic conduction and ion diffusion in binary room-temperature ionic liquids composed of [emim][BF₄] and LiBF₄ // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108, № 50. P. 19527–19532. DOI: 10.1021/jp0476601.
155. Ярмоленко О. В., Юдина А. В., Игнатова А. А., Шувалова Н. И., Мартыненко В. М., Богданова Л. М., Черняк А. В., Забродин В. А., Волков В. И. Новые полимерные электролиты состава диакрилат полиэтиленгликоля-LiBF₄-тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия с введением алкиленкарбонатов // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. Вып. 64, № 10. P. 2505–2511. DOI: 10.1007/s11172-015-1184-z.
156. Юдина А. В., Игнатова А. А., Шувалова Н. И., Мартыненко В. М., Ярмоленко О. В. Влияние добавки ионных жидкостей EMIBF₄ и VMIBF₄ на свойства сетчатых полимерных электролитов для литиевых источников тока // *Электрохим. энергетика*. 2014. Вып. 14, № 3. P. 158–163.
157. Nakagawa H. Electrolytes Containing Ionic Liquids for Improved Safety of Lithium-ion Batteries // *Electrochemistry*. 2015. Vol. 83, № 9. P. 707–710. DOI: 10.5796/electrochemistry.83.707.
158. Guerfi A., Dontigny M., Charest P., Peticlerc M., Lagacere M., Vijn A., Zaghbi K. Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195, № 3. P. 845–852. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.056.
159. Ue M. Application of ionic liquids to double-layer capacitors. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids* / eds. H. Ohno. Hoboken, NJ, Wiley, 2005. 392 p. DOI: 10.1002/0471762512.ch17.
160. Webber A., Blomgren G. E. Ionic liquids for lithium ion and related batteries. *Advances in Lithium-Ion Batteries* / eds. W. A. Schalkwijk, B. Scrosati. N.Y.: Kluwer Academic Publishers, 2002. 513 p. DOI: 10.1007/0-306-47508-1_7.
161. Larush L., Borgel V., Markevich E., Haik O., Zinigrad E., Aurbach D., Semrau G., Schmidt M. On the thermal behavior of model Li-Li_xCoO₂ systems containing ionic liquids in standard electrolyte solutions // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 189, № 1. P. 217–223. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.09.099.
162. Arbizzani C., Gabrielli G., Mastragostino M. Thermal stability and flammability of electrolytes for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196, № 10. P. 4801–4805. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.068.
163. An Y., Zuo P., Cheng X., Liao L., Yin G. The effects of LiBOB additive for stable SEI formation of PP13TFSI-organic mixed electrolyte in lithium ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56, № 13. P. 4841–4848. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.01.125.
164. Lalia B. S., Yoshimoto N., Egashira M., Morita M. A mixture of triethylphosphate and ethylene carbonate as a safe additive for ionic liquid-based electrolytes of lithium ion batteries // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195, № 21. P. 7426–7431. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.040.
165. Lewandowski A., Swiderska-Mocek A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries – An overview of electrochemical studies // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 194, № 2. P. 601–609. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.089.
166. Reale P., Fericola A., Scrosati B. Compatibility of the Py₂₄TFSI-LiTFSI ionic liquid solution with Li₄Ti₅O₁₂ and LiFePO₄ lithium ion battery electrodes // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 194, № 1. P. 182–189. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.05.016.
167. Ярославцев А. Б., Кулова Т. Л., Скундин А. М. Электролитные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // *Успехи химии*. 2015. Вып. 84, № 8. P. 826–852. DOI: 10.1070/RCR4497.
168. Балагуров А. М., Бобриков И. А., Самойлова Н. Ю., Дрожжин О. А., Антипов Е. В. Применение рассеяния нейтронов для анализа процессов в литий-ионных аккумуляторах // *Успехи химии*. 2014. Вып. 83, № 12. P. 1120–1134. DOI: 10.1070/RCR4473.

REFERENCES

- Xu K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, pp. 11503–11618. DOI: 10.1021/cr500003w.
- Aravindan V., Gnanaraj J., Madhavi S., Liu H.-K. Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries. *Chem. Eur. J.*, 2011, vol. 17, no. 51, pp. 14326–14346. DOI: 10.1002/chem.201101486.
- Younesi R., Veith G. M., Johansson P., Edstrombe K., Veggea T. Lithium salts for advanced lithium batteries: Li–metal, Li–O₂, and Li–S. *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, pp. 1905–1922. DOI: 10.1039/C5EE01215E.
- Zhang S. S. The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery. *J. Power Sources*, 2006, vol. 162, no. 2, pp. 1379–1391. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.040.
- Lex-Balducci A., Henderson W. A., Passerini S. Electrolytes for lithium ion battery materials. *Lithium ion batteries: advanced materials and technologies*. Eds. Y. Yuan, H. Liu, J. Zhang. Boca Raton, FL, CRC Press, 2011.
- Wilken S., Johansson P., Jacobsson P. *Lithium Batteries: Advanced Technologies and Applications (First Edition)*. Eds. B. Scrosati, K. M. Abraham, W. Schalkwijk, J. Hassoun. Hoboken, NJ, John Wiley&Sons, Inc., 2013. DOI: 10.1002/9781118615515.index.
- Ue M. Role-assigned electrolytes: additives. *Lithium-ion batteries: science and technologies*. Eds. M. Yoshio, R. Brodd J., A. Kozawa. New York, Springer-Verlag, 2009. 443 p. DOI: 10.1007/978-0-387-34445-4.
- Yoshio M., Nakamura H., Dimov N. Development of lithium-ion batteries: from the viewpoint of importance of the electrolytes. *Lithium Ion Rechargeable Batteries: Materials, Technology, and New Applications*. Ed. K. Ozawa. Wiley-VCH, N J, Hoboken, 2009. 336 p.
- Huggins R. A. *Advanced Batteries*. Boston, MA, Springer US, 2009. 474 p. DOI: 10.1007/978-0-387-76424-5.
- Henderson W. A. Nonaqueous Electrolytes: Advances in Lithium Salts. *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*. Eds. T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue. New York, NY, Springer, 2014, vol. 58. 476 p.
- Gores H. J., Barthel J., Zugmann S., Moosbauer D., Amereller M., Hartl R., Maurer A. Liquid Nonaqueous Electrolytes. *Handbook of Battery Materials (Second Edition)*. Eds. C. Daniel, J. O. Besenhard. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011. 989 p. DOI: 10.1002/9783527637188.ch17.
- Baskakova Yu. V., Yarmolenko O. V., Efimov O. N. Polymer gel electrolytes for lithium batteries. *Russ. Chem. Rev.*, 2012, vol. 81, no. 4, pp. 367–380. DOI: 10.1070/RC2012v081n04ABEH004210.
- Harris W. S. *Electrochemical studies in cyclic esters*. PhD Dissertation. University of California, Berkeley, UCRL-8381, 1958. 77 p.
- Plichta E., Slane S., Uchiyama M., Salomon M., Chua D., Ebner W. B., Lin H. W. Two-dimensional distribution of sodium polysulfide composition in sulfur electrodes of sodium-sulfur cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, vol. 136, no. 7, pp. 1865–1869. DOI: 10.1149/1.2097063.
- Handbook of batteries (Third ed.)*. Eds. D. Linden, T. B. Reddy. New York, McGraw-Hill, Inc., 2002. 1453 p.
- Ignatova A. A., Tulibaeva G. Z., Yarmolenko O. V., Fateev S. A. Jelektrolitnye sistemy dlja pervichnyh litij-fluoroglerodnyh istochnikov toka i ih rabotosposobnost' v shirokom intervale temperature [Electrolyte system for lithium primary fluorocarbon current sources and their performance in a wide temperature range]. *Jeletrochimija [Electrochemistry]*, 2017, vol. 53, no. 1.
- Ignatova A. A., Yarmolenko O. V., Tulibaeva G. Z., Shestakov A. F., Fateev S. A. Influence of 15-crown-5 additive to a liquid electrolyte on the performance of Li/CFx systems at temperatures up to –50 °C. *J. Power Sources*, 2016, vol. 309, pp. 116–121. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.075.
- Yarmolenko O. V., Baskakova Yu. V., Tulibaeva G. Z., Bogdanova L. M., Dzhevadyan E. A., Komarov B. A., Surkov N. F., Rozenberg B. A., Efimov O. N. Effect of solvents on properties of polymer gel-electrolyte based on polyester diacrylate. *Rus. J. of Electrochem. (Int. Ed.)*, 2009, vol. 45, no. 1, pp. 101–107. DOI: 10.1134/S1023193509010145.
- Goodenough J. B., Kim Y. Challenges for rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 15, pp. 6688–6694. DOI: 10.1021/cm901452z.
- Bai Y., Tang Y., Wang Z., Jia Z., Wu F., Wu C., Liu G. Electrochemical performance of Si/CeO₂/Polyaniline composites as anode materials for lithium ion batteries. *Solid State Ionics*, 2015, vol. 272, pp. 24–29. DOI: 10.1016/j.ssi.2014.12.016.
- Sun X. G., Angell C. A. New sulfone electrolytes for rechargeable lithium batteries: Part I. Oligoether-containing sulfones. *Electrochem. Commun.*, 2005, vol. 7, pp. 261–266. DOI: 10.1016/j.elecom.2005.01.010.
- Abouimrane A., Belharouak I., Amine K. Sulfone-based electrolytes for high-voltage Li-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2009, vol. 11, pp. 1073–1076. DOI: 10.1016/j.elecom.2009.03.020.
- Li S., Li B., Xu X., Shi X., Zhao Y., Mao L., Cui X. Electrochemical performances of two kinds of electrolytes based on lithium bis(oxalate)borate and sulfolane for advanced lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2012, vol. 209, pp. 295–300. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.03.004.
- Ping P., Wang Q., Kong D., Zhang C., Sun J., Chen C. Dimethyl sulfite as an additive for lithium bis(oxalate)borate/γ-Butyrolacton electrolyte to improve the performance of Li-ion battery. *J. Electroanal. Chem.*, 2014, vol. 731, pp. 119–127. DOI: 10.1016/j.jelechem.2014.07.033.
- Xing L. D., Vatamanu J., Borodin O., Smith G. D., Bedrov D. Electrode/Electrolyte Interface in Sulfolane-Based Electrolytes for Li Ion Batteries: A Molecular Dynamics Simulation Study. *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, no. 45, pp. 23871–23881. DOI: 10.1021/jp3054179.
- Lee S. Y., Ueno L., Angell C. A. Lithium Salt Solutions in Mixed Sulfone and Sulfone-Carbonate Solvents: A Walden Plot Analysis of the Maximally Conductive Compositions. *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, pp. 23915–23920. DOI: 10.1021/jp3067519.
- Cui X., Zhang H., Li S., Zhao Y., Mao L., Zhao W., Li Y., Ye X. Electrochemical performances of a novel high-voltage electrolyte based upon sulfolane and γ-butyrolactone. *J. Power Sources*, 2013, vol. 240, pp. 476–485. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.04.063.
- Xue L., Ueno K., Lee S. Y., Angell A. Enhanced performance of sulfone-based electrolytes at lithium ion battery electrodes, including the LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ high voltage cathode. *J. Power Sources*, 2014, vol. 262, pp. 123–128. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.099.
- Hofmann A., Schulz M., Indris S., Heinzmann R., Hanemann T. Mixtures of Ionic Liquid and Sulfolane as Electrolytes for Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 147, pp. 704–711. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.09.111.
- Wu F., Zhou H., Bai Y., Wang H., Wu C. Toward 5 V Li-Ion Batteries: Quantum Chemical Calculation and Electrochemical Characterization of Sulfone-Based High-Voltage Electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, no. 27, pp. 15098–15107. DOI: 10.1021/acsami.5b04477.
- Nambu N., Watanabe S., Takehara M., Ue M., Sasaki Y. Electrolytic characteristics of fluoromethyl methyl carbonate for lithium rechargeable batteries. *J. Electroanal. Chem.*, 2009, vol. 625, pp. 7–15. DOI: 10.1016/j.jelechem.2008.09.022.
- Fears T. M., Sacchi R. L., Winiarz J. G., Kaiser H., Taub H., Veith G. M. A study of perfluorocarboxylate ester solvents for lithium ion battery electrolytes. *J. Power Sources*, 2015, vol. 299, pp. 434–442. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.08.098.
- Nagasubramanian G., Orendorff C. J. Hydrofluoroether electrolytes for lithium-ion batteries: Reduced gas decomposition and nonflammable. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 8604–8609. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.078.
- Newman G. H., Francis R. W., Gaines L. H., Rao B. M. Hazard investigations of LiClO₄/dioxolane electrolyte.

- J. Electrochem. Soc.*, 1980, vol. 127, pp. 2025–2027. DOI: 10.1149/1.2130056.
35. Jasinski R., Carroll S. Thermal Stability of a Propylene Carbonate Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, vol. 117, pp. 218–219. DOI: 10.1149/1.2407468.
36. Kolosnitsyn V. S., Dukhanin G. P., Dumler S. A., Novakov I. A. Lithium-conducting polymer electrolytes for chemical power sources. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2005, vol. 78, no. 1, pp. 1–18. DOI: 10.1007/s11167-005-0222-2.
37. Yarmolenko O. V., Khatmullina K. G., Tulibaeva G. Z., Bogdanova L. M., Shestakov A. F. Towards the mechanism of Li⁺ ion transfer in the net solid polymer electrolyte based on polyethylene glycol diacrylate–LiClO₄. *J. Solid State Electrochem.*, 2012, vol. 16, pp. 3371–3381. DOI: 10.1007/s10008-012-1781-9.
38. Ue M., Fujii T., Zhou Z. B., Takeda M., Kinoshita S. Electrochemical properties of Li[C_nF_{2n+1}BF₃] as electrolyte salts for lithium-ion cells. *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, pp. 323–331. DOI: 10.1016/j.ssi.2005.10.023.
39. Plakhotnyk A. V., Ernst L., Schmutzler R. Hydrolysis in the system LiPF₆–propylene carbonate–dimethyl carbonate–H₂O. *J. Fluorine Chem.*, 2005, vol. 126, no. 1, pp. 27–31. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2004.09.027.
40. Campion C. L., Li W., Lucht B. L. Thermal decomposition of LiPF₆-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, no. 12, pp. A2327–A2334. DOI: 10.1149/1.2083267.
41. Wang X., Naito H., Sone Y., Segami G., Kuwajima S. Electrochemical behavior of LiFePO₄/C cathode material for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, no. 10, pp. A1996–A1973. DOI: 10.1149/1.2008988.
42. Li W., Campion C., Lucht B. L., Ravdel B., DiCarlo J., Abraham K. M. Additives for stabilizing LiPF₆-based electrolytes against thermal decomposition. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 7, pp. A1361–A1365. DOI: 10.1149/1.1926651.
43. Webber A. Conductivity and viscosity of solutions of LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, and their mixtures. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, no. 9, pp. 2586–2590. DOI: 10.1149/1.2087287.
44. Foropoulos J., DesMarteau D. D. Synthesis, properties, and reactions of bis(trifluoromethyl)sulfonyl imide, (CF₃SO₂)₂NH. *Inorg. Chem.*, 1984, vol. 23, no. 23, pp. 3720–3723. DOI: 10.1021/ic00191a011.
45. Ollivrin X., Alloin F., Nest J. F.L., Benrabah D., Sanchez J. Y. Lithium organic salts with extra functionalities. *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, no. 14–16, pp. 1961–1969. DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00173-7.
46. Gnanaraj J. S., Levi M. D., Gofer Y., Aurbach D., Schmidt M. LiPF₃(CF₂CF₃)₃: a salt for rechargeable lithium ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, no. 4, pp. A445–A454. DOI: 10.1149/1.1557965.
47. Gnanaraj J. S., Zinigrad E., Asraf L., Sprecher M., Gottlieb H. E., Geissler W., Schimidt M., Aurbach D. On the use of LiPF₃(CF₂CF₃)₃ (LiFAP) solutions for Li-ion batteries. Electrochemical and thermal studies. *Electrochem. Commun.*, 2003, vol. 5, no. 11, pp. 946–951. DOI: 10.1016/j.elecom.2003.08.020.
48. Zinigrad E., Asraf L. L., Gnanaraj J. S., Gottlieb H. E., Sprecher M., Aurbach D. Calorimetric studies of the thermal stability of electrolyte solutions based on alkyl carbonates and the effect of the contact with lithium. *J. Power Sources*, 2005, vol. 146, no. 1–2, pp. 176–179. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.177.
49. Aravindan V., Vickraman P. Polyvinylidene fluoride–hexafluoropropylene based nanocomposite polymer electrolytes (NCPE) complexed with LiPF₃(CF₃CF₂)₃. *Eur. Polym. J.*, 2007, vol. 43, no. 12, pp. 5121–5127. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.10.003.
50. Aravindan V., Vickraman P. Characterization of SiO₂ and Al₂O₃ incorporated PVdF–HFP based composite polymer electrolytes with LiPF₃(CF₃CF₂)₃. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, vol. 108, no. 2, pp. 1314–1322. DOI: 10.1002/app.27824.
51. Aravindan V., Vickraman P., Kumar T. P. Polyvinylidene fluoride–hexafluoropropylene (PVdF–HFP)-based composite polymer electrolyte containing LiPF₃(CF₃CF₂)₃. *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, vol. 354, no. 29, pp. 3451–3457. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.03.009.
52. Aravindan V., Vickraman P. Lithium fluoroalkylphosphate based novel composite polymer electrolytes (NCPE) incorporated with nanosized SiO₂ filler. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, vol. 115, no. 1, pp. 251–257. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.11.062.
53. Aravindan V., Vickraman P., Sivashanmugam A., Thirunakaran R., Gopukumar S. LiFAP-based PVdF–HFP microporous membranes by phase-inversion technique with Li/LiFePO₄ cell. *Appl. Phys. A*, 2009, vol. 97, no. 4, pp. 811–819. DOI: 10.1007/s00339-009-5307-y.
54. Zhou Z. B., Takeda M., Ue M. Novel electrolyte salts based on perfluoroalkyltrifluoroborate anions: 1. Synthesis and characterisation. *J. Fluor Chem.*, 2003, vol. 123, no. 1, pp. 127–131. DOI: 10.1016/S0022-1139(03)00111-8.
55. Zhou Z. B., Takeda M., Fujii T., Ue M. Li[C₂F₅BF₃] as an electrolyte salt for 4 V class lithium-ion cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, no. 2, pp. A351–A356. DOI: 10.1149/1.1848211.
56. Yu B. T., Qiu W. H., Li F. S., Xu G. X. The electrochemical characterization of lithium bis(oxalato)borate synthesized by a novel method. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, vol. 9, no. 1, pp. A1–A4. DOI: 10.1149/1.2128122.
57. Scrosati B. Power sources for portable electronics and hybrid cars: lithium batteries and fuel cells. *Chem. Rec.*, 2005, vol. 5, no. 5, pp. 286–297. DOI: 10.1002/tcr.20054.
58. Nakahara H., Yoon S. Y., Piao T., Mansfeld F., Nutt S. Effect of an additive to polysiloxane-based electrolyte on passive film formation on a graphite electrode. *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, no. 1, pp. 591–599. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.09.050.
59. Nakahara H., Yoon S. Y., Nutt S. Analysis of the passive surface film on a graphite electrode charged in polysiloxane-based electrolyte. *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, no. 1, pp. 600–607. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.09.041.
60. Nakahara H., Nutt S. Compounds in solid electrolyte interface (SEI) on carbonaceous material charged in siloxane-based electrolyte. *J. Power Sources*, 2006, vol. 160, no. 2, pp. 1355–1360. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.088.
61. Aravindan V., Vickraman P. A study on LiBOB-based nanocomposite gel polymer electrolytes (NCGPE) for Lithium-ion batteries. *Ionics*, 2007, vol. 13, no. 4, pp. 277–280. DOI: 10.1007/s11581-007-0106-y.
62. Aravindan V., Vickraman P. Effects of TiO₂ and ZrO₂ nanofillers in LiBOB based PVdF/PVC composite polymer electrolytes (CPE). *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, vol. 40, no. 21, pp. 6754–6759. DOI: 10.1088/0022-3727/40/21/040.
63. Aravindan V., Vickraman P., Kumar T. P. ZrO₂ nanofiller incorporated PVC/PVdF blend-based composite polymer electrolytes (CPE) complexed with LiBO B. *J. Membr. Sci.*, 2007, vol. 305, no. 1–2, pp. 146–151. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.07.044.
64. Aravindan V., Vickraman P. Synthesis and characterization of LiBOB-based PVdF/PVC–TiO₂ composite polymer electrolytes. *Polym. Eng. Sci.*, 2009, vol. 49, no. 11, pp. 2109–2115. DOI: 10.1002/pen.21463.
65. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. LiBOB-based gel electrolyte Li-ion battery for high temperature operation. *J. Power Sources*, 2006, vol. 154, no. 1, pp. 276–280. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.196.
66. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Enhanced performance of Li-ion cell with LiBF₄-PC based electrolyte by addition of small amount of LiBO B. *J. Power Sources*, 2006, vol. 156, no. 2, pp. 629–633. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.04.023.
67. Chen Z., Lu W. Q., Liu J., Amine K. LiPF₆/LiBOB blend salt electrolyte for high-power lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, no. 16, pp. 3322–3326. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.09.027.
68. Xu W., Deng Z., Zhou X., Bolomey P. LiBOB as additive and mixed salt in electrolytes for rechargeable lithium ion batteries. *210th ECS Meet. Abstr. Electrochem. Soc. Cancun*, 2006, pp. 251.
69. Zinigrad E., Asraf L. L., Gnanaraj J. S., Salitra G., Aurbach D. On the thermal behavior of LiBOB, LiPF₆ and their

- solutions, a comparative Study. *210th ECS Meet. Abstr. Electrochem. Soc. Cancun*, 2006, pp. 245.
70. Azeez F., Li Y., Fedkiw P. LiBOB based electrolyte for Li ion batteries. *208th ECS Meet. Abstr. Electrochem. Soc. Los Angeles*, 2005, Abstract no. 220.
71. Xu K., Lee U., Zhang S., Jow R. Recent Progress in LiBOB-based Electrolytes. *208th ECS Meet. Abstr. Electrochem. Soc. Los Angeles*, 2005, Abstract no. 219.
72. Xu K., Zhang S. S., Lee U., Allen J. L., Jow T. R. LiBOB: Is it an alternative salt for lithium ion chemistry? *J. Power Sources*, 2005, vol. 146, no. 1–2, pp. 79–85. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.153.
73. Zhang S. S. An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery. *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, no. 9, pp. 1423–1428. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.06.016.
74. Zhang S. S. Lithium Oxalyldifluoroborate as a Salt for the Improved Electrolytes of Li-Ion Batteries. *210th ECS Meet. Abstr. Electrochem. Soc. Cancun*, 2006, pp. 267.
75. Zygadlo-Monikowska E., Florjańczyk Z., Kubisa P., Biedroń T., Tomaszewska A., Ostrowska J., Langwald N. Mixture of LiBF₄ and lithium difluoro(oxalato)borate for application as a new electrolyte for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 18, pp. 6202–6206. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.083.
76. Aravindan V., Vickraman P. A novel gel electrolyte with lithium difluoro(oxalato)borate salt and Sb₂O₃ nanoparticles for lithium ion batteries. *Solid State Sci.*, 2007, vol. 9, no. 11, pp. 1069–1073. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.07.011.
77. Aravindan V., Vickraman P., Krishnaraj K. Lithium difluoro(oxalato)borate-based novel nanocomposite polymer electrolytes for lithium ion batteries. *Polym. Intern.*, 2008, vol. 57, no. 7, pp. 932–938. DOI: 10.1002/pi.2430.
78. Aravindan V., Vickraman P., Krishnaraj K. Li⁺ ion conduction in TiO₂ filled polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene based novel nanocomposite polymer electrolyte membranes with LiDFO B. *Curr. Appl. Phys.*, 2009, vol. 9, no. 6, pp. 1474–1479. DOI: 10.1016/j.cap.2009.04.001.
79. Li J., Xie K., Lai Y., Zhang Z., Li F., Hao X., Chen X., Liu Y. Lithium oxalyldifluoroborate/carbonate electrolytes for LiFePO₄/artificial graphite lithium-ion cells. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 16, pp. 5344–5350. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.038.
80. Zhang Z., Chen X., Li F., Lai Y., Li J., Liu P., Wang X. LiPF₆ and lithium oxalyldifluoroborate blend salts electrolyte for LiFePO₄/artificial graphite lithium-ion cells. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 21, pp. 7397–7402. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.056.
81. Xu W., Shusterman A. J., Videa M., Velikov V., Marzke R., Angell C. A. Structures of orthoborate anions and physical properties of their lithium salt nonaqueous solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, no. 1, pp. E74–E80. DOI: 10.1149/1.1527939.
82. Armand M., Johansson P. Novel weakly coordinating heterocyclic anions for use in lithium batteries. *J. Power Sources*, 2008, vol. 178, no. 2, pp. 821–825. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.062.
83. Scheers J., Lim D.-H., Kim J.-K., Paillard E., Henderson W. A., Johansson P., Ahn J.-H., Jacobsson P. All fluorine-free lithium battery electrolytes. *J. Power Sources*, 2014, vol. 251, pp. 451–458. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.042.
84. Bukowska M., Prejzner J., Szczeciński P. Synthesis of 4,5-dicyanoimidazoles. *Polish J. Chem.*, 2004, vol. 78, no. 3, pp. 417–422.
85. Niedzicki L., Grugeon S., Laruelle S., Judeinstein P., Bukowska M., Prejzner J., Szczeciński P., Wiczeorek W., Armand M. New covalent salts of the 4+ V class for Li batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 20, pp. 8696–8700. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.06.030.
86. Scheers J., Niedzicki L., Zukowska G. Z., Johansson P., Wiczeorek W., Jacobsson P. Ion-ion and ion-solvent interactions in lithium imidazolidine electrolytes studied by Raman spectroscopy and DFT models. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, pp. 11136–11147. DOI: 10.1039/C1CP20063A.
87. Niedzicki L., Kasprzyk M., Kuziak K., Zukowska G. Z., Armand M., Bukowska M., Marcinek M., Szczeciński P., Wiczeorek W. Modern generation of polymer electrolytes based on lithium conductive imidazole salts. *J. Power Sources*, 2009, vol. 192, no. 2, pp. 612–617. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.03.050.
88. Niedzicki L., Zukowska G. Z., Bukowska M., Szczeciński P., Grugeon S., Laruelle S., Armand M., Panero S., Scrosati B., Marcinek M., et al. New type of imidazole based salts designed specifically for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, no. 4, pp. 1450–1454. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.05.008.
89. Niedzicki L., Kasprzyk M., Kuziak K., Zukowska G. Z., Marcinek M., Wiczeorek W., Armand M. Liquid electrolytes based on new lithium conductive imidazole salts. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 3, pp. 1386–1391. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.097.
90. Scheers J., Johansson P., Szczeciński P., Wiczeorek W., Armand M., Jacobsson P. Benzimidazole and imidazole lithium salts for battery electrolytes. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 18, pp. 6081–6087. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.052.
91. Dranka M., Niedzicki L., Kasprzyk M., Marcinek M., Wiczeorek W., Zachara J. An insight into coordination ability of dicyanoimidazolate anions toward lithium in presence of acetonitrile. Crystal structures of novel lithium battery electrolyte salts. *Polyhedron*, 2013, vol. 51, pp. 111–116. DOI: 10.1016/j.poly.2012.12.022.
92. McOwen D. W., Delp S. A., Paillard E., Herriot C., Han S.-D., Boyle P. D., Sommer R. D., Henderson W. A. Anion Coordination Interactions in Solvates with the Lithium Salts LiDCTA and LiTD I. *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, no. 15, pp. 7781–7787. DOI: 10.1021/jp412601x.
93. Paillet S., Schmidt G., Ladouceur S., Frechette J., Barray F., Clement D., Hovington P., Guerfi A., Vijn A., Cayrefourcq I., Zaghbi K. Determination of the electrochemical performance and stability of the lithium-salt, lithium 4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl) imidazolidine, with various anodes in Li-ion cells. *J. Power Sources*, 2015, vol. 299, pp. 309–314. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.08.102.
94. Shestakov A. F., Yudina A. V., Tulibaeva G. Z., Khatmullina K. G., Dorofeeva T. V., Yarmolenko O. V. Empirical formula for the concentration dependence of the conductivity of organic electrolytes for lithium power sources in the vicinity of a maximum. *Rus. J. of Electrochem. (Int. Ed.)*, 2014, vol. 50, pp. 1027–1035. DOI: 10.7868/S0424857014110115.
95. Tulibaeva G. Z., Yarmolenko O. V., Shestakov A. F. Changes in the composition of the solvation shell of lithium ions in γ -butyrolactone upon addition of 15-crown-5 as studied by quantum chemistry. *Russ. Chem. Bull. (Int. Ed.)*, 2009, vol. 58, pp. 1589–1597.
96. Yarmolenko O. V., Efimov O. N. Effect of dibenzo-18-crown-6 on the polymer electrode/lithium anode interface. *Rus. J. of Electrochem.*, 2005, vol. 41, no. 5, pp. 646–650. DOI: 10.1007/s11175-005-0107-y.
97. Baskakova Yu. V., Yarmolenko O. V., Shuvalova N. I., Tulibaeva G. Z., Efimov O. N. Effect of 15-crown-5 on the charge transfer resistance at the polymer electrolyte/modified Li-electrode interface. *Rus. J. of Electrochem.*, 2006, vol. 42, no. 9, pp. 949–953. DOI: 10.1134/S1023193506090060.
98. Tulibaeva G. Z., Yarmolenko O. V., Shestakov A. F. *Transport ionov litija v litievih istochnikah toka. Jeksperiment i teorija [Transport of lithium ions in lithium power sources. Experiment and theory]*. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. 136 p.
99. Yarmolenko O. V., Tulibaeva G. Z., Petrova G. N., Shestakov A. F., Shuvalova N. I., Martynenko V. M., Efimov O. N. Experimental and theoretical investigation of γ -butyrolactone decomposition on lithium electrode surface. Effect of Li₃N layer. *Russ. Chem. Bull.*, 2010, vol. 59, no. 3, pp. 510–516.
100. Yarmolenko O. V., Tulibaeva G. Z. Prikladnye i teoreticheskie aspekty ispol'zovaniya kraun-jeffirov v litievih jelektrohimicheskikh sistemah [Applied and theoretical aspects of

the use of crown ethers in lithium electrochemical systems.]. *Alternativna jenergetika i ekologija [Alternative energetics and Ecology]*, 2013, vol. 117, pp. 60–72 (in Russian).

101. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery. *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, no. 8–9, pp. 1636–1640. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.02.137.

102. Chen G., Zhuang G. V., Richardson T. J., Liu G., Ross J. P. N. Anodic polymerization of vinyl ethylene carbonate in Li-ion battery electrolyte. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, vol. 8, no. 7, pp. A344–A347. DOI: 10.1149/1.1921127.

103. Sasaki T., Abe T., Iriyama Y., Inaba M., Ogumi Z. Suppression of an alkyl dicarbonate formation in Li-ion cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, no. 10, pp. A2046–A2050. DOI: 10.1149/1.2034517.

104. Lu M., Cheng H., Yang Y. A comparison of solid electrolyte interphase (SEI) on the artificial graphite anode of the aged and cycled commercial lithium ion cells. *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, no. 9, pp. 3539–3546. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.09.062.

105. Madec L., Petibon R., Tasaki K., Xia J., Sun J.-P., Hill I. G., Dahn J. R. Mechanism of action of ethylene sulfite and vinylene carbonate electrolyte additives in LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/graphite pouch cells: electrochemical, GC-MS and XPS analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, pp. 27062–27076. DOI: 10.1039/C5CP04221F.

106. Petibon R., Henry E. C., Burns J. C., Sinha N. N., Dahn J. R. Comparative study of vinyl ethylene carbonate (VEC) and vinylene carbonate (VC) in LiCoO₂/graphite pouch cells using high precision coulometry and electrochemical impedance spectroscopy measurements on symmetric cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, no. 1, pp. A66–A74. DOI: 10.1149/2.030401jes.

107. Komaba S., Itabashi T., Ohtsuka T., Groult H., Kumagai N., Kaplan B., Yashiro H. Impact of 2-vinylpyridine as electrolyte additive on surface and electrochemistry of graphite for CLiMn₂O₄ Li-ion cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, no. 5, pp. A937–A946. DOI: 10.1149/1.1885385.

108. Ufheil J., Baertsch M. C., Würsig A., Novák P. Maleic anhydride as an additive to γ -butyrolactone solutions for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, no. 7–8, pp. 1733–1738. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.10.061.

109. Patent 6872493 US. *Nonaqueous electrolytic solution and nonaqueous secondary battery*. Yamada M., Usami K., Awano N., Kubota N., Takeuchi Y., 2005.

110. Schroeder G., Gierczyk B., Waszak D., Kopezyk M., Walkowiak M. Vinyl tris(2-methoxyethoxy) silane – A new class of film-forming electrolyte components for Li-ion cells with graphite anodes. *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, no. 4, pp. 523–527. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.01.021.

111. Korepp C., Santner H. J., Fujii T., Ue M., Besenhard J. O., Moller K. C., Winter M. 2-Cyanofuran – A novel vinylene electrolyte additive for PC-based electrolytes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, no. 1, pp. 578–582. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.09.021.

112. Holzapfel M., Jost C., Prodi-Schwab A., Krumeich F., Würsig A., Buqa H., Novák P. Stabilisation of lithiated graphite in an electrolyte based on ionic liquids: an electrochemical and scanning electron microscopy study. *Carbon*, 2005, vol. 43, no. 7, pp. 1488–1498. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.01.030.

113. Shim E.-G., Nam T.-H., Kim J.-G., Kim H.-S., Moon S.-I. Effects of functional electrolyte additives for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2007, vol. 172, no. 2, pp. 901–907. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.04.089.

114. Chen L., Wang K., Xie X., Xie J. Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, no. 2, pp. 538–543. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.149.

115. Zuo X. X., Xu M. Q., Li W. S., Su D. G., Liu J. S. Electrochemical reduction of 1,3-propane sultone on graphite electrodes and its application in Li-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, vol. 9, no. 4, pp. A196–A199. DOI: 10.1149/1.2170462.

116. Xu M., Li W., Lucht B. L. Effect of propane sultone on elevated temperature performance of anode and cathode materials in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2009, vol. 193, no. 2, pp. 804–809. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.03.067.

117. Aurbach D., Markovsky B., Salitra G., Markevich E., Talyossef Y., Koltypin M., Nazar L., Ellis B., Kovacheva D. Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2007, vol. 165, no. 2, pp. 491–499. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.025.

118. Santee S., Xiao A., Yang L., Gnanaraj J., Lucht B. L. Effect of combinations of additives on the performance of lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2009, vol. 194, no. 2, pp. 1053–1060. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.012.

119. Zhuang G. V., Yang H., Blizanac B., Ross Jr P. N. A Study of Electrochemical Reduction of Ethylene and Propylene Carbonate Electrolytes on Graphite Using ATR-FTIR Spectroscopy. *Electrochem. Solid – State Lett.*, 2005, vol. 8, no. 9, pp. A441–A445. DOI: 10.1149/1.1979327.

120. Lee J. T., Wu M. S., Wang F. M., Lin Y. W., Bai M. Y., Chiang P. C. Effects of Aromatic Esters as Propylene Carbonate-Based Electrolyte Additives in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, no. 9, pp. A1837–A1843. DOI: 10.1149/1.1993407.

121. Xu K., Zhang S. S., Jow T. R. LiBOB as additive in LiPF₆-based lithium ion electrolytes/batteries, fuel cells, and energy conversion. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, vol. 8, no. 7, pp. A365–A368. DOI: 10.1149/1.1924930.

122. Chen Z. H., Amine K. Tris(pentafluorophenyl) borane as an additive to improve the power capabilities of lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, no. 6, pp. A1221–A1225. DOI: 10.1149/1.2194633.

123. Chang C.-C., Chen T.-K. Tris(pentafluorophenyl) Borane as an electrolyte additive for LiFePO₄ cathode material to improve high temperature cycling efficiency. *215th ECS Meeting*. San Francisco, USA, 2009, Abstract no. 160.

124. Komaba S., Watanabe M., Groult H., Kumagai N., Okaharad K. Impact of sodium salt coating on a graphite negative electrode for lithium-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, vol. 9, no. 3, pp. A130–A133. DOI: 10.1149/1.2161453.

125. Komaba S., Itabashi T., Kimura T., Groult H., Kumagai N. Opposite influences of K⁺ versus Na⁺ ions as electrolyte additives on graphite electrode performance. *J. Power Sources*, 2005, vol. 146, no. 1–2, pp. 166–170. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.121.

126. Zheng H., Fu Y., Zhang H., Abe T., Ogumi Z. Potassium Salts: Electrolyte additives for enhancing electrochemical performances of natural graphite anodes. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, vol. 9, no. 3, pp. A115–A119. DOI: 10.1149/1.2161447.

127. Buhrmester C., Chen J., Moshurchak L., Jiang J., Wang R. L., Dahn J. R. Studies of aromatic redox shuttle additives for LiFePO₄-based Li-ion cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, no. 12, pp. A2390–A2399. DOI: 10.1149/1.2098265.

128. Chen J., Buhrmester C., Dahn J. R. Chemical overcharge and overdischarge protection for lithium-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, vol. 8, no. 1, pp. A59–A62. DOI: 10.1149/1.1836119.

129. Moshurchak L. M., Buhrmester C., Dahn J. R. Spectroelectrochemical studies of redox shuttle overcharge additive for LiFePO₄-based Li-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, no. 6, pp. A1279–A1282. DOI: 10.1149/1.1896327.

130. Dahn J. R., Jiang J., Fleischauer M. D., Buhrmester C., Krause L. J. High-rate overcharge protection of LiFePO₄-based Li-ion cells using the redox shuttle additive 2,5-ditertbutyl-1,4-dimethoxybenzene. Batteries, fuel cells, and energy conversion. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, no. 6, pp. A1283–A1289. DOI: 10.1149/1.1906025.

131. Dantsin G., Jambunathan K., Ivanov S. V., Casteel W. J., Amine K., Liu J., Jansen A. N., Chen Z. Advanced electrolyte salts with inherent overcharge protection for lithium ion batteries. *208th ECS Meet. Abstr. Electrochem. Soc.* Los Angeles, CA, 2005, Abstract no. 223.

132. Lee H., Lee J. H., Ahn S., Kim H. J., Cho J. J. Co-use of cyclohexyl benzene and biphenyl for overcharge protection of lithium-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, vol. 9, no. 6, pp. A307–A310. DOI: 10.1149/1.2193072.
133. Patent 6921612 US. *Nonaqueous electrolyte composition for improving overcharge safety and lithium battery using the same.* Choy S., Noh H., Lee H., Sun H., Kim H., 2005.
134. Abe K., Ushigoe Y., Yoshitake H., Yoshio M. Functional electrolytes: Novel type additives for cathode materials, providing high cycleability performance. *J. Power Sources*, 2006, vol. 153, no. 2, pp. 328–335. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.067.
135. Amine K., Liu J., Belharouak I., Kang S. H., Bloom I., Vissers D., Henriksen G. Advanced cathode materials for high-power applications. *J. Power Sources*, 2005, vol. 146, no. 1–2, pp. 111–115. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.227.
136. Feng J. K., Ai X. P., Cao Y. L., Yang H. X. Polytriphenylamine used as an electroactive separator material for overcharge protection of rechargeable lithium battery. *J. Power Sources*, 2006, vol. 161, no. 1, pp. 545–549. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.03.040.
137. Shima K., Shizuka K., Ue M., Ota H., Hatozaki T., Yamaki J.-I. Reaction mechanisms of aromatic compounds as an overcharge protection agent for 4 V class lithium-ion cells. *J. Power Sources*, 2006, vol. 161, no. 2, pp. 1264–1274. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.05.029.
138. Wang Q., Sun J., Yao X., Chen C. 4-Isopropyl phenyl diphenyl phosphate as flame-retardant additive for lithium-ion battery electrolyte. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, vol. 8, no. 9, pp. A467–A470. DOI: 10.1149/1.1993389.
139. Yao X. L., Xie S., Chen C. H., Wang Q. S., Sun J. H., Li Y. L., Lu S. X. Comparative study of trimethyl phosphite and trimethyl phosphate as electrolyte additives in lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2005, vol. 144, no. 1, pp. 170–175. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.11.042.
140. Patent 6924061, US. *Nonflammable non-aqueous electrolyte and non-aqueous electrolyte cells comprising the same.* Jow T. R., Xu K., Zhang S., Ding M. S. 2005.
141. Shim E.-G., Nam T.-H., Kim J.-G., Kim H.-S., Moon S.-I. Effect of the concentration of diphenyloctyl phosphate as a flame-retarding additive on the electrochemical performance of lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, no. 8, pp. 2276–2283. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.10.037.
142. Shim E.-G., Nam T.-H., Kim J.-G., Kim H.-S., Moon S.-I. Diphenyloctyl phosphate as a flame-retardant additive in electrolyte for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2008, vol. 175, no. 1, pp. 533–539. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.098.
143. Shim E.-G., Nam T.-H., Kim J.-G., Kim H.-S., Moon S.-I. Effect of vinyl acetate plus vinylene carbonate and vinyl ethylene carbonate plus biphenyl as electrolyte additives on the electrochemical performance of Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 53, no. 2, pp. 650–656. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.07.026.
144. Wang Q., Sun J. Enhancing the safety of lithium ion batteries by 4-isopropyl phenyl diphenyl phosphate. *Mater. Lett.*, 2007, vol. 61, pp. 3338–3340. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.11.060.
145. Wang Q., Sun J., Chen C. Improved thermal stability of graphite electrodes in lithium-ion batteries using 4-isopropyl phenyl diphenyl phosphate as an additive. *J. Appl. Electrochem.*, 2009, vol. 39, no. 7, pp. 1105–1110. DOI: 10.1007/s10800-008-9765-2.
146. Wang Q., Ping P., Sun J., Chen C. Improved thermal stability of lithium ion battery by using cresyl diphenyl phosphate as an electrolyte additive. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 21, pp. 7457–7461. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.022.
147. Feng J. K., Cao Y. L., Ai X. P., Yang H. X. Tri-(4-methoxythiophenyl) phosphate: A new electrolyte additive with both fire-retardancy and overcharge protection for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, no. 28, pp. 8265–8268. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.05.024.
148. Feng J. K., Sun X. J., Ai X. P., Cao Y. L., Yang H. X. Dimethyl methyl phosphate: A new nonflammable electrolyte solvent for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2008, vol. 184, no. 2, pp. 570–573. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.02.006.
149. Mandal B. K., Padhi A. K., Shi Z., Chakraborty S., Filler R. Thermal runaway inhibitors for lithium battery electrolytes. *J. Power Sources*, 2006, vol. 161, no. 2, pp. 1341–1345. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.008.
150. Kam D., Kim K., Kim H.-S., Liu H. K. Studies on film formation on cathodes using pyrazole derivatives as electrolyte additives in the Li-ion battery. *Electrochem. Commun.*, 2009, vol. 11, no. 8, pp. 1657–1660. DOI: 10.1016/j.elecom.2009.06.020.
151. Kim K., Ahn S., Kim H.-S., Liu H.-K. Electrochemical and thermal properties of 2,4,6-tris(trifluoromethyl)-1,3,5-triazine as a flame retardant additive in Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, no. 8, pp. 2259–2265. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.10.043.
152. Patent 6939647, US. *Non-aqueous electrolyte solutions and non-aqueous electrolyte cells comprising the same.* Jow T. R., Zhang S., Xu K., Ding M. S., 2005.
153. Armand M., Endres F., MacFarlane D. R., Ohno H., Scrosati B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.*, 2009, vol. 8, pp. 621–629. DOI: 10.1038/nmat2448.
154. Hayamizu K., Aihara Y., Nakagawa H., Nukuda T., Price W. S. Ionic conduction and ion diffusion in binary room-temperature ionic liquids composed of [emim][BF₄] and LiBF₄. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, no. 50, pp. 19527–19532. DOI: 10.1021/jp0476601.
155. Yarmolenko O. V., Yudina A. V., Ignatova A. A., Shuvalova N. I., Martynenko V. M., Bogdanova L. M., Chernyak A. V., Zabrodin V. A., Volkov V. I. New polymer electrolytes based on polyethylene glycol diacrylate–LiBF₄–ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate with the introduction of alkylene carbonates. *Russ. Chem. Bull.*, 2015, vol. 64, no. 10, pp. 2505–2511. DOI: 10.1007/s11172-015-1184-z.
156. Yudina A. V., Ignatova A. A., Shuvalova N. I., Martynenko V. M., Yarmolenko O. V. Vliyanie dobavki ionnykh zhidkostej EMIBF₄ i BMIBF₄ na svoystva setchatyh polimernykh jelektrolitov dlja litievyyh istochnikov toka [Influence of additives of EMIBF₄ and BMIBF₄ ionic liquids on the properties of network polymer electrolytes for lithium power sources]. *Elektrohimicheskaja Energetika [Electrochemical energetics]*, 2014, vol. 14, no. 3, pp. 158–163 (in Russian).
157. Nakagawa H. Electrolytes Containing Ionic Liquids for Improved Safety of Lithium-ion Batteries. *Electrochemistry*, 2015, vol. 83, no. 9, pp. 707–710. DOI: 10.5796/electrochemistry.83.707.
158. Guerfi A., Dontigny M., Charest P., Petitclerc M., Lagacé M., Vijn A., Zaghbi K. Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 3, pp. 845–852. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.056.
159. Ue M. Application of ionic liquids to double-layer capacitors. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. Eds. H. Ohno Hoboken, N J, Wiley, 2005. 392 p. DOI: 10.1002/0471762512.ch17.
160. Webber A., Blomgren G. E. Ionic liquids for lithium ion and related batteries. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Eds. W. A. Schalkwijk, B. Scrosati. New York, Kluwer Academic Publishers, 2002. 513 p. DOI: 10.1007/0-306-47508-1_7.
161. Larush L., Borgel V., Markevich E., Haik O., Zinigrad E., Aurbach D., Semrau G., Schmidt M. On the thermal behavior of model Li–Li_xCoO₂ systems containing ionic liquids in standard electrolyte solutions. *J. Power Sources*, 2009, vol. 189, no. 1, pp. 217–223. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.09.099.
162. Arbizzani C., Gabrielli G., Mastragostino M. Thermal stability and flammability of electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 10, pp. 4801–4805. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.068.
163. An Y., Zuo P., Cheng X., Liao L., Yin G. The effects of LiBOB additive for stable SEI formation of PP13TFSI-organic mixed electrolyte in lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, no. 13, pp. 4841–4848. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.01.125.
164. Lalia B. S., Yoshimoto N., Egashira M., Morita M. A mixture of triethylphosphate and ethylene carbonate as a safe

additive for ionic liquid-based electrolytes of lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 21, pp. 7426–7431. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.040.

165. Lewandowski A., Swiderska-Mocek A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries – An overview of electrochemical studies. *J. Power Sources*, 2009, vol. 194, no. 2, pp. 601–609. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.089.

166. Reale P., Fernicola A., Scrosati B. Compatibility of the $\text{Py}_{24}\text{TFSI-LiTFSI}$ ionic liquid solution with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and LiFePO_4

lithium ion battery electrodes. *J. Power Sources*, 2009, vol. 194, no. 1, pp. 182–189. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.05.016.

167. Yaroslavtsev A. B., Kulova T. L., Skundin A. M. Electrode nanomaterials for lithium-ion batteries. *Russ. Chem. Rev.*, 2015, vol. 84, no. 8, pp. 826–852. DOI: 10.1070/RCR4497.

168. Balagurov A. M., Bobrikov I. A., Samoylova N. Yu., Drozhzhin O. A., Antipov E. V. Neutron scattering for analysis of processes in lithium-ion batteries. *Russ. Chem. Rev.*, 2014, vol. 83, no. 12, pp. 1120–1134. DOI: 10.1070/RCR4473.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Ярмоленко Ольга Викторовна – зав. лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН, Московская обл., Черноголовка. Служебный тел.: 8(49652) 2-56-25, e-mail: oyatm@icp.ac.ru

Юдина Алёна Владимировна – научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН, Московская обл., Черноголовка. Служебный тел.: 8(49652) 2-56-25, e-mail: oyatm@icp.ac.ru

Игнатова Анна Алексеевна – младший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН, Московская обл., Черноголовка. Служебный тел.: 8(49652) 2-14-33, e-mail: anisya.ignatova@gmail.com