

УДК 544.6.018

## ВЛИЯНИЕ 15-КРАУН-5 И БЕНЗО-15-КРАУН-5 НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАБОТЫ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ В $\text{LiPF}_6$ - И $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ -ЭЛЕКТРОЛИТАХ<sup>1</sup>

© 2021 г. А. А. Слесаренко<sup>а, \*</sup>, Г. З. Тулибаева<sup>а</sup>, Г. Р. Баймуратова<sup>а</sup>, А. В. Юдина<sup>а</sup>,  
А. Ф. Шестаков<sup>а, b</sup>, О. В. Ярмоленко<sup>а, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*e-mail: ansles@yandex.ru

\*\*e-mail: oyarm@mail.ru

Поступила в редакцию 10.05.2020 г.

После доработки 09.09.2020 г.

Принята к публикации 14.02.2021 г.

Проведено исследование обратимости электродных реакций в  $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ -ячейках с двумя составами жидких электролитов, модифицированных 15-краун-5 и бензо-15-краун-5. Циклирование  $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ -аккумуляторов показало, что краун-эфиры повышают стабильность разрядной емкости и кулоновской эффективности как в электролите состава 1 М  $\text{LiPF}_6$  в этиленкарбонате/диметилкарбонате (1 : 1), так и в 1 М  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  в диоксолане/диметоксиэтаноле (2 : 1), различающиеся по способности образовывать твердоэлектролитные слои на поверхности электродов. Методом квантово-химического моделирования изучены энергии транспорта катиона  $\text{Li}^+$  через слой исследованных краун-эфиров. Выводы из квантово-химических расчетов находятся в согласии с результатами электрохимического эксперимента.

**Ключевые слова:** органический электролит, катион лития, краун-эфир, литий, феррофосфат лития, обратимость электродной реакции, электрохимический импеданс, заряд-разрядные характеристики, квантово-химическое моделирование

**DOI:** 10.31857/S0424857021070124

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема пассивации поверхности электродов во время работы аккумуляторов является актуальной при создании новых химических источников тока. Для устранения побочных реакций на электродах (как на аноде, так и на катоде) необходимо создать защитный слой, который пропускал бы только катионы  $\text{Li}^+$  и был бы непроницаем для молекул органического растворителя и анионов. Хорошо известно, что в первом цикле заряда литий-ионного аккумулятора большое количество энергии тратится на формирование твердо-электролитного слоя (SEI – solid electrolyte interphase) [1, 2]. Его образование может сопровождаться выделением газообразных продуктов, которые необходимо отводить из корпуса аккумулятора, что усложняет технологию его производства. Решением проблемы образования SEI занимаются в лабораториях многих ведущих стран мира. Под-

ходы могут быть разные. Это и введение полимеризующих добавок (например, винилкарбоната) [3–5] и добавка бисоксолата лития, способная образовывать пористый слой [6–8], и многие другие [9–11]. Но все эти подходы сводятся к образованию на поверхности или катода, или анода SEI, состоящего из многих компонентов, которые не обеспечивают высокой эффективности переноса по ионам  $\text{Li}^+$ . Причем те добавки, которые улучшают работоспособность поверхности анода, ухудшают протекание катодных реакций [12], и наоборот. Это связано с определенным окислительно-восстановительным потенциалом молекул этих добавок. И если изначально считалось, что только поверхность анода подвержена пассивации, то дальнейшие исследования показали, что на поверхности катода также образуется SEI, но уже другого состава [12, 13]. Таким образом, необходим поиск универсальной добавки, защищающей поверхность как катода, так и анода от контакта с молекулами органического растворителя и анионов, работающей по абсолютно иному механизму, чем узконаправленные редокс-до-

<sup>1</sup> По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 30.11.–07.12.2020.

бавки. В работе [14] было проведено изучение электрохимических аккумуляторов Li//LiFePO<sub>4</sub> с 1 М LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (1 : 1) с добавкой 3-пентадецил-2,4-диоксо-16-краун-5 (5 мас. %), где показано положительное влияние данного краун-эфира на стабильность разрядной емкости и кулоновской эффективности (→100%) при заряд-разрядном циклировании.

Целью данной работы явилось изучение влияния 15-краун-5 и бензо-15-краун-5 на эффективность циклирования модельных Li//LiFePO<sub>4</sub>-аккумуляторов с электролитами двух составов: 1 М LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (1 : 1) и 1 М LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> в смеси диоксолан/диметоксиэтан (2 : 1), которые отличаются по стабильности соли и, соответственно, по способности образовывать слой SEI [15, 16].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Компоненты электродов и электролитов*

В качестве анодов использовали прокатанную литиевую фольгу производства ОАО “Литий-элемент” (Саратов).

Компоненты катода: LiFePO<sub>4</sub> (MTI Corporation), сажа марки Timcal Super C65 (MTI Corporation); полимерное связующее поливинилидендифторид (ПВДФ) марки HSV 900 (KynarFlex). Состав катода (мас. %): LiFePO<sub>4</sub>/сажа/ПВДФ = 75/20/5.

Составы жидких электролитов:

- 1 М LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (ЭК/ДМК) (1 : 1).
- 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1 : 1) + 5 мас. % краун-эфира.
- 1 М LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (LiTFSI) в смеси диоксолан/диметоксиэтан (ДОЛ/ДМЭ) (2 : 1).
- 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1) + 2 мас. % краун-эфира.

Краун-эфиры: 15-краун-5 (98%, Sigma-Aldrich), бензо-15-краун-5 (98%, Sigma-Aldrich).

### *Приготовление катода и сборка ячеек*

В бюксе готовили раствор ПВДФ в N-метилпирролидоне (NMP), из расчета 1.5 мл растворителя на 0.2 г катодного материала, перемешивая смесь при 50°C на магнитной мешалке до полного растворения полимера. В бюкс с полученным раствором ПВДФ в NMP засыпали смесь порошка LiFePO<sub>4</sub> и сажи, предварительно перетертую в ступке. Смесь перемешивали в течение дня при 50°C на магнитной мешалке, полученную катодную массу наносили на графитированную алюминиевую подложку ( $d = 20$  мкм) с помощью

прибора Doctor Blade при нагревании 150°C в течение 4 ч до полного удаления растворителя. Затем прессовали на вальцах. Прессованные катоды сушили в сушильном шкафу ТЕРМИКС СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5-И5М (Россия) в течение 10 ч при температуре 120°C для удаления остатков растворителя.

В аргонном боксе были собраны ячейки в герметичных дисковых корпусах CR 2032 следующего состава: симметричные Li//Li и LiFePO<sub>4</sub>//LiFePO<sub>4</sub> — для исследований методом электрохимического импеданса, и Li//LiFePO<sub>4</sub> — для исследований методом гальваностатического циклирования. В ячейках использовался пропиленовый сепаратор Celgard (Франция) толщиной 20 мкм, который пропитывали ~25 мкл электролита.

### *Приборы*

Для измерения методом электрохимического импеданса в симметричных ячейках Li//Li и LiFePO<sub>4</sub>//LiFePO<sub>4</sub> использовали импедансметр Z-2000 фирмы Electrochemical Instruments — Elins (Россия) (интервал частот 1 Гц—2 МГц) с амплитудой сигнала 10 мВ.

Тестирование ячеек Li//LiFePO<sub>4</sub> проводили на приборе BTS 5V10mA (Shenzhen Neware electronic Co., LTD, Китай) в гальваностатическом режиме C/10 в диапазоне 2.6—3.8 В.

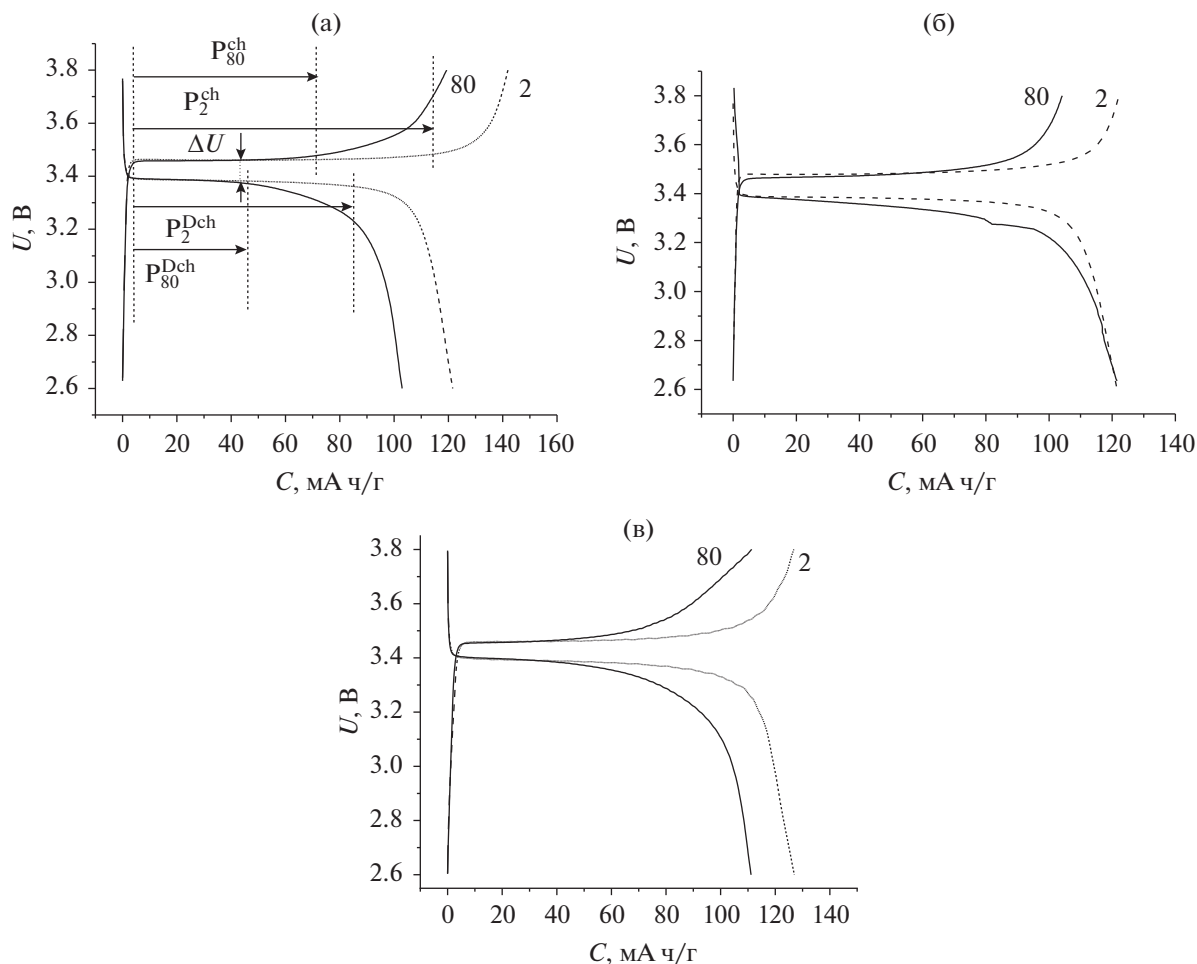
### *Квантово-химическое моделирование*

Для квантово-химических расчетов был использован неэмпирический обменно-корреляционный функционал PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) [17] и расширенный базис H [6s2p/2s1p], C, O [10s7p3d/3s2p1d], Li [10s7p3d/4s3p1d]. Все расчеты проводили с помощью программного комплекса ПРИРОДА [18] и вычислительных возможностей Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (г. Москва).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Проведено испытание модельных аккумуляторов Li//LiFePO<sub>4</sub> с двумя разными составами электролитов, модифицированных 15-краун-5 (15K5) и бензо-15-краун-5 (бензо-15K5). К исходным составам электролитов добавляли 2 и 5 мас. % краун-эфиров, но испытания показали, что оптимальным количеством добавки в случае 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1 : 1), является 5 мас. %, а в случае 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1) — 2 мас. %.

На рис. 1 приведены зарядные и разрядные характеристики аккумуляторов Li//LiFePO<sub>4</sub> с 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1 : 1) для 2-го и 80-го циклов с различными добавками краун-эфиров.



**Рис. 1.** Зарядные и разрядные характеристики аккумуляторов Li//LiFePO<sub>4</sub> в электролите 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1 : 1) без краун-эфира (а), с добавкой 5 мас. % 15K5 (б), с 5 мас. % бензо-15K5 (в) в диапазоне 2.6–3.8 В при режиме заряда–разряда C/10.

В табл. 1 приведены параметры, рассчитанные из зарядных и разрядных характеристик (рис. 1), где  $\Delta U_2$  и  $\Delta U_{80}$  – среднее значение разности потенциала заряда и разряда на 2-м и 80-м цикле, соответственно. Данное значение напрямую зависит от сопротивления на границе электрод/электролит. На рис. 1а приведен алгоритм расчета данных параметров.

Из табл. 1 видно, что величина  $\Delta U_2$  для всех ячеек одинаковая, но в процессе циклирования

эта величина для электролита без добавок возрастает до 0.13 В, что говорит о росте SEI, а в случае добавок краун-эфиров этого не происходит.

Из рис. 1 и табл. 1 также видно, что для системы Li//LiFePO<sub>4</sub> с 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1 : 1) лучшей добавкой, обеспечивающей максимальное и стабильное плато разряда, является 15-краун-5.

На рис. 2 приведены результаты циклирования аккумуляторов Li//LiFePO<sub>4</sub> с 1 М LiPF<sub>6</sub> в

**Таблица 1.** Параметры зарядных и разрядных характеристик аккумуляторов Li//LiFePO<sub>4</sub> с 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1 : 1)

Добавки в электролит	$\Delta U_2$ , В	$\Delta U_{80}$ , В	Плато заряда ( $P^{ch}$ ), мА ч/г		Плато разряда ( $P^{Dch}$ ), мА ч/г	
			2 цикл	80 цикл	2 цикл	80 цикл
Без краун-эфира	0.09	0.13	111	67	86	44
5 мас. % 15-краун-5	0.09	0.09	102	85	93	95
5 мас. % бензо-15-краун-5	0.09	0.09	109	59	94	61

**Таблица 2.** Результаты циклирования аккумулятора Li//LiFePO<sub>4</sub> в электролите 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1 : 1)

Добавки в электролит	C (2 цикл), мА ч/г	C (80 цикл), мА ч/г	Потеря емкости, %	C <sub>ср</sub> , мА ч/г
Без краун-эфира	122	103	15.5	119
С добавкой 15K5	122	121	0.8	124
Бензо-15K5	128	111	13.3	118

ЭК/ДМК (1 : 1) с различными краун-эфирами. В табл. 2 приведены численные значения разрядной емкости (*C*) на 2-м и 80-м циклах и ее разница в процентном выражении, а также средняя емкость (*C*<sub>ср</sub>). Из рис. 2 и табл. 2 видно, что лучшие результаты по разрядной емкости и кулоновской эффективности у аккумуляторов с добавкой 15-краун-5.

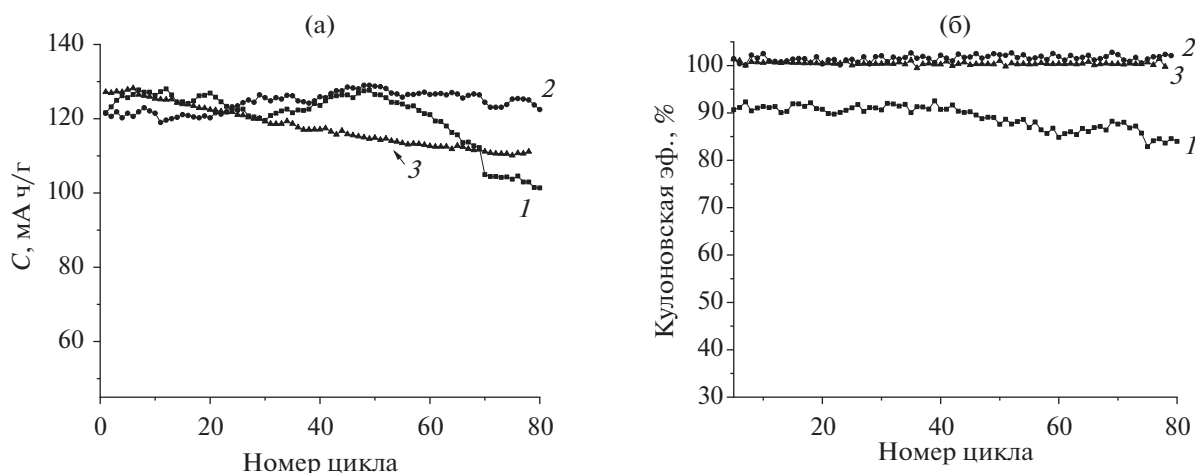
Из рис. 2б видно, что для исходного электролита наблюдается очень низкое значение кулоновской эффективности (89%), что связано с большим ростом SEI на аноде. Для подтверждения этого предположения были проведены измерения электрохимического импеданса симметричных ячеек Li//Li и LiFePO<sub>4</sub>//LiFePO<sub>4</sub> с электролитами двух составов (рис. 3).

Из рис. 3а видно, что сопротивление слоя SEI на литиевом аноде в случае границы с электролитом 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1 : 1) в ~4 раза больше, чем для ячейки с 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1).

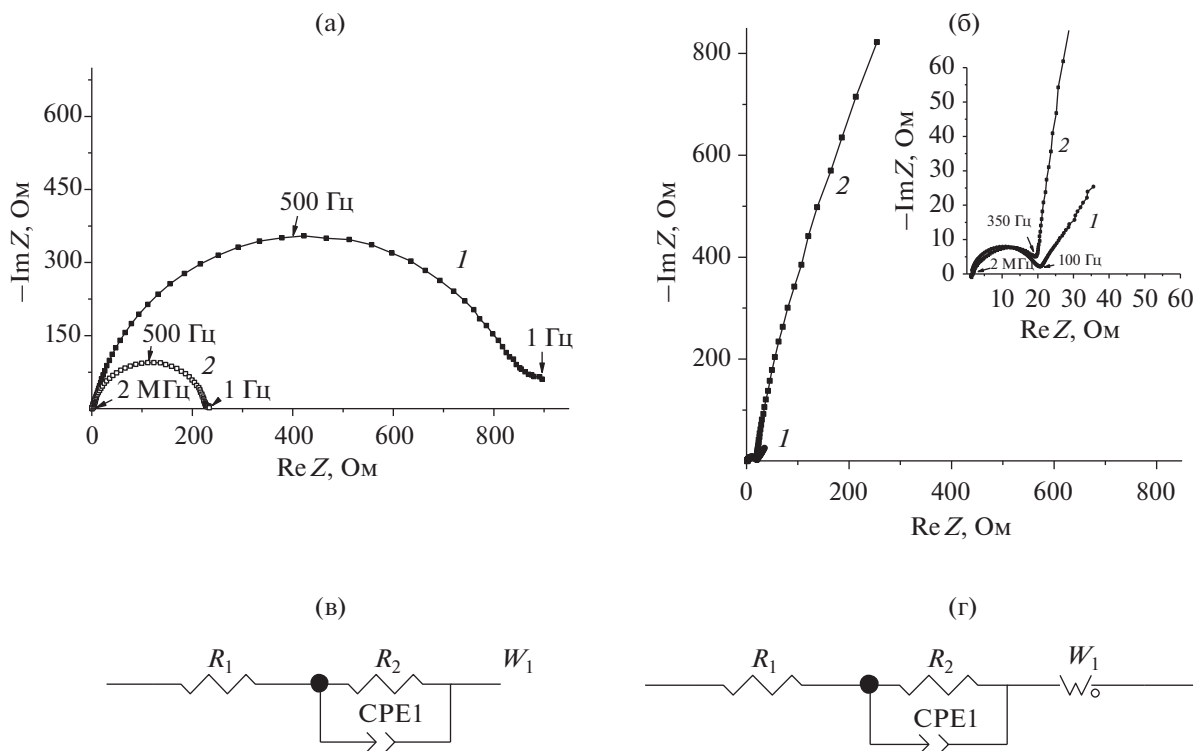
Если рассматривать границу LiFePO<sub>4</sub>/электролит (рис. 3б) [19], то значения диаметра полуокруга на действительной оси (~20 Ом) отвечают сопротивлению переноса заряда, а низкочастотная часть годографа относится к открытому элементу Варбурга, который является реактивным емкостным сопротивлением. При расчете данного параметра для ячейки 1 с LiPF<sub>6</sub>-электролитом

W1-R = 150, в то время как для ячейки 2 с LiTFSI-электролитом W1-R = 4. Различие этих систем связано с разной структурой двойного электрического слоя, который получается при адсорбции ионов из растворов на проводящей поверхности (смесь LiFePO<sub>4</sub>, покрытого углеродом, и сажи). Исследуемые электролитные системы отличаются как природой аниона, так и природой растворителя, что сильно влияет на емкость двойного электрического слоя за счет смещения точки нулевого заряда. Такое сильное отличие величины емкостного сопротивления (в ~40 раз) в первую очередь объясняется разницей в диэлектрической проницаемости растворителя ( $\epsilon$ ), так как размер аниона отличается только в 2 раза. Для этиленкарбоната  $\epsilon = 89.8$  (40°C), для диметилкарбоната  $\epsilon = 3.1$ , в то время как для ДОЛ и ДМЭ  $\epsilon$  равны и составляют 7.1. Таким образом, присутствие сильно поляризованных молекул этиленкарбоната в двойном электрическом слое способствует возрастанию емкостного сопротивления на порядок величины, в то время как для системы с ДОЛ/ДМЭ емкость минимальна.

Далее были проведены испытания аккумуляторов Li//LiFePO<sub>4</sub> с 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1) с 2 мас. % краун-эфиров. На рис. 4 приведены зарядные и разрядные характеристики данных аккумуляторов для 2-го и 80-го циклов с добавка-



**Рис. 2.** Зависимость разрядной емкости (а) и кулоновской эффективности (б) от номера цикла аккумулятора Li//LiFePO<sub>4</sub> в электролите 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1 : 1), где (1) без добавок, (2) с 5 мас. % 15K5, (3) с 5 мас. % бензо-15K5. Диапазон напряжений 2.6–3.8 В, режим тока заряда/разряда C/10.



**Рис. 3.** Годографы импеданса ячейки Li//Li (а) и LiFePO<sub>4</sub>//LiFePO<sub>4</sub> (б), где (1) электролит 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1 : 1); (2) 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1) и соответствующие им эквивалентные схемы (б) и (г), где R<sub>1</sub> – сопротивление электролита, R<sub>2</sub> (в) – сопротивление SEI на границе электролит/литий и R<sub>2</sub> (г) – сопротивление переноса заряда на границе электролит/LiFePO<sub>4</sub>, CPE1 – элемент постоянного угла сдвига фаз, W<sub>1</sub> – открытый элемент Варбурга.

ми краун-эфиров в диапазоне 2.6–3.8 В. В табл. 3 приведены параметры, рассчитанные из зарядных и разрядных характеристик (рис. 4) по алгоритму, приведенному на рис. 1а.

Из табл. 3 видно, что величины ΔU<sub>2</sub> и ΔU<sub>80</sub> исходного электролита 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1) в 2 раза меньше чем для аккумулятора Li//LiFePO<sub>4</sub> с 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1 : 1) (см. табл. 1). Это говорит в пользу меньшего образования SEI, что подтверждает и метод электрохимического импеданса (рис. 3а). На фоне этого процесса также изменяется и адсорбция краун-эфиров.

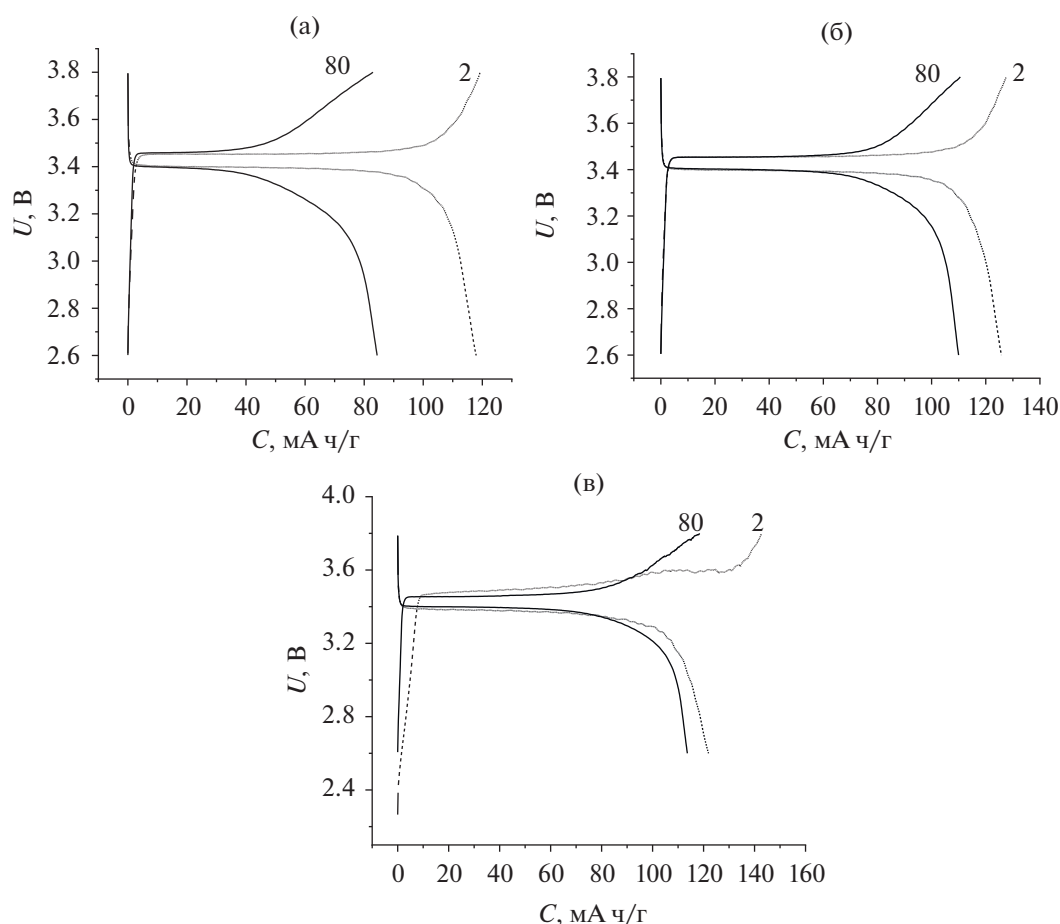
На рис. 5 представлены результаты циклирования аккумуляторов Li//LiFePO<sub>4</sub> с 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1) без и с добавками краун-эфиров.

Из рис. 5 и табл. 4 видно, что лучшие показатели по величине разрядной емкости (~120 мА ч/г) и стабильности циклирования у аккумуляторов с электролитами, модифицированными 15K5 и бензо-15K5. У электролита 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1) без добавок среднее значение кулоновской эффективности 101%, что может свидетельствовать об образовании SEI на поверхности LiFePO<sub>4</sub>-анода. Данное предположение подтверждает и метод электрохимического импеданса (рис. 3б).

Для понимания влияния структуры краун-эфира на транспорт катионов лития на границе электрод/электролит был привлечен метод квантово-химического моделирования.

**Таблица 3.** Параметры зарядных и разрядных характеристик аккумуляторов Li//LiFePO<sub>4</sub> с 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ

Добавки в электролит	ΔU <sub>2</sub> , В	ΔU <sub>80</sub> , В	Плато заряда, мА ч/г		Плато разряда, мА ч/г	
			2 цикл	80 цикл	2 цикл	80 цикл
Без краун-эфира	0.05	0.07	91	37	83	34
2 мас. % 15-краун-5	0.07	0.06	99	64	93	63
2 мас. % бензо-15-краун-5	0.11	0.05	116	73	90	82



**Рис. 4.** Зарядные и разрядные характеристики аккумулятора Li//LiFePO<sub>4</sub> в электролите 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1) без краун-эфира (а), с добавкой 2 мас. % 15K5 (б), с 2 мас. % бензо-15K5 (в) в диапазоне 2.6–3.8 В при режиме тока заряда–разряда C/10.

В работе [20] было проведено моделирование процесса адсорбции 15K5 и его комплексов с катионом лития на поверхности литиевого и углеродного анодов. Было показано, что молекулы краун-эфиров образуют плоские структуры в поверхностном слое, что способствует “стопочной” укладке последующих молекул.

Одним из важных факторов проводимости границы электрод/модифицированный электролит является энергия активации для транспорта катиона лития сквозь слой краун-эфиров, которая была рассчитана в данной работе.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### 15-краун-5

Рассмотрим систему Li<sup>+</sup>(15-краун-5)<sub>2</sub> (рис. 6). Перенос иона Li<sup>+</sup> осуществляется через ряд промежуточных состояний, которые подробно рассмотрены в работах [21, 22].

Исходное состояние иона Li<sup>+</sup> с 5 координационными связями с молекулой краун-эфира (**структура А**) оказывается выше по энергии на 3.1 ккал/моль промежуточной структуры с одной координационной связью Li → O с соседней мо-

**Таблица 4.** Результаты циклирования аккумулятора Li//LiFePO<sub>4</sub> в электролите 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1)

Добавки в электролит	C (2 цикл), мА ч/г	C (80 цикл), мА ч/г	Потеря емкости, %	C <sub>ср</sub> , мАч/г
Без краун-эфира	119	85	28.6	101
С добавкой 15K5	125	115	8.0	118
Бензо-15K5	123	116	5.7	117

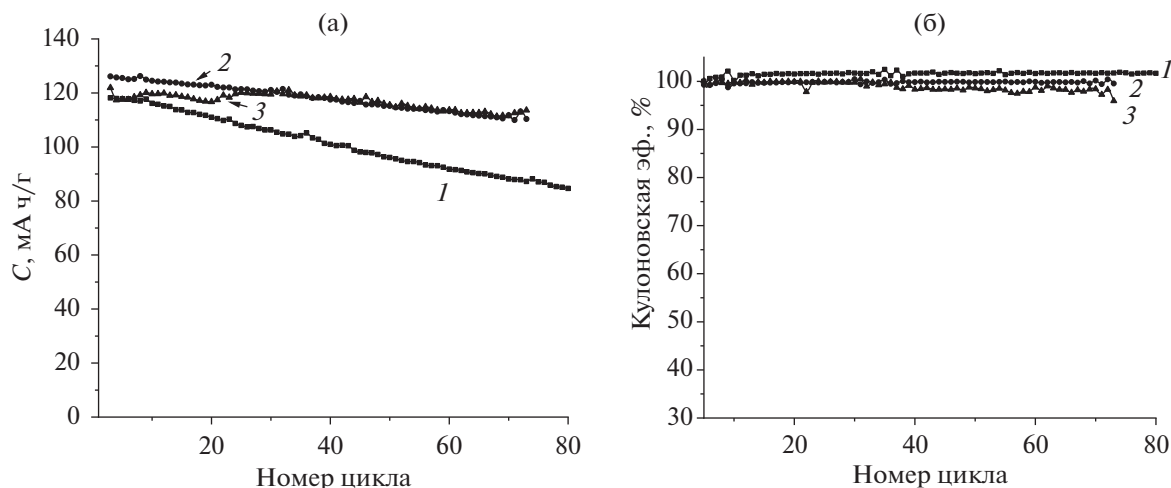


Рис. 5. Зависимость разрядной емкости (а) и кулоновской эффективности (б) от номера цикла аккумулятора Li//LiFePO<sub>4</sub> в электролите 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1), где (1) без добавок, (2) с 2 мас. % 15K5, (3) с 2 мас. % бензо-15K5. Диапазон напряжений 2.6–3.8 В, режим заряда/разряда C/10.

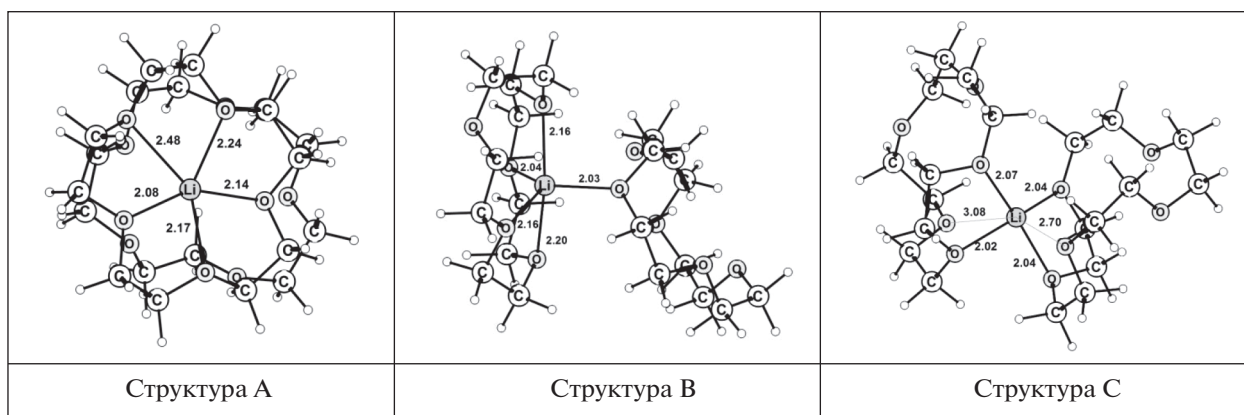


Рис. 6. Структуры молекулярных комплексов Li<sup>+</sup>(15K5)<sub>2</sub>. Длины связей указаны в Å [21].

лекулой краун-эфира (**структура В**). В следующих промежуточных структурах количество координационных связей Li → О с исходной молекулой 15-краун-5 последовательно уменьшается и составляет 3, 2, 1, 0. Наибольший энергетический барьер реализуется на стадии разрыва третьей координационной связи. Структура соответствующего переходного состояния (**структура С**) изображена на рис. 6. Оно расположено выше по энергии структуры с минимальной энергией на 5.4 ккал/моль.

Из полученных данных также видно, что в процессе переноса иона Li<sup>+</sup> между двумя молекулами 15-краун-5 происходят значительные изменения в их взаимной ориентации. Вполне очевидно, что в конденсированной фазе наличие окружения будет препятствовать таким значительным изменениям межмолекулярных расстояний. Это

приведет к увеличению энергетического барьера для перескока ионов Li<sup>+</sup>.

#### Бензо-15-краун-5

При взаимодействии координационного комплекса иона Li<sup>+</sup>(бензо-15K5) с другой молекулой бензо-15K5 появляется несколько различных структур с одной дополнительной межмолекулярной координационной связью Li→О из-за разного расположения атомов О эфирных групп по отношению к бензольному кольцу (рис. 7, **структура А, В, С**). Их энергии отличаются незначительно. В процессе переноса иона лития возникает промежуточная **структура D** (рис. 7), в которой ион лития имеет 3 координационные связи со “старой” молекулой бензо-15K5 и 2 координационные связи с “новой” молекулой краун-эфира. При дальнейшем перемещении иона лития об-

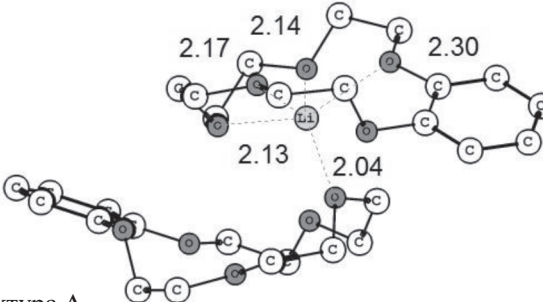
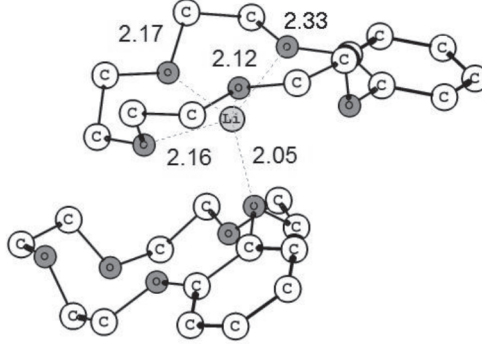
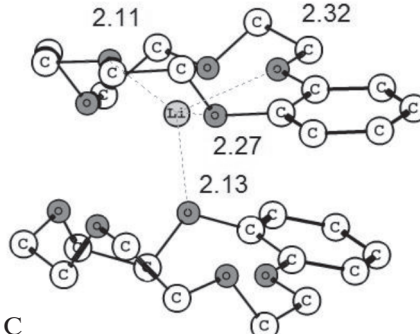
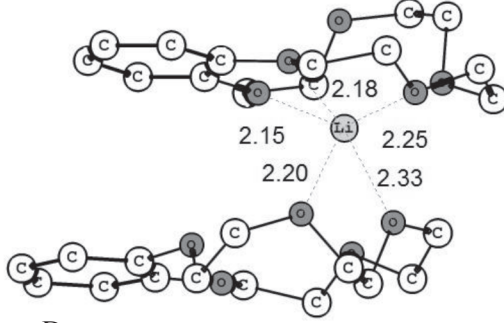
Структура комплекса $\text{Li}^+(\text{B15K5})_2$	Энергия связи $\text{Li-B15K5}$ , ккал/моль	Энергия относительно основной структуры, ккал/моль
<p>Структура А</p> 	-124.75	0
<p>Структура В</p> 	-122.56	2.18
<p>Структура С</p> 	-121.57	3.18
<p>Структура D</p> 	-115.71	9.04

Рис. 7. Структуры и энергии молекулярных комплексов  $\text{Li}^+(\text{бензо-15K5})_2$ . Длины связей указаны в Å.



ратное соотношение этих связей 2 и 3, соответственно. Практически эти структуры являются зеркальными и имеют одинаковую энергию. При этом смещение иона лития незначительно (несколько десятых Å), поэтому энергия переходного состояния переноса иона лития между этими структурами будет незначительно отличаться от энергии **структуры D** (9.0 ккал/моль).

В сравнении с менее жесткой структурой 15K5 происходит увеличение энергетического барьера для переноса иона лития на 2.6 ккал/моль.

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что наименее энергозатратный транспорт ионов Li<sup>+</sup> происходит через упорядоченный слой молекул 15-краун-5, а в слое бензо-15-краун-5 он более затруднен.

Выводы из квантово-химических расчетов по моделированию процесса транспорта катиона лития сквозь слой краун-эфиров находятся в согласии с результатами электрохимического эксперимента.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование обратимости электродных реакций в Li//LiFePO<sub>4</sub>-аккумуляторах с двумя составами жидких электролитов, модифицированных 15-краун-5 и бензо-15-краун-5. Эксперимент показал, что краун-эфиры увеличивают обратимость электродной реакции в модельной Li//LiFePO<sub>4</sub> системе как с 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1 : 1) электролитом, в котором сильно растет SEI на литиевом аноде и возрастает емкостное сопротивление на поверхности катода LiFePO<sub>4</sub> за счет адсорбции молекул этиленкарбоната, так и в системе с 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2 : 1), где этих процессов не наблюдается. Таким образом, показано, что 15-краун-5, и в меньшей степени бензо-15-краун-5, является универсальной добавкой для улучшения обратимости электродной реакции в литиевых и литий-ионных аккумуляторах. Можно ожидать применимость данного подхода и для постлитиевых (натрий- и калий-ионных) электрохимических систем при использовании краун-эфиров с большей полостью.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Государственного задания №АААА-А19-119071190044-3 (эксперимент) и №АААА-А19-119111390022-2 (квантово-химический расчет).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ORCID ID 0000-0001-6134-8957 Слесаренко А.А.  
 ORCID ID 0000-0002-4564-9028 Тулибаева Г.З.  
 ORCID ID 0000-0002-8325-1002 Баймуратова Г.Р.  
 ORCID ID 0000-0001-8037-5117 Юдина А.В.  
 ORCID ID 0000-0001-8819-8960 Шестаков А.Ф.  
 ORCID ID 0000-0002-3088-8165 Ярмоленко О.В.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aurbach, D., The Role of Surface Films on Electrodes in Li-Ion Batteries. In: *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Ed. By W. A. van Schalkwijk and Bruno Scrosati. N.Y. etc.: Kluwer Academic Publishers, 2002. p. 7.
2. Lu, M., Cheng, H., and 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, p. 3539.
3. Chen, G., Zhuang, G.V., Richardson, T.J., Liu, G., and Ross, P.N.J., Anodic polymerization of vinyl ethylene carbonate in Li-ion battery electrolyte, *Electrochim. Solid-State Lett.*, 2005, vol. 8, no. 7, p. A344.
4. Petibon, R., Henry, E.C., Burns, J.C., Sinha, N.N., and Dahn, J.R., Comparative study of vinyl ethylene carbonate (VEC) and vinylene carbonate (VC) in LiCoO<sub>2</sub>/graphite pouch cells using high precision coulometry and electrochemical impedance spectroscopy measurements on symmetric cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, no. 1, p. A66.
5. Rezaqita, A., Sauer, M., Foelske, A., Kronberger, H., and Trifonova, A., The effect of electrolyte additives on electrochemical performance of silicon/mesoporous carbon (Si/MC) for anode materials for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 247, p. 600.
6. Nakahara, H., Yoon, S.Y., Piao, T., Mansfeld, F., and 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, p. 591.
7. Nakahara, H. and Nutt, S., Compounds in solid electrolyte interface (SEI) on carbonaceous material charged in siloxane-based electrolyte, *J. Power Sources*, 2006, vol. 160, no. 2, p. 1355.
8. Aravindan, V. and Vickraman, P., A study on LiBOB-based nanocomposite gel polymer electrolytes (NCGPE) for Lithium-ion batteries, *Ionics*, 2007, vol. 13, no. 4, p. 277.
9. Xu, K., Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 11503.
10. Ярмоленко, О.В., Юдина, А.В., Игнатова, А.А. Современное состояние и перспективы развития жидких электролитных систем для литий-ионных аккумуляторов. *Электрохим. энергетика*. 2016. Т. 16. № 4. С. 152. [Yarmolenko, O.V., Yudina, A.V., and Ignatova, A.A., The state-of-the art and prospects for the development of liquid electrolyte systems for lithium-ion batteries, *Elektrokhimicheskaya Energetika* (in Russian), 2016, vol. 16, no. 4, p. 152.]
11. Kennedy, T., Brandon, M., Laffir, F., and Ryan, K.M., Understanding the influence of electrolyte additives on the electrochemical performance and morphology evo-

- lution of silicon nanowire based lithium-ion battery anodes, *J. Power Sources*, 2017, vol. 359, p. 601.
12. Madec, L., Petibon, R., Tasaki, K., Xia, J., Sun, J.-P., Hill, I.G., and Dahn, J.R., Mechanism of action of ethylene sulfite and vinylene carbonate electrolyte additives in  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ /graphite pouch cells: electrochemical, GC-MS and XPS analysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, p. 27062.
  13. Aurbach, D., Markovsky, B., Salitra, G., Markevich, E., Talyossef, Y., Koltypin, M., Nazar, L., Ellis, B., and Kovacheva, D., Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 2007, vol. 165, no. 2, p. 491.
  14. Slesarenko, A.A., Baymuratova, G.R., Yakuschenko, I.K., Tulibaeva, G.Z., Shestakov, A.F., and Yarmolenko, O.V., 3-Pentadecyl-2,4-dioxo-16-crown-5 as a promising additive in electrolytes for chemical power sources, *Mendeleev Commun.*, 2020, vol. 30, p.78.
  15. Younesi, R., Veith, G.M., Johansson, P., Edstrombe, K., and Veggea, T., Lithium salts for advanced lithium batteries: Li-metal, Li-O<sub>2</sub>, and Li-S, *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, p. 1905.
  16. Бушкова, О.В., Ярославцева, Т.В., Добровольский, Ю.А. Новые соли лития в электролитах для литий-ионных аккумуляторов (обзор). *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 763. [Bushkova, O.V., Yaroslavtseva, T.V., and Dobrovolsky, Y.A., New lithium salts in electrolytes for lithium-ion batteries (Review), *Russ. J. Electrochem. (Int. Ed.)*, 2017, vol. 53, p. 677.]
  17. Perdew, P., Burke, K., and Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol. 77, p. 3865.
  18. Laikov, D.N., Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, vol. 281, p. 151.
  19. Zhang, Q., Huang, S.-Z., Jin, J., Liu, J., Li, Y., Wang, H.-E., Chen, L.-H., Wang, B.-J., and Su, B.-L., Engineering 3D bicontinuous hierarchically macroporous  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  nanocomposite for lithium storage with high rate capability and long cycle stability, *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, p. 25942.
  20. Тулибаева, Г.З., Ярмоленко, О.В., Шестаков, А.Ф. Квантово-химическое моделирование адсорбции краун-эфиров различной структуры на поверхность лития и углерода. *Физ. химия. Сер. А*. 2020. Т. 94. № 5. С. 778. [Tulibaeva, G.Z., Yarmolenko, O.V., and Shestakov, A.F., Quantum Chemical Modeling of the Absorption of Crown Ethers of Different Structures on Surfaces of Lithium and Carbon, *Russ. J. Phys. Chemistry A*, 2020, vol. 94, no. 5, p. 1002.]
  21. Игнатова, А.А., Тулибаева, Г.З., Ярмоленко, О.В., Фатеев, С.А. Электролитные системы для первичных литий-фторуглеродных источников тока и их работоспособность в широком интервале температур. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 330. [Ignatova, A.A., Tulibaeva, G.Z., Yarmolenko, O.V., and Fateev, S.A., Electrolyte Systems for Primary Lithium-Fluorocarbon Power Sources and Their Working Efficiency in a Wide Temperature Range, *Russ. J. Electrochem. (Int. Ed.)*, 2017, vol. 53, p. 292.]
  22. Yarmolenko, O.V., Tulibaeva, G.Z., Khatmullina, K.G., Bogdanova, L.M., and Shestakov, A.F., Formation of highly conductive layers by crown ether molecules on the surface of a lithium anode at low temperatures, *Mendeleev Commun.*, 2016, vol. 26, no. 5, p. 407.