

САМОРОЗРЯД В ПОЗИТИВНИХ ЕЛЕКТРОДАХ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ: АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Зроблено огляд та аналіз літературних даних по вирішенню проблем саморозряду низки позитивних електродів в літєвих первинних джерелах струму та акумуляторах і літій-іонних батареях в умовах збереження, а також тривалого циклування акумуляторів та літій-іонних батарей. Особлива увага відводиться збереженню зарядів літєвими джерелами струму при високій і низькій температурах в межах ($-40\div 60^\circ\text{C}$). Наведено характеристики саморозряду та способи його подолання в літєвих джерелах струму на основі сірки, FeS_2 , шпінелі LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiFePO_4 . Проблему саморозряду S_8 вирішують шляхами: 1) використання нових електролітів з підвищеною концентрацією літєвої сіли ($5\div 7$ моль·л⁻¹) – супер-електролітів; 2) використання матриці з нанометровими порами для капсуляції сірки та літію. Розглядається можливий вагомий внесок супер-електролітів в технологію літєвих акумуляторів, особливо таких перспективних, як Li/S та Li/O_2 . Ідея капсуляції поширюється на інші електродні матеріали. Зокрема, вона сприяє розробці акумулятора FeS_2/Li з рідинним електролітом, який працездатний при температурі довкілля. Ще одна стратегія підвищення ефективності електрохімічного перетворення S_8 -електрода в літєвому акумуляторі – “ядро-оболонка” (core-shell) дає можливість отримати високу зворотну ємність після 100 циклів. Багаточисельні пропозиції щодо подолання саморозряду в літєвих джерелах струму в останній час стосуються використання ефективних нових літєвих солей, розчинників, нових електролітів і добавок в електроліти. Добавка не являється універсальним засобом проти саморозряду різних електродних матеріалів в різних електролітах, а частіше індивідуальна.

Ключові слова: саморозряд, літєві джерела струму, температура, позитивні електроди, S_8 , FeS_2 , шпінель LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiFePO_4 .

Вступ

Літій, завдяки низькому електрохімічному потенціалу та низькій щільності, забезпечує найбільшу питому енергію в хімічному джерелі струму (ХДС) в порівнянні з питомою енергією, яку забезпечують інші метали. До переваг літєвих ХДС відносяться: висока питома енергія, висока напруга, стабільність розрядної напруги, висока екологічна безпека, широкий температурний працездатний інтервал, низький саморозряд, хімічна стійкість при тривалому часі збереження та ін.

В ході циклування акумуляторів з металевим літєвим електродом на поверхні літію формуються дендрити, які при закороченні електродів стають причиною виходу ХДС із ладу з можливістю спалаху та вибуху. Для підвищення безпеки металевий літій заміщують в літій-іонних батареях на вуглецеві сполуки впровадження літію та на оксиди перехідних металів. У 1991 р.

фірма Sony почала комерційне виробництво літій-іонних акумуляторів (ЛІА), і на даний час останні являються лідерами серед ХДС, які постачають енергію для портативних електронних пристроїв.

Як позитивний електрод в первинних літєвих ХДС поряд з MnO_2 , CF_x і іншими електродними матеріалами широко використовується дісульфід FeS_2 . Найбільш застосованими як активні матеріали в позитивних електродах комерційних ЛІА є оксиди LiCoO_2 . Альтернативою високовартісному та екологічно небезпечному оксиду LiCoO_2 являється низьковартісна літій-марганцева шпінель LiMn_2O_4 , яку доведено до комерційного використання в ЛІА. Нарощується також виробництво ЛІА на основі каркасних сполук літію і перехідних металів з фосфат-, сульфат-, арсенат-поліаніонами. Із них найбільший інтерес становить літій-залізо-фосфат LiFePO_4 зі структурою олівіну, з робочою напругою 3,5 В.

В останні роки з'явилася тенденція повернення до негативних електродів на основі металевого літію в ХДС. Професор Техаського університету Goodenough J.B., без якого важко уявити появу перших ЛІА на основі LiCoO_2 та сучасний стан розвитку ЛІА на основі LiFePO_4 , на даний час працює над створенням літєвої (натрієвої) супер-батареї. Вважається, що граничні енергетичні характеристики ЛІА вже досягнуто, тоді як потенційні можливості літєвого акумулятора ще далеко не вичерпано.

На даний час батареї Li/S та Li/O_2 розглядаються як кандидати для наступної генерації високоенергоємних батарей [1–7].

Одним з напрямів інтенсивного розвитку літєвого акумулятора став літій-сірчаний акумулятор. Для широкого використання сірки в комерційних ЛІА необхідно вирішити проблеми, однією з яких є високий саморозряд.

Саморозряд в хімічних джерелах струму є взагалі постійною турботою дослідників та виробників ХДС, які спрямовують значні зусилля на його зниження. Саморозряду літєвих ХДС з позитивними електродами на основі S_8 , FeS_2 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiFePO_4 , а також існуючим способам його подолання присвячується даний огляд.

Літій-сірчаний акумулятор

Електрохімічна система літій-сірка має високі значення теоретичної питомої енергії ($2600 \text{ Вт} \cdot \text{год} / \text{кг}^{-1}$) і ємності ($1675 \text{ А} \cdot \text{год} / \text{кг}^{-1}$) і тому розглядається як одна з найбільш перспективних для створення акумуляторів з високою питомою енергією різного призначення. Її основні переваги – висока енергоємність, доступність електродних матеріалів, екологічна безпека й низька вартість. Саморозряд в джерелі струму Li/S пов'язано з утворенням полісульфідів в процесі розряду сірки S_8 [8]. Полісульфіди розчинюються в електроліті і мігрують до анода, де в реакції з літієм виникають полісульфіди більш низького порядку. Останні дифундирують до катода, на якому регенеруються полісульфіди більш високого порядку (схема 1). Човниковий ефект, відомий з англо-мовної літератури як shuttling, знижує розрядну ємність та ефек-

тивність циклування джерела струму Li/S .

Фактори, які впливають на збереження заряду батареї, – температура, природа електроліту, тривалість збереження, будова батареї, умови розряду та ін.

Над зниженням саморозряду літєвого джерела струму з електроактивним матеріалом, який містить сірку, працювали дослідники в галузі літєвих ХДС протягом багатьох років, і проблеми саморозряду вирішують і в даний час. Відстежується послідовне зростання успіхів. Саморозряд Li/S батареї на основі суміші тетрагідрофурану з толуолом при температурі 60°C розвивається зі швидкістю $1,3\div 5,0\%$ в місяць при дуже низькій розрядній густині струму. Дарма що вдавалося знизити саморозряд, але термін розряду джерела в 285 год непридатний для багатьох практичних користувачів.

При застосуванні домішки етиленсульфіту та інших органічних сульфідів як інгібіторів саморозряду в Li/S -ХДС з електролітом діоксолан, діоксиметан, літій-імід розрядна ємність досягла $60\div 70\%$ від початкової ємності при розряді $\text{C}/10$. Саморозряд Li/S -ХДС при збереженні становить менш як 1% за рік при кімнатній температурі. Проте інгібування органічними сульфідами може бути порушено реакцією із полісульфідами, що утворюються при розряді джерела струму.

Проблему саморозряду в джерелі струму Li/S можна вирішувати шляхом покриття поверхні сульфідного електроду або сепаратору полімерним матеріалом-провідником іонів літію, що перешкоджує дифузії полісульфідів до катода, завдякую якій стає плівка завтовшки від 1 нм до 1 мкм .

Саморозряд батареї S/Li з електролітом тетраетилен-діметил-гліколевий ефір залежить не тільки від терміну збереження, а також від природи струмового колектора [9]. Саморозряд 59% за місяць спостерігається в батареї із струмоколектором на основі нержавіючої сталі та 34% – в батареї з колектором із алюмінію в перші 80 дб. Середнє значення саморозряду в цьому випадку протягом року дорівнює 3% за місяць.

Для зниження саморозряду в джерелі стру-

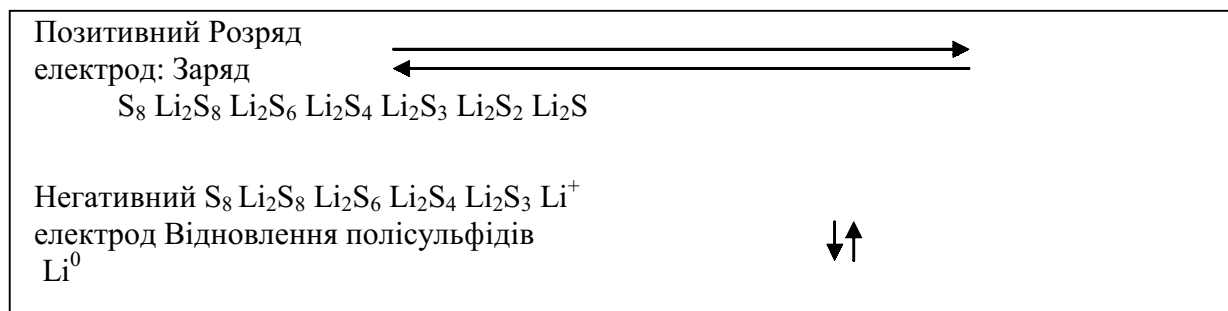


Схема. Процеси хімічного перетворення в системі Li/S Позитивний Розряд

му Li/S пропонують в електроліт вводити до-
 бавку N–O-сполуки [10]. Додатком може бути
 неорганічна сіль та органічна сполука. В числі
 неорганічних сполук – нітрати, нітрити. З низ-
 ки нітратів найбільш позитивно впливає на зни-
 ження саморозряду нітрат літію. Показано ефект
 органічних сполук (гуанідин–нітрат, динітрото-
 луол, нітрометан, нітропропан, етил-метил-іміда-
 зол-нітрат та ін.). Як розчинники в електроліті
 виступають діоксолан (ДОЛ) в суміші з діме-
 токсиетаном (ДМЕ) та діоксолан з триглімом
 (ТГМ). В електроліті 3,6 М LiNO₃, ДОЛ
 50%+ТГМ 50% на 5-му циклі використання сірки
 досягає 100%. Одержано високе використання
 сірки (60% на 47-у циклі) в літєвому акумуля-
 торі з електролітом LiNO₃, ДОЛ+ДМЕ. В елект-
 роліті ДОЛ+ДМЕ, імід літію з додавкою LiNO₃
 (1,55 моль·л⁻¹) використання сірки дорівнює 60%
 на 70-му циклі. Оптимальною концентрацією
 LiNO₃ вважають 0,40÷1,55 моль·л⁻¹.

Застосування евтектичних сумішей сульфолану та сульфону в електроліті для батареї Li/S значно підвищує перетворення батареї при низьких температурах [11]. В електроліті LiClO₄ на основі сульфолану (СЛ) розрядна ємність літєвої батареї в залежності від температури значно менша, ніж в електроліті на основі евтектичної суміші (2 моль·л⁻¹) сульфолану з етилбутилсульфоном (ЕБС) (таблиця).

Підвищення розрядної ємності Li/S під впливом евтектичної суміші СЛ+ЕБС в залежності від температури

Електроліт	Розрядна ємність, мА·год·см ⁻² / використання сірки, %		
	25 ⁰ С	0 ⁰ С	-10 ⁰ С
СЛ	1,45/72,5	0,42/21,0	0,30/1,0
СЛ+ЕБС	1,53/76,5	–	1,01/50,5

Зниження енергетичних характеристик літій-іонних батарей при низьких температурах являє одну з причин, які перешкоджають широкому використанню батарей в багатьох практичних приладах. Особливо це стосується військових та аерокосмічних приладів з підвищеними температурними вимогами. Енергія та потужність літєвих батарей при температурі – 40⁰С дорівнює в середньому 5,0 та 1,5% відповідно від їх значень при кімнатній температурі [12]. Їх зниження відбувається головним чином після досягнення температури – 20⁰С, коли отримують 80% ємності. Причинами втрати енергетичних характеристик літєвих ХДС при зниженні температури можуть бути: підвищення опору поверхневої плівки на активних електродних матеріалах; затримання іонного транспорту в електроліті; підвищення опору перенесення за-

рядів через поверхню електрод/електроліт; затримання дифузії іонів літію в об'ємі електродного матеріалу; підвищення контактної опору між частинками активного матеріалу; підвищення контактної опору між частинками активного матеріалу та струмовим колектором; зниження електропровідності активного матеріалу, побічні реакції корозії анода та відновлення катода електролітом та ін.

Прогрес в розробці наноструктурованих матеріалів, нанокомпозитів та іонних рідинних електролітів сприяв ефективному покращенню енергетичних характеристик батарей Li/S [13–19].

Лідери-виробники батарей Li/S компанії “Sion Power Co” та “Polyplus Fuels Co” пропонують батареї з максимальною енергією 400 Вт·год·кг⁻¹. Кампанія “Sion Power Co” демонструє здатність перезаряджуваної системи S/Li працювати при швидкості розряду 3С в температурному ряду –60÷60⁰С з забезпеченням енергії 250÷300 Вт·год·кг⁻¹. Саморозряд системи становить 15% в місяць, використання сірки підвищено до 90%.

Метою розробки [20] стало перевищення досягнутого значення питомої енергії (400 Вт·год·кг⁻¹ сірки) в літєвому та літій-іонному сірчаному акумуляторі. Запропоновано акумуляторні системи з застосуванням електропровідних поруватих матриць в літєвому та сірчаному електродах, які одночасно є струмопровідниками. Як матриці використовують нанометрові вуглецеві та інші провідні матеріали. Матриці являють собою сітчасту систему з наявністю взаємопов'язаних пор з діаметром менш як 100–5 нм. Матриця негативного електрода слугує резервуаром для літію і розрахована на подолання дендритоутворення на літії. В позитивному електроді використовують матрицю з такими наповнювачами як сірка та сірчана сполука (літєвий сульфід). Активний матеріал у вигляді суспензії в електроліті або сухого порошку заповнює поруватий простір матриці або наноситься на її поверхню. Матриця дозволяє тільки іонам літію дифундувати між позитивним та негативним електродами. Рідинні, полімерні, композитні та тверді електроліти рекомендовано для використання в батареях. У складі рідинних електролітів як розчинники можуть бути етиленкарбонат (ЕК), диметилкарбонат (ДМК), диметоксидетан (ДМЕ), діетилкарбонат (ДЕК), ацетонітрил, толуол, етилацетат, ксилен, та інші традиційні розчинники в електролітах літєвих ХДС. Із літєвих солей перевагу віддають LiPF₆ та LiBF₄. Для матриці рекомендовано низку сполук, в числі яких поліанілін у суміші з поліетиленоксидом, що не потребує електропровідної добавки. Досягнута зворотна ємність 400÷

≈ 600 мА·год·г⁻¹ загальної ваги батареї. В батареї з твердим електролітом, який оснований на $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, де $x=0,1\div 0,9$, питома енергія досягає $800\text{--}1000$ Вт·год·г⁻¹ загальної ваги батареї. Зворотна ємність літій-іонної батареї з позитивним електродом із середнім розміром пор $8,5$ нм дорівнює 945 мА·год·г⁻¹ протягом 200 циклів, тоді як в комерційних сірчаних батареях вона не перевищує 150 мА·год·г⁻¹.

Нещодавно для подолання дендритоутворення на літій зроблено успіхи в неорганічних електролітах з провідністю 10^{-2} См·см⁻¹ [21] та в керамічних електролітах $\text{Li}_2\text{S}\text{--}\text{P}_2\text{O}_5$ [22]. Проте контактний опір між активним матеріалом та твердим електролітом зменшує енергетичну ємність батареї. Кращі поверхневі контакти досягаються в електролітах нового класу. В новому класі електролітів досягнуто інгібування розчинності полісульфідів, що розв'язує проблему подолання shoubling в акумуляторі Li/S [23]. Новий клас електролітів показано з ультрависокою концентрацією солі з числом перенесення Li^+ ($0,73$), в якому сіль має домінуюче значення в літій-іонній транспортній системі. Це підвищує циклованість та безпеку високоенергоємної перезаряджуваної батареї через приглушення зростання дендритів літію. Кулонівська ефективність досягає 100% при стабільному тривалому циклуванні. Найбільш привабливим вважається електроліт ДОЛ, ДМЕ, 5 моль·л⁻¹ $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$. Його провідність при кімнатній температурі дорівнює $0,814$ мСм·с⁻¹. Новий клас електролітів працездатний при -20°C . Розрядна ємність батареї Li/S в першому циклі дорівнює 1041 мА·год·г⁻¹ при розрядному струмі $0,2$ С (353 мА·г⁻¹), зворотна -770 мА·год·г⁻¹ (74% на 100 -му циклі) та 551 мА·год·г⁻¹ — при 3 С.

Первинні джерела струму FeS_2/Li

Найменшим саморозрядом серед хімічних джерел струму характеризуються первинні літєві ХДС, а також лужні джерела струму.

Висока теоретична питома ємність FeS_2 в редокс-реакції з літєм (1) дорівнює 894 мА·год·г⁻¹, більш ніж лужних джерел струму:



Середня розрядна напруга джерела FeS_2/Li ($1,6\div 1,4$ В) перевищує таку лужних джерел струму. Температурні показники ємності FeS_2/Li також кращі ніж температурні показники ємності лужних джерел струму. Проблеми саморозряду ХДС FeS_2/Li пов'язані головним чином з побічними процесами розкладання апротонного електроліту за участю активного реагенту (FeS_2) з утворенням поверхневої твердоелектролітної плівки (SEI).

Для збереження ємності сульфідів пере-

хідних металів, одержаних електролітично, в літєвому акумуляторі більш придатним є електроліт на основі біс-оксалатоборату літію (LiBOB), ніж на основі перхлорату літію (LiClO_4) [24].

Кампанії-виробники літєвих хімічних джерел струму гарантують різні строки збереження ємності своєї продукції та різні значення працездатної температури. За даними матеріалів сайтів компаній більшість з них гарантує збереження ємності для первинних джерел FeS_2/Li протягом 10 років. Так, "Kingwell Energy Co" гарантує працездатність первинних джерел FeS_2/Li (типорозмір AA, ємність 2900 мА·год) при температурах від -20 до $+60^\circ\text{C}$ після 10 років збереження так саме, як "Exrocell" для типорозміру AAA ємністю 1100 мА·год. Кампанія "Minamoto" також гарантує такі самі параметри для батареї типорозміру AAA ємністю 1100 мА год. На відміну від них, "Tadiran" гарантує збереження батарей FeS_2/Li протягом більш, як 15 років при більш розширеному температурному інтервалі $-40\div 60^\circ\text{C}$. Кампанія "Energizer" виготовляє ХДС Li/FeS_2 (AA) ємністю 3000 мА·год для радіо, аудіо, цифрових камер, фотоспалаху, які працездатні при температурах від -40°C до 60°C в залежності від розрядного струму. Гарантоване збереження циліндричного ХДС FeS_2/Li з електролітом на основі розчинників ПК, ДМЕ, діоксолану (ДОЛ) при температурі 23°C дорівнює 20 років.

Фірма "Power Stream" гарантує такі температурні межі для збереження своєї продукції (первинних ХДС): CF_x/Li ($-40\div 125^\circ\text{C}$ протягом 5 років), SOCl_2/Li ($-55\div 70^\circ\text{C}$).

Гарантовані параметри залежать від конструкції батарей. Так, фірма "Evebattery" гарантує ефективно перетворення MnO_2/Li -ХДС: циліндричних — при ($-40\div 85^\circ\text{C}$), гудзикових — при ($-30\div 70^\circ\text{C}$). Для зниження саморозряду в джерелі струму на основі діоксиду марганцю пропонують додавати в електроліт діоксолан в кількості 10% та стабілізуючі добавки в кількості $0,1\div 20,0\%$ такі, як оксазол та 2-метил-2-оксазолін або їх суміші.

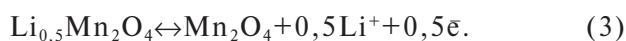
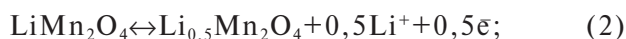
Літій-іонні батареї

Літій-іонні джерела енергії повинні зберігатися в зарядженому стані не менш як на 40% . З підвищенням температури збереження ємність знижується. Значення ємності літій-іонних батарей, заряджених на 40% , після 1 року збереження при температурах 0 ; 25°C дорівнюють в середньому 98 ; 96% , при температурах 40 ; 60°C знижуються до 85 ; 75% відповідно.

Літій-іонна система на основі шпінелі LiMn_2O_4

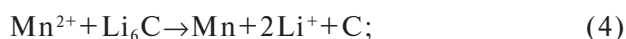
В комерційних літій-іонних батареях шпінель LiMn_2O_4 використовується в позитив-

них електродах. На розрядно-зарядних кривих в області 4 В спостерігаються дві горизонтальні площадки напруги, які поділені через 150 мВ. Вони відповідають реакціям (2), (3), що описують двостадійні процеси деінтеркаляції/інтеркаляції іонів літію із/в шпінельної/у структури/у з забезпеченням теоретичної ємності 148 мА·год·г⁻¹ [25]:



До деградаційних процесів в шпінелі, які пов'язані зі втратою розрядної ємності, відносяться:

1. Повільне розчинення LiMn_2O_4 в електроліті, особливо при підвищенні температури. Розчинення знижує кількість активного електродного матеріалу, а також негативно впливає на процеси в протилежному Li_6C -електроді. Літій витрачається за рахунок реакції (4):



2. Збагачення поверхневих шарів шпінелі LiMn_2O_4 літієм призводить до розвитку ефекта Яна-Теллера з утворенням тетрагональної фази $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, в результаті трансформації якої за реакцією (5) відбувається втрата активного матеріалу:



3. Структурна деградація шпінелі в двофазній області за реакцією (6), нестійкість делітованої фази л- MnO_2 :



4. Формування поверхневих плівок на електродах;

5. Окиснення електроліту;

6. Та інші.

Рішення проблеми падіння ємності шпінелі LiMn_2O_4 при кімнатній температурі знайдене в заміщенні частки марганцю такими іонами, що стабілізують структуру шпінелі з підвищенням середнього оксидційного стану марганцю. Зниження концентрації Mn^{3+} в структурі шпінелі призводить до зменшення тетрагонального спотворення і, як наслідок, до підвищення стабільності структури. Введення в структуру шпінелі LiMn_2O_4 металів-допантів, які зменшують при літіюванні відносну зміну кристалграфічних параметрів в елементарному осередку LiMn_2O_4 , дозволяє суттєво знизити швидкість втрати ємності електрода при тривалому циклуванні.

Для інгібування процесів, які знижують розрядну ємність, багато уваги приділяється допюванню шпінелі LiMn_2O_4 різними хімічними елементами [26]. Алюміній як допант сприяє зміцненню зв'язку $\text{Mn}-\text{O}$, стабілізації розрядної ємності протягом тривалого циклування [27].

Поверхнева модифікація шпінелі LiMn_2O_4 оксидом кобальту підвищує ефективність циклування тонкошарових композицій LiMn_2O_4 з вуглецевими нанотрубками при високій швидкості розряду (40°C) [28].

Поверхнєве допювання знижує розчинність марганцю за рахунок зниження контактної площі з електролітом. Нанометровий оксид алюмінію Al_2O_3 інгібує ефект Яна-Теллера та забезпечує задовільний контакт між частинками LiMn_2O_4 [29]. Нанопокриття із суміші оксиду Al_2O_3 з бемітом $\text{AlO}(\text{OH})$ підвищує суттєво циклуємість композиту $\text{LiCoO}_2\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ [30].

До незадовільного електрохімічного перетворення літій-іонної системи в електроліті ЕК, ДЕК, LiPF_6 в температурному ряду 10, 25, 40°C призводить кристалізація розчинника, яка починається вже при 10°C [31].

Покращення питомих розрядних характеристик та циклованості досягнуто при поверхневому допюванні шпінелі сумішшю CuO , Co (2 мол.%) [32]. Розрядна ємність допованої шпінелі в такому разі дорівнює 118,1 мА·год·г⁻¹ навіть при 55°C.

Вибір допантів для легування шпінелі LiMn_2O_4 оснований на аналізі таких параметрів: стабільність катіонів, які впроваджуються, стабільність оксидів, енергія зв'язку $\text{Me}-\text{O}$, радіус іонів [33].

Здійснене в роботі [34] сумісне електролітичне осадження оксидів марганцю та кобальту в заданій стехіометрії дає можливість для подальшого одержання на їх основі за методом термічного літіювання гомогенної Co -допованої шпінелі $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ із середнім розміром частинок 1 мкм. ІЧ-спектри поглинання синтезованої шпінелі свідчать про посилення зв'язків в структурі шпінелі під впливом сильнішого зв'язку $\text{Co}-\text{O}$ в порівнянні зі зв'язком $\text{Mn}-\text{O}$, що сприяє стабілізації розрядної ємності при циклуванні.

Визначено, що в процесах циклування шпінелі "розшатування" її структури підсилюється негомогенністю локальної структури. Наявність більш як 50% Ян-Теллерівських іонів Mn^{3+} в кристалічній структурі викликає зменшення структурної симетрії октаедра MnO_6 . Перехід від кубічної симетрії до тетрагональної супроводжується зміною об'єму елементарного осередку (6,5%). Спотворення, яке виникає в структурі на поверхні шпінелі, поширюється на весь матеріал. Це призводить до втрати контактів

між частинками шпінелі LiMn_2O_4 і втрати ємності акумулятора.

Покриття поверхні шпінелі шаром AlF_3 хімічним способом покращує електрохімічну поведінку LiMn_2O_4 , знижуючи втрату ємності на 50-му циклі при 55°C до 3,4%, в той час як втрата ємності недопованої шпінелі в аналогічних умовах дорівнює 17,8% [35].

Ефект перетворення шпінелі LiMn_2O_4 в літій-іонній батареї залежить від товщини плівки SEI, яка утворюється під час циклування. Стабілізація плівки відбувається протягом 20 циклів [36]. Зниження товщини плівки призводить до недостатнього захисту проти можливих побічних реакцій.

Комбіноване допіювання є ефективним шляхом отримання кращих кінцевих результатів. Розчинність шпінелі LiMn_2O_4 ефективно інгібується поверхневим покриттям кобальтом (0,5%) з ітрієм (0,5%) [37].

В останні роки почалося дослідження композитних матеріалів на основі двох електрохімічно активних складових з метою покращення характеристик та зменшення вартості. Показано, що в суміші шпінелі LiMn_2O_4 з кобальтатом літію LiCoO_2 можна отримати високі розрядні характеристики [38].

Проблему зниження саморозряду шпінелі LiMn_2O_4 в літій-іонній системі при температурі 55°C запропоновано вирішувати за допомогою хелатуючого агенту такого, як ацетилацетон. Вважають, що іони Mn^{2+} , які утворюються внаслідок розчинення шпінелі LiMn_2O_4 в електроліті, є активними каталізаторами розкладення електроліту, яке зростає при підвищенні температури. Для зниження каталітичної активності іони марганцю пов'язують в метало-комплекси. Для цього порошок шпінелі витримують в контакті з ацетилацетоном протягом 2-8 год для формування метало-комплексу. Потім виконують термічне оброблення при $400\text{--}800^\circ\text{C}$ з утворенням на частинках шпінелі захисного шару вуглецевих продуктів розпаду хелатуючого агенту. При цьому після термооброблення площа поверхні частинок шпінелі знижується від $0,8$ до $0,3 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, що сприяє зниженню контакту її з електролітом, і як результат – зниження саморозряду. Як хелатуючі агенти пропонують дітіокарбамат, карбоксилати, трополонати, етилендіамін, 2,1'-біпіридин, фенантролін, дикетонати, тепіридин, діетилентриамін, макроциклічні сполуки, порфірини, фталоціанини та ін. Саморозряд визначали після збереження батареї на основі шпінелі протягом тижня при 55°C . Саморозряд знижується під впливом ацетилацетону приблизно до 10%.

Метиленметандісульфонат (ММДС) як добавка в діетилкарбонатний електроліт приглу-

шує Mn^{3+} -розчинність із шпінелі при підвищеній температурі [39]. Лінійна вольтамперометрія показує початок окиснення діетилкарбонатного електроліту з добавкою ММДС (0,5 об.%) біля 3,83 В (відносно Li/Li^+), що нижче (4,12 В) без добавки. В дослідженні демонструють формування стабільної поверхневої плівки, яка ефективно приглушує окиснення розчинників контрольного електроліту та генерацію HF в електроліті LiPF_6 , і як результат, зменшення розчинності Mn^{3+} із шпінелі.

Аніонне заміщення у структурі шпінелі також, як катіонне заміщення, спричиняє позитивний ефект [40,41]. Заміщення O на F підвищує циклічність процесу інтеркаляція/деінтеркаляція, що пов'язано з вищою високою електронегативністю F в порівнянні з O. Це підвищує валентність Mn, допомагає уникнути ефекту Яна-Теллера, стабілізує таким чином структуру шпінелі.

Стійкість в довгостроковому високотемпературному збереженні шпінелі LiMn_2O_4 визначена в біс-оксалатоборатному електроліті (LiBOB) [42].

Саморозряд шпінелі LiMn_2O_4 може бути внаслідок окиснення розчинника електроліту на частинках домішки вуглецевого матеріалу [43].

Заміщення 1/4 Mn на Ni в шпінелі LiMn_2O_4 стабілізує структуру шпінелі і покращує збереження ємності при високих температурах [44].

Розчинність шпінелі в електроліті можна зменшити додаванням модифікуючої домішки такої, як пентафторфенілбороксалат (ПФФБО) [45]. ПФФБО синтезовано як біфункційну добавку – аніонний рецептор і стабілізатор формування плівки (SEI) в ПК-електроліті. Він має структуру з електронодефіцитом центрального атому бора та з оксалат-групою. Розчинність (LiF) або (Li_2O , Li_2O_2) в ПК та ДМК зростає в присутності ПФФБО. Нові електроліти показують високі іонну провідність та числа перенесення іонів літію, а також добру сумісність з LiMn_2O_4 та вуглецевим матеріалом МСМВ.

Переходу марганцю в розчин перешкоджає оксаліл-дифтороборат літію (LiODFB) [46], який може бути альтернативою солі LiPF_6 . Аніон цієї солі утворює з Mn^{2+} комплекс, який вкриває поверхню шпінелі, особливо ефективний при підвищеній температурі.

Додаток гексаметилдисилозану або гептилметилдисилозану як вологопоглиначу в електроліт із сіллю LiPF_6 перешкоджає утворенню кислих домішок, що обумовлено з'єднанням означених сполук з домішками H_2O та нейтралізацією HF [47].

Літій-іонні системи на основі LiCoO_2

Оксид LiCoO_2 являється самим поширеним електродним матеріалом в позитивних електро-

дах комерційних літій-іонних батарей.

Реакція екстракції іонів літію з оксиду LiCoO_2 вперше була запропонована для літєвого ХДС групою J.B. Goodenough [48] (7):



Оксид LiCoO_2 характеризується придатною ємністю, високою напругою, низьким саморозрядом, високою ефективністю циклування в літєвому акумуляторі та простотою виготовлення. До недоліків літєваних оксидів кобальту як “чистих”, так і модифікованих, відносяться в числі інших розкладання електроліту при високих робочих потенціалах, зниження ємності при високих температурах.

Домішка води, контакт з полівініліденторидним сполучним та алюмінієвим струмопровідником, підвищення температури призводять до деградації поверхні активного матеріалу з утворенням в електроліті іонів кобальту. Розчинений кобальт осаджується на негативному електроді. В поверхневій плівці на LiCoO_2 можуть протікати вторинні реакції під час збереження. Добавка вініленкарбонату (VC) в електроліт літєво-іонної системи Li_xCoO_2 / графіт знижує втрату ємності під час збереження при 60°C до 3%, тоді як без добавки втрата досягає 15%. Структура графіту при цьому не змінюється, відбувається переформування поверхневої плівки з температурою. Добавка перешкоджує осадженню Co на негативному електроді.

Поверхнева плівка оксиду ZrO_2 на Li_xCoO_2 сприяє збереженню зарядів [49] так само, як плівки оксидів TiO_2 , Al_2O_3 [50].

Температурні ефекти старіння комерційної літєво-іонної батареї 18650 досліджено електрохімічними методами та Post-Mortem-аналізом в ряду -20 – 70°C [51]. Комерційне джерело струму системи з сумішшю $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ в позитивному електроді та сумішшю графіт/вуглець в негативному електроді використано в дослідженні. Циклування джерела виконували при швидкості 1 С до падіння 80% початкової ємності. В Аренісовському нахилі виявлено два різних механізми старіння: від (-20°C до 25°C) та від (25°C до 70°C). Нижче 25°C швидкість старіння зростає зі зниженням температури, вище 25°C старіння підсилюється з підвищенням температури. Визначено, що механізм старіння при температурі $<25^\circ\text{C}$ пов'язаний із процесом гальванічного осадження літію, тоді як при температурі $>25^\circ\text{C}$ відбувається дегенерація позитивного електрода, а літій вкривається SEI-плівкою.

Електроліт з концентрацією 1 моль·л⁻¹ дифтор-оксалатоборату літію (ЛДФОБ) в розчині γ -бутиролактон-метилбутирату (γ -БЛ/МБ) порівнювали зі стандартним електролітом ЕК,

ДМК, ДЕК, 1М LiPF_6 та електролітом 1 мол·л⁻¹ Li -ДФОБ в ЕК, ДМК, ДЕК (1:1:1) в джерелі струму 2032 з позитивним електродом ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ – 85%, графітом KS 15 – 2%, SAB – 2%, Super P вуглецем – 2%, PVdF – 5%) та негативним графітовим електродом (Gr5 – 89%, Super P вуглецем – 2%, PVdF – 8,9%, посилювачем адгезії – 0,2%) [52]. Провідність Li -ДФОБ в γ -БЛ/МБ вища при температурі -10°C та трохи нижча при підвищеній температурі відносно провідності стандартного електроліту.

Високі розрядні показники досягнуто в низці температур (-40 – 60) $^\circ\text{C}$ в прототипі ХДС з електродними матеріалами мезофазний вуглець МСМБ, LiNiCoAlO_2 та електролітами LiPF_6 , ЕК, ДМК, х, де х=метилпропанат (МП) або етилбутират (ЕБ) [53]. Показана можливість 5-кратного підвищення розрядної ємності при швидкості розряду 5С при температурі -40°C . Для покращення розрядних характеристик при підвищеній температурі в електроліт додають добавки, які утворюють поверхневі шари на електродах: моно-фторетиленкарбонат (МФЕК), оксалат літію (ОЛ), вініленкарбонат (ВК), Li -біс-оксалатоборат (LiBOB). В електроліті (1,2 моль·л⁻¹ LiPF_6 +0,1 моль·л⁻¹ LiBOB), ЕК, ЕМК, МП (20:20:60%) при температурі -20°C при швидкості розряду 20 С вдається досягнути 11-кратного підвищення енергії в порівнянні з характеристиками в контрольному електроліті. МФЕК покращує кінетику негативного електрода, ВК та LiBOB – позитивного. Здійснено випробування прототипу ХДС ємністю 0,25 А год в низці низьких температур (до -60°C) з підвищенням швидкості розряду до 20 С.

При висових швидкостях розряду традиційні електроліти для літєво-іонних батарей на основі ЕК, ДМК (50:50) 1 М LiPF_6 , зокрема, в системі (Li , Ni , Co , Al -оксид/синтетичний графіт), неспроможні забезпечувати задовільну ємність при -20°C [54]. Провідність електроліту, яка дорівнює при 25°C (10 мСм·см⁻¹), знижується до 1 мСм·см⁻¹ при -20°C . Додавання ацетонітрилу (АН), пропіонітрилу (ПН) або бутиронітрилу (БН) в електроліт (наприклад, ЕК/ДМК/ПН=1:1:1) сприяє підвищенню швидкісної спроможності літєво-іонної батареї при (-20°C): ємність досягає 62% при 1С, 46% – при 3 С, тоді як в контрольному електроліті вона дорівнює 6% та 4% відповідно. Ефект досягається евтектичною поведінкою карбонатів з нітрилом. На основі фазової діаграми передбачається можливість ефективного перетворення системи в евктиці при -110°C .

В роботі [55] досліджено низку ефірів, як співрозчинників в електролітах: метилпропіонат, етилпропіонат, метилбутират, етилбутират, про-

пілбутират, бутилбутират в багатокомпонентних електролітах: $1,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ LiPF}_6$, ЕК+етилметилкарбонат (ЕМК)+Х (20:60:20 об.%) [Х=ефір-сорозчинник]. Ефект природи електроліту досліджували в системі мезопоруватий вуглець/ $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ з визначенням впливу на кінетику інтеркаляції/деінтеркаляції (за методами імпедансної спектроскопії, лінійної поляризації та Тафелівської поляризації). Електроліти були оптимізовані з задовільним перетворенням системи при температурах (від -60 до $+60^\circ\text{C}$) за рахунок фіксації в електроліті ЕК на рівні 20% та ефіру-сорозчинника – 20%.

Електроліт $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ LiPF}_6$, ЕК, ДМК, МА (метилацетат) із іонною провідністю $1 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ при -50°C забезпечує кращі характеристики перетворення LiCoO_2 , ніж електроліт ЕК, ДЕК, $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ LiPF}_6$ [56].

Електроліт ДМК, фторетилкарбонат, літєва сіль ($1,05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) запропоновано як альтернатива електроліту ЕК, ДМК, ЕМК для ефективного перетворення літєвої батареї при температурах -40°C та $+45^\circ\text{C}$ при напрузі 4,4 В протягом сотні циклів [57].

Для роботи батарей на основі LiCoO_2 при підвищеній температурі запропоновано електроліт, до складу якого входять літєва сіль, що містить бор, γ -бутиролактон, циклічний карбонат, желеутворювач, органічний пероксид [58].

В дослідженні [59] ряд добавок таких, як дифтороксалатоборат літію (ЛДФОБ), літій-4,5-ціано-2-(трифторметил)-імідазол (ЛТФМІ), (LiBF_4) , ді-*t*-бутилпірокарбонат (ДБПК), апробовано в системі графіт/ $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,15}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,55}\text{O}_2$ при низьких, кімнатній та високій температурах. Покращені характеристики спостерігаються в низці електролітів у порівнянні з контрольним ($1,2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ LiPF}_6$, ЕС+ЕМС, 30:70). Особливо яскравий ефект викликають LiBOB та ЛДФОБ.

Електроліт для перетворення літій-іонних батарей при температурі нижче -50°C , в складі якого евтектична або теревтектична суміш двох розчинників з низькою в'язкістю, ацетонітрил і суміш солей, запропоновано в [60]. Так, електроліт на основі $2,25 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ діетилдиметиламоній-тетра-фторборату має електропровідність при -25°C $4,2 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$. Синергетичний ефект досягається в суміші ЕК з ПК та сумішшю солей ДМІВФ₄ і ЕМІВФ₄. Добавка γ -бутиролактону сприяє ефективному перетворенню батареї при температурах нижче -50°C .

Фосфат літію-заліза (олівін)

Широке використання в ЛІА знаходить фосфат LiFePO_4 , який характеризується питомою розрядною ємністю до $170 \text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$, високою ефективністю циклування, термостабільністю, низькою вартістю [61].

Продукти електродної реакції в акумуляторі LiFePO_4/C за реакцією (8) не є токсичними:



В числі недоліків LiFePO_4 низька іонна та електронна провідність. Для підвищення провідності LiFePO_4 на його кристали наносять вуглецеве покриття [62] та допірюють гетеровалентними катіонами. При визначенні хімічної стабільності LiFePO_4 виявлено, що електроліти на основі LiPF_6 характеризуються підвищеною реакційною спроможністю до нього. Хімічна активність LiFePO_4 зростає з підвищенням температури [63].

Для підвищення хімічної стійкості олівінів стабілізують їх структуру. Так, включення заліза в структуру $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ подавляє реакцію взаємодії електрод /електроліт [64].

Заводи-виробники акумуляторів на основі LiFePO_4 знаходяться головним чином в Китаї. Акумулятори активно використовують в електромобілях, в батареях-накопичувачах енергії вітру, сонячної енергії, портативних електронних пристроях, медичній техніці та ін.

Перший розробник цих акумуляторів компанія "A123 System" виробляє їх з такими показниками: робоча напруга $3,0\div 3,3 \text{ В}$, мінімальна напруга $2,8 \text{ В}$; питома густина енергії $90\div 110 \text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$; питома потужність $6,6 \text{ Вт}\cdot\text{г}^{-1}$; число циклів до втрати 20% ємності $2000\div 7000$; термін збереження 15 років; діапазон робочих температур ($-30\div 55^\circ\text{C}$); саморозряд при кімнатній температурі 3–5% в місяць. При збереженні протягом 15 років при температурі 60°C втрата ємності становить 23%. Акумулятори мають стабільну розрядну напругу. Вони найкращі ХДС для заміни свинцево-кислотних батарей при послідовному з'єднанні елементів.

Акумулятори з LiFePO_4 повільніше втрачають ємність, ніж акумулятори з LiCoO_2 та LiMn_2O_4 .

Заклучна частина

Нові факти стосовно механізму перетворення акумулятора Li/S отримано нещодавно з визначенням проміжних сполук в реакції сірки з літєм (S^- , полісульфідів, Li_2S) [65]. Встановлено вплив природи розчинника на перетворення полісульфідів в сульфід Li_2S , який формується після розрядження акумулятора на $25\div 30\%$. В розчинниках з низькою діелектричною сталою перетворення відбувається швидше, ніж із високою.

Два фактори, які значною мірою негативно впливають на ефективне перетворення Li/S – це явище shuttling та дендритостворення на літію. Проблему shuttling вирішують шляхами:

1) використанням нових електролітів з підвищеною концентрацією літєвої солі ($5\text{--}7\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) – суперелектролітів;

2) використанням матриці для сірки із нанометровими порами.

В огляді [66] розглянуто надзвичайні фізико-хімічні якості суперелектролітів для літєвих акумуляторів, які відрізняються від характеристик розведених електролітів для комерційних батарей з концентрацією літєвої солі $1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Важливим фактором суперелектролітів є структура. Вона характеризується наявністю комплексів катіонів літію з розчинником та асоціатів з аніонів солі. В ефективному електроліті Li/S практично не залишається вільного розчинника, необхідного для розчинення літєвих полісульфідів. Розглядається можливий вагомий внесок суперелектролітів в технологію літєвих акумуляторів, особливо таких перспективних, як Li/S та Li/O₂. Переваги суперелектролітів: висока відновлююча та окиснювальна стабільність, алюмінієва антикорозія, термічна стабільність, низька леткість, швидкі електродні реакції, низька розчинність полісульфідів. Недоліки суперелектролітів: високі в'язкість та вартість.

В полімерних електролітах літєвих акумуляторів також ефективно застосовують високі концентрації літєвої солі [67].

Ефект припинення розчинності літєвих полісульфідів в електроліті Li/S спостерігається в іонному еквімолярному комплексі глим–Li сіль, в якому отримано ємність $700\text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ на 400-му циклі з кулонівською ефективністю $0,03\%/цикл$ [68].

Як матриці для сірки в Li/S можуть бути 3D-поруваті вуглецеві матеріали, поруваті вуглецеві нанотрубки, 2D-графенові полоски, електропровідні полімери та ін. [69]. Ємність S-електрода з неполярними матрицями при тривалому циклуванні (більш як 300 циклів) зменшується внаслідок слабкого зв'язку неполярних матриць з полярними полісульфідами. Для досягнення тривалого циклування Li/S визначено ефективний спектр матеріалів з модифікованою поверхнею, які характеризуються сильними хімічними зв'язками з літєвими полісульфідами: оксиди та карбіди металів, метал-органічні каркасні сполуки та ін. Падіння ємності Li/S з ефективною матрицею при тривалому циклуванні зменшується до $0,03\%/цикл$.

Дендритостворення на літїї в сірчаному акумуляторі вдається подолати застосуванням кремнію замість літію в негативному електроді [70]. Літїй вводять як Li₂S в позитивний електрод акумулятора Li₂S/Si–C з електролітом ДОЛ, ДМЕ, $0,5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, LiTFSI. Нітрат літію сприяє утворенню захисної плівки Li_xNO_y, Li_xSO_y. Роз-

винена також технологія подолання дендритостворення на літїї капсуляцією його в матриці з нанометровим розміром пор [20].

Причини деградації електроліту LiPF₆ визначаються зсувом рівноваги, існуючої в літєвій батареї між сіллю LiPF₆ та продуктами її розкладу PCl₅ та LiF, внаслідок взаємодії PCl₅ з розчинником з виділенням тепла [71].

Пропозиції щодо подолання саморозряду в літєвих джерелах струму в останній час зростають. Чисельні з них стосуються ефективних додатків в електроліти. Ефективними вважаються суміші 3–4-х хімічних сполук [72]. Пропонують нові додатки [73,74], солі [75], електроліти [76] та розчинники [77].

Як відомо, саморозряд залежить від низки факторів. Додаток в електроліт може впливати не на всі з них і не є універсальним, придатним для подолання саморозряду в ХДС з різними електродними матеріалами та електролітами. Так, позитивний вплив фторетиленкарбонату на стабільність поверхні літію та електрохімічне перетворення Li/S [78] спостерігається також на поверхні графіту та перетворенні LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂-електрода в електроліті γ -бутиролактон, ($1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) LiBF₄ при підвищенні потенціалу до $4,6\text{ В}$ [79]. Поряд з цим відомі додатки фторетиленкарбонат та вініленкарбонат в електроліті LiPF₆, ЕК, ДЕК (1:2 об.%) підвищують падіння ємності графіту при збереженні під впливом температури (30, 40, 50, 60°C) [80].

Капсуляція сірки в матриці для зниження розчинення літєвих полісульфідів в електроліті стала популярною. Різні матеріали для матриці та способи капсуляції дають позитивний ефект [81,82]. Досягнута 100% кулонівська ефективність циклування Li/S з розрядною ємністю $500\text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ на 100-му циклі при застосуванні в матриці мікропоруватого вуглецю [82]. Ідея капсуляції поширюється на різні матеріали. Зокрема, вона сприяє розробці акумулятора FeS₂/Li з рідинним електролітом, який працює при температурі довкілля [83].

Інша стратегія підвищення ефективності електрохімічного перетворення S-електрода – “ядро-оболонка” (core-shell – в англо-мовній літературі), дає можливість отримувати зворотну ємність сірки $800\text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ після 100 циклів [84].

Не дивлячись на значні успіхи в подоланні саморозряду в літєвих ХДС, залишається багато невирішених проблем, які потребують нових ідей та розробок для зниження саморозряду, щоб наблизити строки широкого виходу енергоємних літєвих батарей на комерційний ринок.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Zu C., Li H.* Thermodynamic analysis on energy densities of batteries // *Energy Environmental Science*. – 2011. – Vol.4. – P.2614-2624.
2. *Li-O₂* and Li-S batteries with high energy storage / Bruce F.G., Freunberger S.A., Hardwick L.J., Tarascon J.-M. // *Nature Materials*. – 2012. – Vol.11. – P.19-29.
3. *Sulfur-impregnated* active carbon fiber cloth as a binder-free cathode for rechargeable Li-S batteries / Elazari R., Salitra G., Garsuch A., Panchenko A., Aurbach D. // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol.23. – P.5641-5644.
4. *Stabilising* lithium-sulphur cathodes using polysulphide reservoirs / Evers S., Ji X.L., Black R., Nazar L.F. // *Nature Communications*. – 2011. – Vol.2. – P.235-241.
5. *Hollow* carbon nanofiber-encapsulated sulphur cathodes for high specific capacity rechargeable lithium batteries / Zheng G.Y., Yang Y., Cha J.J., Hong S.S., Cui Y. // *Nano Letters*. – 2011. – Vol.11. – P.4462-4467.
6. *Schuster J., Nazar L.F.* Graphene-enveloped sulfur in a one pot reaction a cathode with good coulombic efficiency and high practical sulfur content // *Chemistry Communications*. – 2012. – Vol.48. – P.1233-1235.
7. *Porous* hollow carbon and sulphur composites for high-power lithium-sulphur batteries / Jayaprakash N., Shen J., Moganty S.S., Corona A., Archer A. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – Vol.50. – № 26. – P.5904-5908.
8. *Akridge J.R., Mikhaylik Y.Y., White N.* Li/S fundamental chemistry and application to high-performance rechargeable battery // *Solid State Ionics*. – 2005. – Vol.175. – P.243-245.
9. *Self* discharge of lithium/sulfur battery using TEGDME liquid electrolyte / Ryu H.S., Ahn H.J., Kim K.W., Ahn J.H., Cho K.K., Nan T.H. // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 52. – №. 4. – P.563-566.
10. *Пат. № 8828610* США, МПК H01M 6/18 (2006.01), H01M 10/058 (2010.01), H01M 4/60 (2006.01), H01M 4/13 (2010.01), H01M 4/1397 (2010.01), H01M 4/136 (2010.01), H01M 4/38(2006.01), H01M 4/0567 (2010.01), H01M 6/16 (2006.01). Electrolytes for lithium ion sulfur cells. Yuriy V. Mikhaylik; Sion Power Corporation, (США) – № 12/106079; заявл. 18.04.08; опубл. 09.09.14. – 21 с. Приоритет (США) – № 2008/0193835 від 14.08.08.
11. *Пат. 8679684* США, МПК (201001) H01M 4/58. Electrolyte for Lithium-Sulphur batteries and Lithium-Sulphur batteries using same / Kolosnitsyn Vladimir, Karaseva Elena; (Oxis Energy, Ltd.). – № 11/290825; заявл. 01.12.05; опубл. 25.03.14. – 15 с. Приоритет (США) – № 20060121355 від 08.06.06.
12. *Xu K.* Nonaqueous liquid electrolytes for lithium based rechargeable batteries // *Chemical Reviews*. – 2004. – Vol.104. – P.4303-4407.
13. *Пат. Заявка 2011/0200883* США, МПК (2006/01) H01M 4/58 (01.01.2010), H01B1/04 (01/01/2006). Devices, systems and methods for advanced rechargeable Cui Yi, Yang Yuan, McDowell Matthew, Jackson Atiel (США) – № 12/914876; заявл. 28.10. 10; опубл. 18.08.11. – 5 с. Приоритет (США). – № 6125615 від 29.10.09.
14. *Electrodes* with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries / Kang K., Meng Y.S., Breyer J., Grey P., Ceder G. // *Science*. – 2006. – Vol.311. – P.977-980.
15. *Rechargeable* lithium/sulfur battery with suitable mixed liquid electrolytes / Choi J.W., Kim J.-K., Cheruvally G., Ahn J.H., Ahn H.-J., Kim K.W. // *Electrochimica Acta*. – 2007. – Vol.52. – P.2075-2082.
16. *Sulfur-mesoporous* carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries / Wang J., Chew S.Y., Zhao Z.W., Ashraf S., Wexler D., Chen J., Ng S.H. // *Carbon*. – 2008. – Vol.46. – P.229-235.
17. *Zhen W.* Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries / *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol.51. – P.1330-1335.
18. *All solid-state* battery with sulfur electrode and thio-LISICON electrolyte / Kobayashi T., Imade Y., Shishihara D., Homma K., Nagao M., Watanabe R., Yokoi T., Yamada A., Kanno R., Tatsumi T. // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol.182. – P.621-625.
19. *Ji X., Lee K.T., Nazar L.F.* A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries // *Nature Materials*. – 2009. – Vol.8. – P.500-506.
20. *Пат. 9112240* США, МПК H01M4/13 (2010.01), H01M10/0525 (2010.01), B82Y 30/00 (2011.01), H01M4/04 (2010.01), H01M 4/136 (2010.01), H01M 4/1397 (2010.01), H01M 4/58 (2010.01), H01M 4/62 (2006.01). Lithium metal-sulfur and lithium ion-sulfur secondary batteries containing a nano-structured cathode and processes for producing same. Zhamu Aruna, Jang Bor Z. , Yu Zenning; Nanotek Instruments, Inc. (США). – № 12/655597; заявл. 04.01.10; опубл. 18.08.15. – 29 с. Приоритет (США). – № 2011/0165466 від 07.07.11.
21. *Lithium* superionic conductor / Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Hama S., Kawamoto K., Mitsui A. // *Nature Materials*. – 2011. – Vol.10. – P.682-686.
22. *Naga M., Hayashi A., Tatsumisago M.* Sulfide-carbon composite electrode for all-solid-state Li/S battery with Li₂S-P₂S solid electrolyte // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Vol.56. – P.6055-6059.
23. *A new class* of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries / Suo L.A., Hu Y.-S., Li H., Armand M., Chen L. // *Nature Communications*. – 2013. – Vol.4. – Article № 1481. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms2513>.
24. *Электролитические* сульфиды Fe, Co, Ni в макетном литиевом аккумуляторе с электролитами на основе алкилкарбонатных электролитов с солями LiBOV и LiClO₄ / Апостолова Р.Д., Коломоец О.В., Шембель Е.М., Присяжный В.Д., Глоба Н.И., Диамант В.А. // *Допов. Нац. Акад. Наук України*. – 2011. – № 7. – С.126-133.
25. *Lithium* insertion into manganese spinels / Thackeray M.M., David W.I.F., Bruce P.G., Goodenough J.B. // *Material Research Bulletin*. – 1983. – Vol.18. – № 4. – P.461-472.
26. *Preparation* and doping mode of doped LiMn₂O₄ for Li-ion batteries / Liu Q., Wang S., Tan H., Yang Z., Zeng J. // *Energies*. – 2013. – Vol.6. – P.1718-1730.
27. *Characterization* of Al-doped spinel LiMn₂O₄ thin cathode electrodes prepared by liquid misted chemical deposition (LSMCD) technique / Kim W.K., Lee S.-W., Han K.-S., Chung

- H.J., Woo S.I. // *Electrochimica Acta*. – 2003. – Vol.48. – P.4223-4231.
28. *Apostolova R.D., Peskov R.P., Shembel E.M.* Compositions of Co-doped LiMn_2O_4 spinel with MCNT in lithium prototype accumulator // *ECS Transactions*. – 2014. – Vol.63. – P.3-13.
29. *Enhanced cycling stability of LiMn_2O_4 by surface modification with melting impregnation method / Tu J., Zhao X.B., Cao G.S., Zhuang D.G., Zhu T.J., Tu T.J.* // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol.51. – P.6456-6462.
30. *Поверхностно-модифицированные катодные материалы на основе LiCoO_2 и LiMn_2O_4 / Махонина Е.В., Шатило Я.В., Дубасова В.С., Николенко А.Ф., Пономарева Т.А., Кистерев Э.В., Первов В.С.* // *Неорганические материалы*. – 2009. – Т.45. – № 8. – С.1006-1012.
31. *Lundgren H., Behm M., Lundgren G.* Electrochemical characterization and temperature dependence of mass-transport properties of LiPF_6 in EC: DEC // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – Vol.162. – № 3. – P.A413-A420.
32. *Preparation and electrochemical properties of spherical LiMn_2O_4 surface doped with cobalt / Guo S.H., He X.M., Zeng Q.X., Jiang C.Y., Wan C.R.* // *New Chemical Materials*. – 2007. – Vol.35. – P.34-36.
33. *Igbal M.J., Zahoor S.H.G.* Synthesis and characterization of nanosized lithium manganate and its derivatives // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol.165. – P.393-397.
34. *Преобразование шпинели $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ на основе электролитически соосажденных Mn,Co-оксидных предшественников в литиевом аккумуляторе / Шембель Е.М., Апостолова Р.Д., Орбах Д., Марковский Б.* // *Журн. прикл. химии*. – 2014. – Т.87. – № 9. – С.1265-1273.
35. *Луу Х., Тан Д.* Влияние нанослойного покрытия из AlF_3 на циклируемость LiMn_2O_4 -электрода литий-ионного аккумулятора при повышенных температурах // *Электрохимия*. – 2009. – Т.45. – № 7. – С.817-819.
36. *Huang J., Jang H.* Evolution of solid electrolyte interphase during cycling its effect on electrochemical properties of LiMn_2O_4 // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – Vol.162. – № 1. – P.A103-A107.
37. *Preparation of co-doped spherical spinel LiMn_2O_4 cathode materials for Li-ion batteries / He X.M., Li J.J., Cai Y., Wang Y.W., Ying J.R., Jiang C.Y., Wan C.R.* // *Journal of Power Sources*. – 2005. – Vol.150. – P.216-222.
38. *Композитные катодные материалы на основе LiCoO_2 и LiMn_2O_4 / Шатило Я.В., Махонина Е.В., Первов В.С., Дубасова В.С., Николенко Ф.Ф., Доброхотова Ж.В., Кедринский И.А.* // *Неорганические материалы*. – 2006. – Т.42. – № 7. – С.863-868.
39. *Manganese dissolution from LiMn_2O_4 cathodes at elevated temperature: methylene methanedisulfonate as electrolyte additive / Wang R., Li X., Wang Z., Guo H.* // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2015. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-015-2998-1>.
40. *Electrochemical properties of spinel LiMn_2O_4 and $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ synthesized by solid reaction / Li T., Qiu W., Zhao H., Liu J.* // *Journal of University of Science and Technology Beijing*. – 2008. – Vol.15. – № 2. – P.187-191.
41. *Structural and electrochemical properties of the doped spinels $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.98}\text{N}_{0.02}$ (M=Ga³⁺, Al³⁺, or Co³⁺; N=S²⁻ or F⁻) for use as cathode material in lithium batteries / Amaral F.A., Bocchi N., Brocenschi R.F., Biaggio S.R., Rocha-Filho R.C.* // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol.195. – P.3293-3299.
42. *Advanced cathode materials for high-power applications / Amine K., Liu J., Belharouak I., Kang S., Bloom J., Vissers D., Henriksen G.* // *Journal of Power Sources*. – 2005. – Vol.146. – P.111-115.
43. *Jang D.H., Shin Y.J., Oh S.* Dissolution of spinel oxide and capacity losses in 4V $\text{Li/Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ cells // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1996. – Vol.143. – P.2204-2211.
44. *Cycling and storage performance at elevated temperatures of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ positive electrodes for advanced 5 V Li-ion batteries / Markovsky B., Talyossef Y., Salitra G., Aurbach D., Kim H., Cho S.* // *Electrochemistry Communications*. – 2004. – Vol.6. – P.821-826.
45. *A pentafluorophenylboron oxalate additive in non-aqueous electrolytes for lithium batteries / Li L.F., Lee H.S., Yang X.Q., Huang X.Y.* // *Electrochemistry Communications*. – 2009. – Vol.11. – P.2296-2299.
46. *Lithium Difluoro (oxalato) borate/ethylene carbonate + propylene carbonate + ethyl (methyl) carbonate electrolyte for LiMn_2O_4 cathode / Fu M.H., Huang K.L., Liu S.Q., Li J.S., Li Y.K.* // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol.195. – P.862-866.
47. *Effect of heptamethyldisilazane as an additive on the stability performance of LiMn_2O_4 cathode for lithium-ion battery / Li Y., Zhang R., Liu J., Yang C.* // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol.189. – P.685-688.
48. *Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): a new cathode material for batteries of high energy density / Mizushima K., Jones P.C., Wiceman P.J., Goodenough J.B.* // *Material Research Bulletin*. – 1980. – Vol.15. – P.783-789.
49. *In situ XRD studies of the structural changes of ZrO_2 -coated LiCoO_2 during cycling and their effects on capacity retention on lithium batteries / Chung K., Yoon W.-S., Lee H.-S., McBreen J., Yang X.-Q., Oh S.H., Ryu W.H., Lee J.L., Cho W.I., Cho B.W.* // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol.163. – P.185-190.
50. *Preparation and electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ coated with metal oxides coating / Li D., Kato Y., Kobayakawa K., Naguchi H., Sato J.* // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol.160. – № 2. – P.1342-1348.
51. *Temperature dependent ageing mechanisms in lithium-ion batteries – a post-mortem study / Waldmann T., Wilka M., Kasper M., Fleischhammer M., Mehrens M.W.* // *Journal of Power Sources*. – 2014. – Vol.262. – P.129-135.
52. *Lazar M.L., Lucht B.L.* Carbonate free electrolyte for Li Ion batteries containing *r*-butyrolactone and methyl butyrate // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – Vol.162. – № 6. – P.A928-A934.
53. *The use of methyl propionate-based electrolytes with additives to improve the low temperature performance of LiNiCoAlO_2 -based Li-ion cells / Smart M.C., Tomcsi M.R., Whitcanack L.D., Ratnakumar B.V., Nagata M., Visco V.* // *Abstracts of the 224th ECS Meeting, USA, San Francisco, 2013, abstracts № 1135.*

54. *Nitrile-assistant eutectic electrolytes for cryogenic operation of lithium ion batteries at fast charges and discharges* / Smart M.C., Cho Y.-G., Kim Y.-S., Sung D.G., Seo M.-S., Song H.-K. // *Energy Environmental Science*. – 2014. – Vol.7. – P.1737-1743.
55. *Lithium-ion electrolytes containing ester cosolvents for improved low temperature performance* / Smart M.C., Ratnakumar K.B., Chin K.B., Whitcanack L.D. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2010. – Vol.157. – № 12. – P.A1361-A1374.
56. *Low temperature electrolytes for Li ion batteries* / He X.M., Pu W., Han J., Yu Y., Jiang C., Chen J., Wan C. // *Key Engineering Materials*. – 2007. – Vol.336-338. – P.530-532.
57. Заявка WO 2013/090417 МПК (2006/01) H01M 4/36, H01M 10/0566, H01M 10/052. *Low temperature electrolyte for high capacity lithium based batteries*. Li Bing, Amiruddin Shabab (Envia Systems, Inc.) (США). – РСТ/US2012/069225; заявл. 12.12.12; опубл. 20.06.13. – 70 с. Приоритет (США) – № 2011/13325367 від 14.12.11.
58. Пат. 7491471 США, МПК (2006.01) H01M 6/16. *Electrolyte for lithium secondary battery and lithium secondary battery comprising same* / Yamaguchi Takitaro, Shimizu Ryuichi, Chung Hyun-Jei, Jung Cheol-Soo, Noh Hyeong-Gon, Song Eui-Hwan, Kim Joong-Hun; Samsung SDI Co., Ltd., (KR). – № 10/891 233; заявл. 15.07.04; опубл. 17.02.09. – 15 с. Приоритет (США) – № 20050014072 від 20.01.05.
59. *The use of methyl butyrate-based electrolytes with additives to enable the operation of Li-ion cells with high voltage cathodes over a wide temperature range* / Krause F.C., Hwang C., Ratnakumar B.V., Smart M.C. // *Abstracts of the 224th ECS Meeting*. USA, San Francisco, 2013, abstracts № 1140.
60. Пат. 7675737 США, МПК (2006.01) H01G 9/00. *Low temperature nonaqueous electrolyte* / Smith W. Novis, McCloskey Joel R.; Lithdyne LLC (США). – № 12/217209; заявл. 02.07.08; опубл. 09.03.10. – 7 с.
61. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B. *Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries* // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 1997. – Vol.144. – № 4. – P.1188-1194.
62. *Impact of carbon structure and morphology on the electrochemical performance of LiFePO₄/C composites* / Doeff M.M., Wilcox J.D., Yu R., Aumentado A., Marcinek M., Kostecki R. // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2008. – Vol.12. – № 7. – P.995-1001.
63. *Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries* / Aurbach D., Markovsky B., Salitra G., Markevich E., Talyossef Y., Koltypin M., Nazar L., Ellis B., Kovacheva D. // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol.165. – P.491-499.
64. Huang Y., Ignatov A., Cruft M. *Insight into Fe incorporation in L₁₃V₂(PO₄)₃ / C cathode material* // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2012. – Vol.159. – № 10. – P.A1573-A1578.
65. *Operando characterization of intermediates produced in a lithium-sulfur battery* / Gorlin Y., Siebel A., Piana M., Huthwelker T., Yha H., Monsch G., Kraus F., Gasteiger H.A., Tromp M. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – Vol.162. – № 7. – P.A1146-A1155.
66. Yamada Y., Yamada A. *Review – Superconcentrated electrolytes for lithium batteries* // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – Vol.162. – № 14. – P.A2406-A2423.
67. *Review – On order and disorder in polymer electrolytes* / Golodnitsky D., Strauss E., Peled E., Greenbaum S. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – Vol.162. – № 14. – P.A2551-A2566.
68. *Solvate ionic liquid electrolyte for Li-S batteries* / Dokko K., Tachikawa N., Yamauchi K., Tsuchiya M., Yamazaki A., Takashima E., Park Y.-W., Ueno K., Seki S., Serizawa N., Watanabe M. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2013. – Vol.160. – № 8. – P.A1304-A1310.
69. *Review – the importance of chemical interactions between sulfur host material and lithium polysulfides for advanced lithium-sulfur batteries* / Pang Q., Liang X., Kwok C.Y., Nazar L.F. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – Vol.162. – № 14. – P.A2567-A2576.
70. *Li-S batteries with Li₂S cathodes and Si/C anodes* / Jha H., Buchberger I., Cui X., Meini S., Gasteiger H.A. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – Vol.162. – № 9. – P.A1829-A1835.
71. *The rate equation of decomposition for electrolytes with LiPF₆ in Li-ion cells at elevated temperatures* / Yamaki J.-I., Shinyo Y., Doi T., Okada S., Ogumi Z. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – Vol.162. – № 4. – P.A520-A530.
72. *Ternary and quaternary electrolyte additive mixtures for Li-ion cells that promote long life time, high discharge rate and better safety* / Ma L., Wang D.Y., Downie L.E., Xia J., Nelson K.J., Sinha N.N. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2014. – Vol.161. – № 9. – P.A1261-A1265.
73. Nie M., Xia J., Dahn J.R. *Development of pyridine-boron trifluoride electrolyte additives for lithium-ion batteries* // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – Vol.162. – № 7. – P.A1186-A1195.
74. *Electrolyte additive and electrolyte and lithium rechargeable battery including same* / Khasanov M., Shin W.-C., Chernishov D., Tereshchenko A., Egorov V., Shatunov P. // *Patent US*. – № 8940434. – 2015.
75. *Electrochemical and thermal investigation and Al current collector dissolution studies of three di-lithium salts in comparison to LiPF₆ containing electrolytes* / Murmann P., Schmitz R., Nowak S., Gores H., Ignatiev N., Sartori P., Passerini S., Winter M., Schmitz R.W. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2013. – Vol.160. – № 4. – P.A535-A541.
76. *Propylene carbonate (PC)-based electrolytes with high coulombic efficiency to Li-ion batteries* / Zhao H., Park S.-J., Shi F., Fu Y., Battaglia V., Ross Jr.P.N., Liu G. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2014. – Vol.161. – № 1. – P.A194-A200.
77. *Fluorinated electrolytes for Li/S battery: Suppressing the self-discharge with an electrolyte containing fluoroether solvent* / Azimi N., Xue Z., Rago N.D., Takoudis C., Gordin M.L., Song J., Wang D., Zhang Z. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – Vol.162. – № 1. – P.A64-A68.
78. *Effects of fluoroethylene carbonate on electrochemical performance of lithium electrodes and lithium-sulfur batteries* / Song J.-H., Yeon J.-T., Jang J.-Y., Han J.-G., Lee S.-M., Choi N.-S. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2013. –

Vol.160. – № 6. – P.A873-A881.

79. Fluoroethylene carbonate as an additive for γ -butyrolactone based electrolytes / Kasnatscheew J., Schmitz R.W., Wagner R., Winter M., Schmitz R. // Journal of the Electrochemical Society. – 2013. – Vol.160. – № 9. – P.A1369-A1374.

80. Sinha N.N., Burns J.C., Dahn J.R. Storage studies on Li/graphite cells and the impact of so-called SEI-forming electrolyte additives // Journal of the Electrochemical Society. – 2013. – Vol.160. – № 4. – P.A709-A714.

81. Sulfur cathodes with carbon current collector for Li-S cells / Hagen M., Feisthammel G., Fanz P., Grossmann H.T., Dorfner S., Tubke J., Hoffmann M.J., Borner D., Joos M., Althues H., Kaskel S. // Journal of the Electrochemical Society. – 2013. – Vol.160. – № 6. – P.A996-A1002.

82. Li-S cathodes with extended cycle life by sulfur encapsulation in disordered micro-porous carbon powder / Rosenman A., Elazari R., Salitra G., Aurbach D., Garsuch A. // Journal of the Electrochemical Society. – 2014. – Vol.161. – № 5. – P.A657-A662.

83. Carbon-encapsulated pyrite as stable and earth-abundant high energy cathode material for rechargeable lithium batteries / Liu J., Wen Y., Wang Y., van Aken P.A., Maier J., Yu Y. // Advanced Materials. – 2014. – Vol.26. – № 34. – P.6025-6030.

84. Effect of carbon core grafting on the properties of carbon-sulfur composite for lithium/sulfur battery / Zhang C., Wang W., Wang A., Yuan K., Yuan K., Yang Y., Lu Y. // Journal of the Electrochemical Society. – 2015. – Vol.162. – № 6. – P.A1067-A1071.

Надійшла до редакції 16.11.2015

THE SELF-DISCHARGE IN THE POSITIVE ELECTRODES OF LITHIUM POWER SOURCES: A REVIEW

R.D. Apostolova, E.M. Shembel'

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

Literature data concerning the solution of the problems of the self-discharge of positive electrodes in lithium-ion cells and lithium-ion batteries under the conditions of their storage and long cycling are reviewed and analyzed. A special attention is focused on the retention of the charges in lithium-ion power sources at high and low temperatures in the range of -40 to 60°C . The characteristics of the self-discharge and the methods of its overcoming in the lithium-ion power sources on the basis of sulfur, FeS_2 , spinel LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , and LiFePO_4 are given. The problem of S_8 self-discharge may be resolved by different means as follows: (i) using new electrolytes with increased concentration of lithium salt (from 5 to 7 mol·L⁻¹), they are called as super-electrolytes; and (ii) using some matrix with nanoscale porous to capsulate sulfur and lithium. The possible weighty contribution of super-electrolytes in the technology of lithium-ion batteries, especially of such perspective as Li/S and Li/O₂, is considered. The idea of the capsulation is extended to some other electrode materials too. Particularly, it provides the elaboration of FeS_2/Li power sources with liquid electrolyte working at an environmental temperature. Another strategy to increase the efficiency of the electrochemical transformation of S_8 -electrode in lithium-ion battery, namely a «core-shell», allows obtaining high capacity after 100 cycles. Numerous propositions to decrease the self-discharge in lithium-ion power sources, which have been made recently, concern application of effective new lithium salts, solvents, new electrolytes and additives in the electrolytes. The additive is not a universal

means to prevent the self-discharge of various electrode materials in different electrolytes; its choice is often particular, not universal.

Keywords: self-discharge; lithium-ion power sources; temperature; positive electrodes; S_8 ; FeS_2 ; LiCoO_2 ; LiFePO_4 ; LiMn_2O_4 spinel.

REFERENCES

1. Zu C., Li H. Thermodynamic analysis on energy densities of batteries. *Energy Environmental Science*, 2011, vol. 4, pp. 2614-2624.
2. Bruce F.G., Freunberger S.A., Hardwick L.J., Tarascon J.-M. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nature Materials*, 2012, vol. 11, pp. 19-29.
3. Elazari R., Salitra G., Garsuch A., Panchenko A., Aurbach D. Sulfur-impregnated active carbon fiber cloth as a binder-free cathode for rechargeable Li-S batteries. *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, pp. 5641-5644.
4. Evers S., Ji X.L., Black R., Nazar L.F. Stabilising lithium-sulphur cathodes using polysulphide reservoirs. *Nature Communications*, 2011, vol. 2, pp. 235-241.
5. Zheng G.Y., Yang Y., Cha J.J., Hong S.S., Cui Y. Hollow carbon nanofiber-encapsulated sulphur cathodes for high specific capacity rechargeable lithium batteries. *Nano Letters*, 2011, vol. 11, pp. 4462-4467.
6. Schuster J., Nazar L.F. Graphene-enveloped sulfur in a one pot reaction a cathode with good coulombic efficiency and high practical sulfur content. *Chemistry Communications*, 2012, vol. 48, pp. 1233-1235.
7. Jayaprakash N., Shen J., Moganty S.S., Corona A., Archer A. Porous hollow carbon and sulphur composites for high-power lithium-sulphur batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, vol. 50, no. 26, pp. 5904-5908.
8. Akridge J.R., Mikhaylik Y.Y., White N. Li/S fundamental chemistry and application to high-performance rechargeable battery. *Solid State Ionics*, 2005, vol. 175, pp. 243-245.
9. Ryu H.S., Ahn H.J., Kim K.W., Ahn J.H., Cho K.K., Nan T.H. Self discharge of lithium/sulfur battery using TEGDME liquid electrolyte. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 52, no. 4, pp. 563-566.
10. Mikhaylik Y.V., *Electrolytes for lithium ion sulfur cells*. Patent US, no. 8828610, 2014.
11. Kolosnitsyn V., Karaseva E., *Electrolyte for lithium-sulphur batteries and lithium-sulphur batteries using same*. Patent US, no. 8679684, 2014.
12. Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium based rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, 2004, vol. 104, pp. 4303-4407.
13. Cui Yi, Yang Y., McDowell M., Jackson A., *Devices, systems and methods for advanced rechargeable*. Patent Application US, no. 12/914876, 2011.
14. Kang K., Meng Y.S., Breger J., Grey P., Ceder G. Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries. *Science*, 2006, vol. 311, pp. 977-980.
15. Choi J.W., Kim J.-K., Cheruvally G., Ahn J.H., Ahn H.-J., Kim K.W. Rechargeable lithium/sulfur battery with suitable mixed liquid electrolytes. *Electrochimica Acta*, 2007, vol. 52, pp. 2075-2082.
16. Wang J., Chew S.Y., Zhao Z.W., Ashraf S., Wexler D., Chen J., Ng S.H. Sulfur-mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries. *Carbon*, 2008, vol. 46, pp. 229-235.
17. Zhen W. Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, pp. 1330-1335.
18. Kobayashi T., Imade Y., Shishihara D., Homma K., Nagao M., Watanabe R., Yokoi T., Yamada A., Kanno R., Tatsumi T. All solid-state battery with sulfur electrode and thio-LISICON electrolyte. *Journal of Power Sources*, 2008, vol. 182, pp. 621-625.
19. Ji X., Lee K.T., Nazar L.F. A highly ordered nano-structured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries.

Nature Materials, 2009, vol. 8, pp. 500-506.

20. Zhamu A., *Lithium metal-sulfur and lithium ion-sulfur secondary batteries containing a nano-structured cathode and processes for producing same*. Patent US, no. 9112240, 2015.

21. Kamaya N., Homma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Hama S., Kawamoto K., Mitsui A. Lithium superionic conductor. *Nature Materials*, 2011, vol. 10, pp. 682-686.

22. Naga M., Hayashi A., Tatsumisago M. Sulfide-carbon composite electrode for all-solid-state Li/S battery with Li₂S-P₂S solid electrolyte. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, pp. 6055-6059.

23. Suo L.A., Hu Y.-S., Li H., Armand M., Chen L. A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nature Communications*, 2013, vol. 4, Article no. 1481. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms2513>.

24. Apostolova R.D., Kolomojets O.V., Shembel E.M., Prisyajnyi V.D., Globa N.I., Diamand V.A. Elektrolitichesky sulfidi Fe, Co, Ni v maketnom lityevom akumulatorye na osnovye alkilkarbonatnih elektrolitov s solyami LiBOB i LiClO₄ [Electrolytic Fe, Co, Ni sulfides in model lithium battery on the basis of alkyl carbonate electrolytes with LiBOB and LiClO₄ salts]. *Dopovidi Natsional'noi Akademii Nauk Ukrainy*, 2011, no. 7, pp. 126-133. (in Russian).

25. Thackeray M.M., David W.I.F., Bruce P.G., Goodenough J.B. Lithium insertion into manganese spinels. *Material Research Bulletin*, 1983, vol. 18, no. 4, pp. 461-472.

26. Liu Q., Wang S., Tan H., Yang Z., Zeng J. Preparation and doping mode of doped LiMn₂O₄ for Li-ion batteries. *Energies*, 2013, vol. 6, pp. 1718-1730.

27. Kim W.K., Lee S.-W., Han K.-S., Chung H.J., Woo S.I. Characterization of Al-doped spinel LiMn₂O₄ thin cathode electrodes prepared by liquid mixed chemical deposition (LSMCD) technique. *Electrochimica Acta*, 2003, vol. 48, pp. 4223-4231.

28. Apostolova R.D., Peskov R.P., Shembel E.M. Compositions of Co-doped LiMn₂O₄ spinel with MCNT in lithium prototype accumulator. *ECS Transactions*, 2014, vol. 63, pp. 3-13.

29. Tu J., Zhao X.B., Cao G.S., Zhuang D.G., Zhu T.J., Tu T.J. Enhanced cycling stability of LiMn₂O₄ by surface modification with melting impregnation method. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, pp. 6456-6462.

30. Makhonina E.V., Shatilo Ya.V., Dubasova V.S., Nikolenko A.F., Ponomareva T.A., Kisterev E.V., Pervov V.S. Surface-modified cathode materials based on a LiCoO₂-LiMn₂O₄ composite. *Inorganic Materials*, 2009, vol. 45, no. 8, pp. 935-941.

31. Lundgren H., Behm M., Lundgren G. Electrochemical characterization and temperature dependence of mass-transport properties of LiPF₆ in EC: DEC. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no. 3, pp. A413-A420.

32. Guo S.H., He X.M., Zeng Q.X., Jiang C.Y., Wan C.R. Preparation and electrochemical properties of spherical LiMn₂O₄ surface doped with cobalt. *New Chemical Materials*, 2007, vol. 35, pp. 34-36.

33. Iqbal M.J., Zahoor S.H.G. Synthesis and characterization of nanosized lithium manganate and its derivatives. *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 165, pp. 393-397.

34. Shembel' E.M., Apostolova R.D., Aurbach D., Markovsky B. Conversion of LiMn_{2-x}Co_xO₄ spinel on the basis of electrolytically co-deposited Mn,Co-oxide precursor in a lithium battery. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, no. 9, pp. 1260-1267.

35. Liu H., Tan D. The effect of nanolayer AlF₃ coating on LiMn₂O₄ cycle life in high temperature for lithium secondary batteries. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2009, vol. 45, no. 7, pp. 762-764.

36. Huang J., Jang H. Evolution of solid electrolyte interphase during cycling its effect on electrochemical properties of LiMn₂O₄. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no. 1, pp. A103-A107.

37. He X.M., Li J.J., Cai Y., Wang Y.W., Ying J.R.,

Jiang C.Y., Wan C.R. Preparation of co-doped spherical spinel LiMn₂O₄ cathode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2005, vol. 150, pp. 216-222.

38. Shatilo Ya.V., Makhonina E.V., Pervov V.S., Dubasova V.S., Nikolenko A.F., Dobrokhotova Zh.V., Kedrinskii I.A. LiCoO₂- and LiMn₂O₄-based composite cathode materials. *Inorganic Materials*, 2006, vol. 42, no. 7, pp. 782-787.

39. Wang R., Li X., Wang Z., Guo H. Manganese dissolution from LiMn₂O₄ cathodes at elevated temperature: methylene methanedisulfonate as electrolyte additive. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-015-2998-1>.

40. Li T., Qiu W., Zhao H., Liu J. Electrochemical properties of spinel LiMn₂O₄ and LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O_{3.9}F_{0.1} synthesized by solid reaction. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2008, vol. 15, no. 2, pp. 187-191.

41. Amaral F.A., Bocchi N., Brocenschi R.F., Biaggio S.R., Rocha-Filho R.C. Structural and electrochemical properties of the doped spinels Li_{1.05}M_{0.02}Mn_{1.98}N_{0.02} (M = Ga³⁺, Al³⁺, or Co³⁺; N = S²⁻ or F⁻) for use as cathode material in lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 3293-3299.

42. Amine K., Liu J., Belharouak I., Kang S., Bloom J., Vissers D., Henricson G. Advanced cathode materials for high-power applications. *Journal of Power Sources*, 2005, vol. 146, pp. 111-115.

43. Jang D.H., Shin Y.J., Oh S. Dissolution of spinel oxide and capacity losses in 4V Li/Li_xMn₂O₄ cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, vol. 143, pp. 2204-2211.

44. Markovsky B., Talyosoff Y., Salitra G., Aurbach D., Kim H., Cho S. Cycling and storage performance at elevated temperatures of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ positive electrodes for advanced 5 V Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2004, vol. 6, pp. 821-826.

45. Li L.F., Lee H.S., Yang X.Q., Huang X.Y. A pentafluorophenylboron oxalate additive in non-aqueous electrolytes for lithium batteries. *Electrochemistry Communications*, 2009, vol. 11, pp. 2296-2299.

46. Fu M.H., Huang K.L., Liu S.Q., Li J.S., Li Y.K. Lithium Difluoro (oxalato) borate/ethylene carbonate + propylene carbonate + ethyl (methyl) carbonate electrolyte for LiMn₂O₄ cathode. *Journal of Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 862-866.

47. Li Y., Zhang R., Liu J., Yang C. Effect of heptamethyldisilazane as an additive on the stability performance of LiMn₂O₄ cathode for lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 2009, vol. 189, pp. 685-688.

48. Mizushima K., Jones P.C., Wiceman P.J., Goodenough J.B. Li_xCoO₂ (0 < x < -1): a new cathode material for batteries of high energy density. *Material Research Bulletin*, 1980, vol. 15, pp. 783-789.

49. Chung K., Yoon W.-S., Lee H.-S., McBreen J., Yang X.-Q., Oh S.H., Ryu W.H., Lee J.L., Cho W.I., Cho B.W. In situ XRD studies of the structural changes of ZrO₂-coated LiCoO₂ during cycling and their effects on capacity retention on lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 2006, vol. 163, pp. 185-190.

50. Li D., Kato Y., Kobayakawa K., Naguchi H., Sato J. Preparation and electrochemical characteristics of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ coated with metal oxides coating. *Journal of Power Sources*, 2006, vol. 160, no. 2, pp. 1342-1348.

51. Waldmann T., Wilka M., Kasper M., Fleischhammer M., Mehrens M.W. Temperature dependent ageing mechanisms in lithium-ion batteries – a post-mortem study. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 262, pp. 129-135.

52. Lazar M.L., Lucht B.L. Carbonate free electrolyte for Li Ion batteries containing γ -butyrolactone and methyl butyrate. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no. 6, pp. A928-A934.

53. Smart M.C., Tomcsi M.R., Whiccanack L.D., Ratnakumar B.V., Nagata M., Visco V., The use of methyl propionate-based electrolytes with additives to improve the low temperature performance of LiNiCoAlO₂-based Li-ion cells. *Abstracts of the*

224th ECS Meeting. USA, San Francisco, 2013, abstracts no. 1135.

54. Smart M.C., Cho Y.-G., Kim Y.-S., Sung D.G., Seo M.-S., Song H.-K. Nitrile-assistant eutectic electrolytes for cryogenic operation of lithium ion batteries at fast charges and discharges. *Energy Environmental Science*, 2014, vol. 7, pp. 1737-1743.

55. Smart M.C., Ratnakumar K.B., Chin K.B., Whitcanack L.D. Lithium-ion electrolytes containing ester cosolvents for improved low temperature performance. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, vol. 157, no. 12, pp. A1361-A1374.

56. He X.M., Pu W., Han J., Yu Y., Jiang C., Chen J., Wan C. Low temperature electrolytes for Li ion batteries. *Key Engineering Materials*, 2007, vol. 336-338, pp. 530-532.

57. Bing L., Shabab A., *Low temperature electrolyte for high capacity lithium based batteries*. Patent Application US, no. 2013/090417, 2013.

58. Takitaro Y., Ryuichi S., Hyun-Jei C., Cheol-Soo J., Hyeong-Gon N., Eui-Hwan S., Joong-Hun K., *Electrolyte for lithium secondary battery and lithium secondary battery comprising same*. Patent US, no. 7491471, 2009.

59. Krause F.C., Hwang C., Ratnakumar B.V., Smart M.C. The use of methyl butyrate-based electrolytes with additives to enable the operation of Li-ion cells with high voltage cathodes over a wide temperature range. *Abstracts of the 224th ECS Meeting*. USA, San Francisco, 2013, abstracts no. 1140.

60. Smith W.N., McCloskey J.R., *Low temperature non-aqueous electrolyte*. Patent US, no. 7675737, 2010.

61. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B. Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1997, vol. 144, no. 4, pp. 1188-1194.

62. Doeff M.M., Wilcox J.D., Yu R., Aumentado A., Marcinek M., Kostecki R. Impact of carbon structure and morphology on the electrochemical performance of LiFePO₄/C composites. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, vol. 12, no. 7, pp. 995-1001.

63. 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. *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 165, pp. 491-499.

64. Huang Y., Ignatov A., Cruft M. Insight into Fe incorporation in L₁₃V₂(PO₄)₃ / C cathode material. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, vol. 159, no. 10, pp. A1573-A1578.

65. Gorlin Y., Siebel A., Piana M., Huthwelker T., Yha H., Monsch G., Kraus F., Gasteiger H.A., Tromp M. Operando characterization of intermediates produced in a lithium-sulfur battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no. 7, pp. A1146-A1155.

66. Yamada Y., Yamada A. Review – Superconcentrated electrolytes for lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no. 14, pp. A2406-A2423.

67. Golodnitsky D., Strauss E., Peled E., Greenbaum S. Review – On order and disorder in polymer electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no. 14, pp. A2551-A2566.

68. Dokko K., Tachikawa N., Yamauchi K., Tsuchiya M., Yamazaki A., Takashima E., Park Y.-W., Ueno K., Seki S., Serizawa N., Watanabe M. Solvate ionic liquid electrolyte for Li-S batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, no. 8, pp. A1304-A1310.

69. Pang Q., Liang X., Kwok C.Y., Nazar L.F. Review – the importance of chemical interactions between sulfur host material and lithium polysulfides for advanced lithium-sulfur batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no. 14, pp. A2567-A2576.

70. Jha H., Buchberger I., Cui X., Meini S., Gasteiger H.A. Li-S batteries with Li₂S cathodes and Si/C anodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no. 9, pp. A1829-A1835.

71. Yamaki J.-I., Shinyo Y., Doi T., Okada S., Ogumi Z. The rate equation of decomposition for electrolytes with LiPF₆ in Li-ion cells at elevated temperatures. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no. 4, pp. A520-A530.

72. Ma L., Wang D.Y., Downie L.E., Xia J., Nelson K.J., Sinha N.N. Ternary and quaternary electrolyte additive mixtures for Li-ion cells that promote long life time, high discharge rate and better safety. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, vol. 161, no. 9, pp. A1261-A1265.

73. Nie M., Xia J., Dahn J.R. Development of pyridine-boron trifluoride electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no. 7, pp. A1186-A1195.

74. Khasanov M., Shin W.-C., Chernishov D., Tereshchenko A., Egorov V., Shatunov P., *Electrolyte additive and electrolyte and lithium rechargeable battery including same*. Patent US, no. 8940434, 2015.

75. Murmann P., Schmitz R., Nowak S., Gores H., Ignatiev N., Sartori P., Passerini S., Winter M., Schmitz R.W. Electrochemical and thermal investigation and Al current collector dissolution studies of three di-lithium salts in comparison to LiPF₆ containing electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, no. 4, pp. A535-A541.

76. Zhao H., Park S.-J., Shi F., Fu Y., Battaglia V., Ross Jr.P.N., Liu G. Propylene carbonate (PC)-based electrolytes with high coulombic efficiency to Li-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, vol. 161, no. 1, pp. A194-A200.

77. Azimi N., Xue Z., Rago N.D., Takoudis C., Gordin M.L., Song J., Wang D., Zhang Z. Fluorinated electrolytes for Li/S battery: Suppressing the self-discharge with an electrolyte containing fluoroether solvent. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no. 1, pp. A64-A68.

78. Song J.-H., Yeon J.-T., Jang J.-Y., Han J.-G., Lee S.-M., Choi N.-S. Effects of fluoroethylene carbonate on electrochemical performance of lithium electrodes and lithium-sulfur batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, no. 6, pp. A873-A881.

79. Kasnatscheew J., Schmitz R.W., Wagner R., Winter M., Schmitz R. Fluoroethylene carbonate as an additive for γ -butyrolactone based electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, no. 9, pp. A1369-A1374.

80. Sinha N.N., Burns J.C., Dahn J.R. Storage studies on Li/graphite cells and the impact of so-called SEI-forming electrolyte additives. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, no. 4, pp. A709-A714.

81. Hagen M., Feisthommel G., Fanz P., Grossmann H.T., Dorfler S., Tubke J., Hoffmann M.J., Borner D., Joos M., Althues H., Kaskel S. Sulfur cathodes with carbon current collector for Li-S cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, no. 6, pp. A996-A1002.

82. Rosenman A., Elazari R., Salitra G., Aurbach D., Garsuch A. Li-S cathodes with extended cycle life by sulfur encapsulation in disordered micro-porous carbon powder. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, vol. 161, no. 5, pp. A657-A662.

83. Liu J., Wen Y., Wang Y., van Aken P.A., Maier J., Yu Y. Carbon-encapsulated pyrite as stable and earth-abundant high energy cathode material for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, 2014, vol. 26, no. 34, pp. 6025-6030.

84. Zhang C., Wang W., Wang A., Yuan K., Yuan K., Yang Y., Lu Y. Effect of carbon core grafting on the properties of carbon-sulfur composite for lithium/sulfur battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, vol. 162, no. 6, pp. A1067-A1071.