ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 2017. Т. 17, № 2. С. 99–119

УДК 544.6.018+544.65

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

С. В. Махов[1], **А. В. Ушаков**[1]✉, **А. В. Иванищев**[2,1], **Н. А. Гридина**[1], **А. В. Чуриков**, **И. М. Гамаюнова**[1], **В. В. Волынский**[3], **В. В. Клюев**[3]

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

[2]*Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий» 143026, Россия, Москва, ул. Нобеля, 3*

[3]*Общество с ограниченной ответственностью «Научный центр «Автономные источники тока» 410012, Россия, Саратов, ул. Горького, 16/20*

✉ E-mail: arsenivushakov@ya.ru

Поступила в редакцию 25.05.17 г.

Предлагается новая электрохимическая система с отрицательным электродом на основе пентатитаната лития $Li_4Ti_5O_{12}$, положительным электродом на основе фосфата ванадия(III)-лития $Li_3V_2(PO_4)_3$, 0.67М раствором хлората(VII) лития $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбоната (ПК) и 1,2-диметоксиэтана (ДМЭ) в качестве электролита и рассматриваются особенности её функционирования. Электродные материалы на основе $Li_4Ti_5O_{12}$ и $Li_3V_2(PO_4)_3$ при их тестировании в электрохимической ячейке с электролитом 0.67М $LiClO_4$ в ПК+ДМЭ и литиевым противоэлектродом демонстрируют высокий уровень удельной ёмкости, её стабильность при циклировании, способность к быстрым накоплению и отдаче заряда. Для ячейки, в которой полностью реализована электрохимическая система (–) $Li_4Ti_5O_{12}$| 0.67М $LiClO_4$ в ПК+ДМЭ | $Li_3V_2(PO_4)_3$ (+) с балансом активных веществ по ёмкости 1:1, наблюдается резкое ухудшение электрохимического поведения от цикла к циклу при тестировании. Приводятся доводы и экспериментальные данные, выделяющие в качестве основной причины наблюдаемого снижения характеристик макета аккумулятора влияние продуктов побочного окисления 1,2-диметоксиэтана на $Li_3V_2(PO_4)_3$-электроде на функциональное поведение электрода на основе $Li_4Ti_5O_{12}$. Показано, что преодоление обнаруженной проблемы возможно при оптимизации баланса активных веществ в макете.

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

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

Semen V. Makhov[1], ORCID: 0000-0002-0938-9660, semen_mahov@mail.ru
Arseni V. Ushakov[1]✉, ORCID: 0000-0003-0495-7750, arsenivushakov@ya.ru
Aleksandr V. Ivanishchev[2,1], ORCID: 0000-0001-9116-4809, ivanischevav@inbox.ru
Nelly A. Gridina[1], ORCID: 0000-0001-6804-979X, nelly-gridina@mail.ru
Alexei V. Churikov, ORCID: 0000-0003-4119-481X
Irina M. Gamayunova[1], ORCID: 0000-0002-6958-6711, gamay-irina@yandex.ru
Vyacheslav V. Volynskii[3], ORCID: 0000-0002-9000-5109, e-mail: aitnc@mail.ru
Vladimir V. Klyuev[3], ORCID: 0000-0003-0415-4536, e-mail: aitnc@mail.ru

[1]*Saratov State University 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia*

[2]*Center for Electrochemical Energy Storage, Skolkovo Institute of Science and Technology Skolkovo Innovation Center, 3, Nobel Str., Moscow, 143026, Russia*

[3]*LLC «Scientific Center «Autonomous Power Sources» 16/20, Gorkogo Str., Saratov, 410028, Russia*

Received 25.05.17

© МАХОВ С. В., УШАКОВ А. В., ИВАНИЩЕВ А. В., ГРИДИНА Н. А., ЧУРИКОВ А. В., ГАМАЮНОВА И. М., ВОЛЫНСКИЙ В. В., КЛЮЕВ В. В., 2017

A new electrochemical system with a negative electrode based on lithium pentatitanate $Li_4Ti_5O_{12}$, a positive electrode based on the lithium-vanadium(III) phosphate $Li_3V_2(PO_4)_3$, 0.67M lithium chlorate(VII) $LiClO_4$ solution in a mixture of propylene carbonate (PC) and 1,2-dimethoxyethane (DME) as an electrolyte is proposed and the features of its functioning are considered. Electrode materials based on $Li_4Ti_5O_{12}$ and $Li_3V_2(PO_4)_3$ when tested in the electrochemical cell with the 0.67M $LiClO_4$ in PC + DME electrolyte and a lithium counter electrode show a high level of specific capacity, its stability during cycling, the ability to rapidly accumulate and release the charge. For a cell in which the electrochemical system (–) $Li_4Ti_5O_{12}$| 0.67M $LiClO_4$ in PC + DME | $Li_3V_2(PO_4)_3$ (+) with a balance of active substances in a capacity of 1: 1 is fully realized, there is a sharp deterioration of electrochemical behavior from cycle to cycle during testing. The paper cites the arguments and experimental data disclosing the influence of the products of the secondary oxidation of 1,2-dimethoxyethane at the $Li_3V_2(PO_4)_3$ electrode on the functional behavior of the $Li_4Ti_5O_{12}$-electrode as the main reason for the observed decrease in the battery prototypes characteristics. It is shown that overcoming the detected problem is possible by optimizing the balance of active materials in the prototype.

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

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

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы являются самыми энергоёмкими среди коммерчески реализованных перезаряжаемых электрохимических систем. В их составе в качестве активных материалов положительного электрода (катода) нашли широкое применение литированные оксиды металлов переменной валентности, главным образом слоистый оксид кобальта-лития $LiCoO_2$, а в качестве материала отрицательного электрода (анода) – графит [1] Такая традиционная система реализована преимущественно в энергоаккумулирующих устройствах для портативной электроники. Распространение преимуществ таких аккумуляторов на крупногабаритные устройства с целевым применением, например, в составе источников бесперебойного питания, в электромобилях и гибридных автомобилях, для повышения эффективности работы электростанций за счёт выравнивания сетевых нагрузок требует учёта масштабных факторов. При увеличении габаритных размеров энергоаккумулирующих устройств с традиционными литий-аккумулирующими материалами резко снижается безопасность их эксплуатации. При таком масштабировании затрудняется отвод тепла из системы, выделяющегося как при штатном функционировании устройства, так и при возможном внутреннем коротком замыкании литиевыми дендритами, которые могут формироваться на графитовом электроде при перезаряде. Перегрев будет способствовать проявлению окислительной активности кобальта(IV) в смешанном оксиде по отношению к органическим компонентам электролита, что может привести к нарушению герметичности устройства и его воспламенению. Применение таких активных веществ, как фосфат ванадия(III)-лития $Li_3V_2(PO_4)_3$ (LVP) и титанат(IV) лития $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) может способствовать решению проблемы, поскольку электродные материалы на их основе демонстрируют высокие электрохимические характеристики в процессе испытаний в лабораторных макетах в паре с литиевым электродом или другими электродными материалами [2–6] и для них характерна безопасность эксплуатации [7, 8].

Титанат(IV) лития $Li_4Ti_5O_{12}$ со структурой частично обращённой шпинели характеризуется умеренной литий-ионной проводимостью [9, 10]. Проявление высокого уровня литий-ионной проводимости наблюдается при температурах заметно выше комнатной [11–13] из-за фазового перехода от шпинели к дефектной структуре каменной соли [14].

Обратимая интеркаляция добавочных ионов лития в $Li_4Ti_5O_{12}$ осуществляется в октаэдрические позиции *16c* (при этом ионы лития из тетраэдрических позиций 8*a* диффундируют также в позиции *16c*) в соответствии со схемой:

$$Li_{8a}(Li_{1/3}Ti_{5/3})_{16d}O_{432e} + Li^+ + e \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows Li_{216c}(Li_{1/3}Ti_{5/3})_{16d}O_{432e},$$

или в упрощённом виде:

$$Li_4Ti_5O_{12} + 3Li^+ + 3e^- \rightleftarrows gi_7Ti_5O_{12}.$$

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

Внедрение и экстракция добавочных ионов лития осуществляется по двухфазному механизму с образованием фазы $Li_7Ti_5O_{12}$ со структурой каменной соли, что сопровождается проявлением плато на гальваностатических кривых вблизи потенциала 155 В относительно (*vs.*) Li^+/Li [16]. Структурная реорганизация при литировании и делитировании сопровождается очень малым объёмным изменением (менее 02%), что в числе прочих факторов обеспечивает стабильность при длительном циклировании [16, 17]. Приведённому выше уравнению электродной реакции соответствует теоретическая удельная ёмкость 175 мА·ч·г$^{-1}$. Весьма интересные данные получены неэмпирическим (*ab initio*) квантово-химическим расчётом [18], согласно результатам которого дальнейшее литирование $Li_7Ti_5O_{12}$ может происходить до $Li_{8.5}Ti_5O_{12}$ с незначительным расширением решётки (около 04%) с сохранением матрицы [$(Li_{1/3}Ti_{5/3})_{16d}$ $(O_4)_{32e}$] и даже далее, но с более существенной структурной деформацией. Расчётные потенциалы относительно Li^+/Li (*vs.* Li^+/Li) для переходов $Li_4Ti_5O_{12}/Li_7Ti_5O_{12}$ и $Li_7Ti_5O_{12}/Li_{8.5}Ti_5O_{12}$ составляют 148 В и 005 В соответственно. Функционирование LTO до 10 мВ *vs*. Li^+/Li реализовано практически с удельной ёмкостью на уровне 200 мА·ч·г$^{-1}$ при плотности тока 175 мА·г$^{-1}$ [19].

Несмотря на высокий рабочий потенциал $Li_4Ti_5O_{12}/Li_7Ti_5O_{12}$ относительно пары графит/LiC_6 благодаря практически реализуемому высокому уровню ёмкости при больших плотностях тока LTO находит применение в энергоаккумулирующих устройствах, обеспечивающих быструю передачу энергии. Вместе с этим обращает на себя внимание проблема процессов выделения газов (H_2, CO, CO_2, углеводородов) на LTOэлектродах при их контакте с органическими компонентами электролита, существенно сдерживающая реализацию применения этого материала на промышленном уровне [20]. Поэтому среди всех направлений, связанных с разработкой конкретно LTO, внимания также требуют подбор компонентов электролита и выбор противоэлектрода, функционирование которого по-своему влияет на состав органической части электрохимической системы.

Растущий [4] в последнее время интерес к материалам на основе фосфата ванадия(III)-лития $Li_3V_2(PO_4)_3$ с моноклинной структурой (пространственная группа $P2_1/n$; α-$Li_3V_2(PO_4)_3$ [21]) обусловлен рядом их достоинств. Для LVP возможно извлечение всех ионов лития при осуществлении анодного процесса до 4.8–5.0 В *vs.* Li^+/Li [22,23]. Первому анодному процессу соответствует ступенчатое окисление всех ионов ванадия $V^{3+} \rightarrow V^{4+}$, затем половины ионов ванадия $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$; ступени относятся к диапазонам степени делитирования: 0–1/6, 1/6–1/3, 1/3–2/3 и 2/3–1 – при этом для каждой ступени характерен двухфазный механизм деинтеркаляции, проявляющийся в форме задержек потенциала при гальваностатическом заряде при 3.6, 3.7, 4.1 и 4.55 В *vs.* Li^+/Li соответственно. Обратное внедрение, следующее за полным делитированием, включает в себя однофазное внедрение лития, не имеющее полного соответствия с анодными ступенями и протекающее в диапазоне степени литирования 0–2/3 и потенциала 4.2–3.8 В, и последующие двухфазные процессы в диапазонах литирования 2/3–5/6 и 5/6–1 с обнаруживаемым соответствием с первыми ступенями делитирования. В случае ограничения степени делитирования до 2/3 при обратном внедрении лития однофазной стадии не наблю-

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

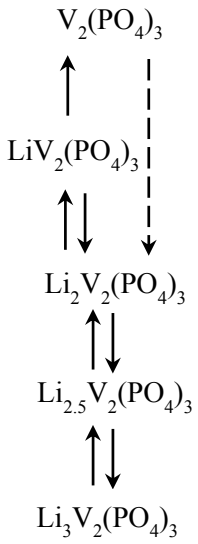


Рис. 1. Схема процессов, протекающих при заряде (направление стрелок вверх) и разряде (вниз) электродного материала на основе фосфата ванадия(III)-лития. Сплошные стрелки соответствуют двухфазным процессам, пунктирная – однофазному

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

Совместное пребывание LVP и LTO в одной литий-аккумулирующей системе разобрано по данным литературных источников в двух аспектах.

В работе [24] комплексом методов исследовался композит $Li_3V_2(PO_4)_3/Li_4Ti_5O_{12}$/C, полученный с применением золь-гель подхода, изначально направленного на синтез LVP, с добавкой суспензии LTO в золь на основе исходных NH_4VO_3, LiOH, $NH_4H_2PO_4$, β-циклодекстрина. Авторы показывают, что в конечном продукте последующей термообработки LTO наряду с углеродом покрывает частицы LVP, и, очевидно, ошибочно связывают наблюдаемое уникальное поведение в части реализации высокой ёмкости при плотностях тока до 50 *C* с высокой литий-ионной проводимостью LTO, приводя значение 10^{-6} см^2·с$^{-1}$ как порядок коэффициента диффузии лития в LTO, для подтверждения, ссылаясь на работу [25]. Авторы [25], анализируя влияние присутствия LTO в композите на основе шпинели $LiMn_{1.4}Ni_{0.4}Cr_{0.2}O_4$ на поведение этого композита как материала положительного электрода, также приводят в качестве доказательного аргумента высокую литий-ионную проводимость LTO и упомянутое выше значение коэффициента диффузии, ссылаясь на действительный первоисточник [12]. В свою очередь, авторы [12] определяют значения коэффициента диффузии лития порядка 10^{-6} см^2·с$^{-1}$ методом нейтронной радиографии для диапазона температур 860–900°C, которые несопоставимо выше температур, при которых исследовалось функционирование катодных материалов. Тем не менее продемонстрированное в работе [24] электрохимическое поведение композита позволяет судить о том, что композиция с углеродом и LTO благоприятно сказывается на функционировании LVP, несмотря на то, что выделение авторами причины этого представляется ошибочным.

Поведение функциональных материалов на основе LVP и LTO в составе индивидуальных композитов рассмотрено для системы, содержащей 1 M раствор $LiPF_6$ в смеси этиленкарбоната и диэтилкарбоната (соотношение 1:1 без уточнения массовое

или объёмное), реализованной в традиционной двухэлектродной дисковой конструкции с балансом LVP и LTO по ёмкости 0.9:1 [26]. Авторы при исследовании системы ограничивали функционирование LVP в диапазоне степени делитирования 0–2/3. Результаты циклического заряда-разряда системы продемонстрированы для первых 30 циклов, система характеризуется приемлемым поведением. В работе [27] рассмотрено получение электродных материалов на основе LVP и LTO с применением электроформования на стадии гомогенизации системы прекурсоров, предшествующей высокотемпературной стадии, и приводятся данные испытаний ячейки на основе электрохимической системы (–) LTO | 1 М раствор $LiPF_6$ в смеси этиленкарбоната, диметилкарбоната и диэтилкарбоната | LVP (+). Ячейка характеризуется возможностью заряда и разряда токами до 100 *C* (в этом режиме реализуется удельная ёмкость LVP 47 мА·ч·г$^{-1}$), высокой стабильностью при циклировании в режиме 5 *C* на протяжении 500 циклов. При этом авторы [27], так же как и [26], рассматривают функционирование LVP в диапазоне степени делитирования 0–2/3. Вместе с этим авторы [27] отмечают снижение уровня удельной ёмкости LVP в системе с LTO в сравнении с тем, который наблюдался в системе с литиевым электродом (75 мА·ч·г$^{-1}$ и 115 мА·ч·г$^{-1}$ соответственно для режима 5 *C*), и заявляют, что обнаруженное явление требует дальнейших исследований.

В данной работе рассматриваются вопросы, связанные с функционированием LVP и LTO в одной литий-аккумулирующей системе как материалов соответственно положительного и отрицательного электродов. Функциональные материалы, составляющие предмет исследования, получены нами ранее [5, 6]. В качестве электролита рассмотрен 0.67 М раствор $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана с объёмным соотношением 7:3, в настоящее время применяющийся главным образом в составе первичных литиевых источников тока. Преимущество подобного электролита видится в том, что его свойства для целевого применения в сравнении с электролитами, содержащими комплексные соли с F-лигандом, менее чувствительны к содержанию в нём влаги, а также в том, что производство данного электролита с воспроизводимыми характеристиками в России налажено. Новизна совокупности составляющих элементов позволяет судить о новизне рассматриваемой литий-аккумулирующей системы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение активных материалов на основе LVP и LTO

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

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

При получении титаната лития в качестве исходных веществ применялись карбонат лития Li_2CO_3 («ч», НеваРеактив, Россия) и оксид титана («ч», Ленреактив, Россия, модификация – рутил), взятые в стехиометрическом соотношении. Термообработка активированной системы осуществлялась при температуре 750°С в течение 5 ч в атмосфере воздуха.

При получении фосфата ванадия(III)-лития применялись карбонат лития Li_2CO_3, оксид ванадия(V) V_2O_5 («чда», Химреактивснаб, Россия), дигидрофосфат аммония $NH_4H_2PO_4$ («ч», Реахим, Россия), взятые в стехиометрическом соотношении, и крахмал («чда», Химприбор-СПб, Россия). Термообработка активированной системы осуществлялась последовательными выдержками при 350°C в течение 4 ч и при 800°C в течение 8 ч в атмосфере аргона без прерывания программы нагрева и какой-либо промежуточной обработки шихты.

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

Электрохимические измерения

Заготовка электрода представляла собой композит из активного материала (LVP/C или LTO, 80.0 мас. %), ацетиленовой сажи (10.0 мас. %) и поливинилиденфторида (ПВДФ, 10.0 мас. %), закреплённый с одной стороны алюминиевой фольгой. Подготовка осуществлялась посредством нанесения на фольгу гомогенизированной суспензии порошков в растворе ПВДФ в N-метилпирролидоне (5 мас. %) с помощью аппликатора (KTQ-200, Китай), последующей сушки при температуре 120°C в течение не менее 12 ч и проката на вальцах ВП-6 (Юмо, Россия). Предварительная гомогенизация суспензии проводилась во фторопластовых барабанах с цирконовыми ($ZrSiO_4$) шариками диаметром 5 мм в планетарной мельнице-активаторе АГО-2 при частоте вращения водила 560 об/мин в течение 10 мин.

Плотность нанесения активного материала 1.5–4.5 мг·см$^{-2}$ задавалась зазором аппликатора 0.15–0.25 мм и контролировалась с применением процедур взвешивания на аналитических весах HTR-80CE (ViBRA, Япония) и определения площади участков заготовок с помощью программы ImageJ. Управление балансом LVP и LTO в макетах аккумуляторов осуществлялось варьированием плотности нанесения активных материалов в указанном выше диапазоне.

Электрохимические измерения проводились в герметичных трёхэлектродных макетах типа «Pouch Cell» и стеклянных ячейках. Электродом сравнения во всех случаях, а также вспомогательным электродом при измерениях с материалами LVP и LTO по отдельности являлся металлический литий. В качестве электролита использовался 0.67 M раствор перхлората лития $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбоната и 1,2–диметоксиэтана с объёмным соотношением 7:3 (0.67 M $LiClO_4$ в ПК+ДМЭ) (электролит предоставлен ОАО «Литий-элемент», г. Саратов, Россия). Сборка ячеек проводилась в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона.

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

Проведение электрохимических измерений осуществлялось в суховоздушном термостате ТС-1/80 (СПУ, Россия) с установленной температурой (30.0 ± 0.5)°C.

Гальваностатическое циклирование ячеек с литиевым противоэлектродом проводилось с использованием зарядно-разрядных модулей УЗР 0.03–10 (Бустер, Россия), CT3008W-5V1mA (Neware, Китай). Ток задавался в соответствии с необходимой плотностью тока; нормированный ток 1 *C* соответствует 175 мА·г$^{-1}$ для LTO и 197 мА·г$^{-1}$ для LVP (принималось как значение на единицу массы образца). Границы диапазона

потенциалов задавались согласно постановке эксперимента.

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

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

$$\mu_Q = \frac{C_\text{р}}{C_\text{З}} \cdot 100\%,$$

где μ_Q – кулоновская эффективность, %; $C_\text{р}$ и $C_\text{З}$ – разрядная и зарядная ёмкости одного цикла, в одинаковых единицах измерения. Отдача по энергии рассчитывалась по формуле

$$\mu_W = \frac{W_\text{р}}{W_\text{з}} \cdot 100\% = \frac{\bar{U}_\text{р} C_\text{р}}{\bar{U}_\text{З} C_\text{З}} \cdot 100\% = \frac{\bar{U}_\text{р}}{\bar{U}_\text{З}} \cdot \mu_Q,$$

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

Анализ состава электролита

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

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

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

$$2I^- + O_2^{2-} + 2H_2O = I_2 + 4OH^-,$$
$$I_2 + (C_6H_{10}O_5)_n = I_2(C_6H_{10}O_5)_n.$$

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

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

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности электрохимического поведения системы (–) LTO | 0.67 M $LiClO_4$ в ПК+ДМЭ | LVP (+)

Активные материалы на основе LVP и LTO, составляющие предмет текущего исследования, характеризуются высоким уровнем электрохимического поведения при функционировании в паре с литиевым электродом и в 0.67 M $LiClO_4$ в ПК+ДМЭ в качестве электролита, отличаются высокой ёмкостью и способностью к быстрому накоплению заряда и при необходимости быстрой его отдачи в полном объёме. На рис. 2 приведены кривые гальваностатического заряда и разряда электродов на основе обсуждаемых материалов в указанных условиях.

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

$$(–)\ Li_4Ti_5O_{12}|\ 0.67\ M\ LiClO_4\ в\ ПК+ДМЭ\ |\ |\ Li_3V_2(PO_4)_3\ (+),$$

представлены в форме кривых заряда и разряда на рис. 3. Отношение ёмкостей электродов LVP и LTO, рассчитанное на основе практически реализуемых этими материалами удельных характеристик в ходе первого

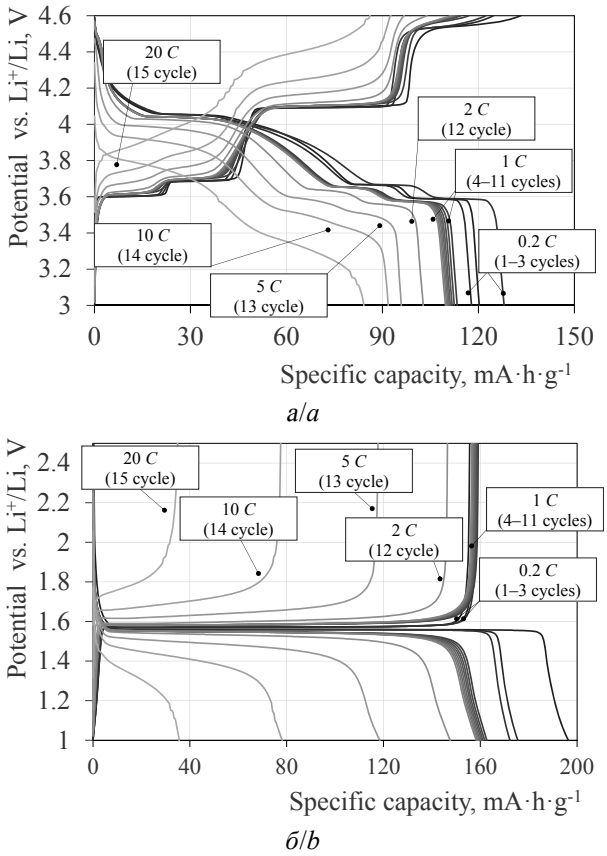


Рис. 2. Кривые гальваностатического заряда и разряда материалов LVP (*а*) и LTO (*б*) в трёхэлектродных ячейках с литиевыми вспомогательным электродом и электродом сравнения в 0.67 M $LiClO_4$ в ПК+ДМЭ в качестве электролита при разных нормированных токах при температуре 30°C. 1 *C* для LVP соответствует удельному току 197 $мА·г^{-1}$, для LTO – 175 $мА·г^{-1}$

Fig. 2. Charge/discharge galvanostatic curves of LVP (*a*) and LTO (*b*) materials in three-electrode cells with lithium as counter and reference electrodes with the 0.67 M $LiClO_4$ in PC + DME as a electrolyte at different values of specific current at temperature of 30°C. 1 *C* corresponds to the specific current of 197 $mA·g^{-1}$ for LVP, and 175 $mA·g^{-1}$ for LTO

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

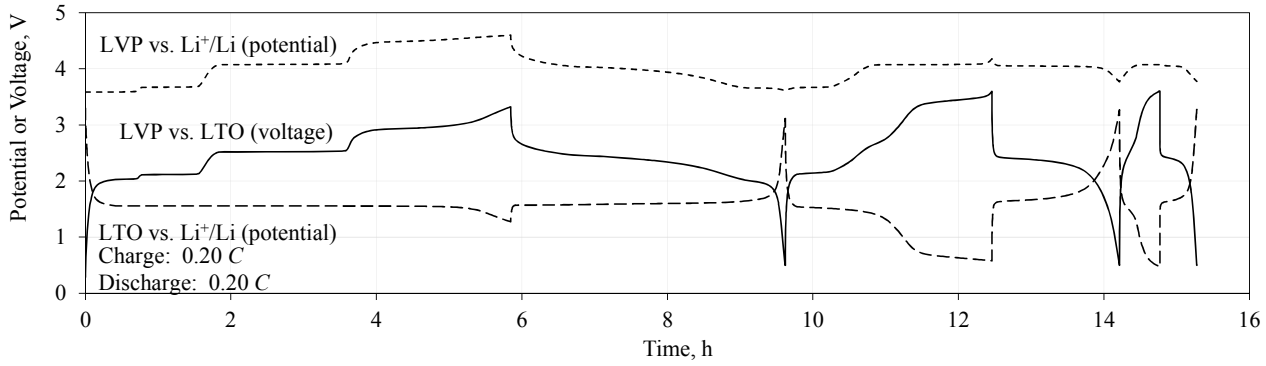


Рис. 3. Кривые гальваностатического заряда и разряда макета на основе электрохимической системы (–) LTO | 0.67 M $LiClO_4$ в ПК+ДМЭ | LVP (+) с литиевым электродом сравнения. Отношение ёмкости электродов LVP: LTO составляет (1.00 ± 0.05). Режим – (0.20 ± 0.01) *C* при температуре 30°C

Fig. 3. Charge and discharge galvanostatic curves of the cell based on the electrochemical system of (–) LTO | 0.67 M $LiClO_4$ in PC+DME | LVP (+) with lithium reference electrode. The LVP: LTO capacity ratio is (1.00 ± 0.05). Mode – (0.20 ± 0.01) *C* at temperature of 30°C

разряда – «3.00 В LVP *vs*. Li^+/Li или 0.50 В LVP *vs*. LTO».

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

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

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

1) прерывание первого катодного процесса у материала LTO;

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

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

ет при повышении плотности тока до 1 *C*. Наличие изгиба можно объяснить тем, что побочные процессы, обычно протекающие на катодной ступени первого цикла, из-за прерывания последней протекают на последующих циклах. В части удельной ёмкости ограничение на первом цикле сказалось на том, что удельная анодная ёмкость на втором и третьем циклах больше анодной ёмкости на первом цикле примерно на 4%. Соответственно ограничение первого катодного полуцикла на LTO-электроде не может являться значимой причиной плохой работоспособности электрохимической системы LVP/LTO с 0.67 M $LiClO_4$ в ПК+ДМЭ в качестве электролита.

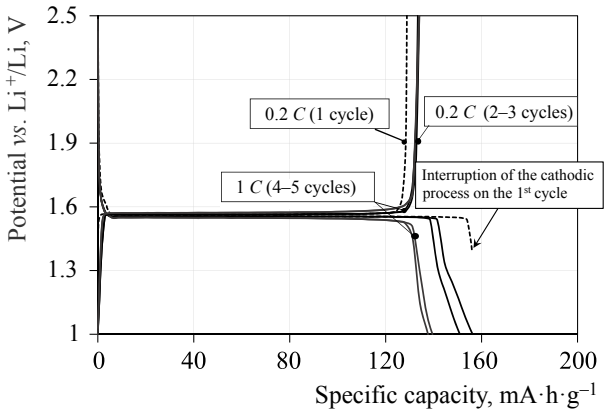


Рис. 4. Кривые гальваностатического заряда и разряда электрода на основе LTO в трёхэлектродной ячейке с литиевыми электродами и с 0.67 M $LiClO_4$ в ПК+ДМЭ в качестве электролита при температуре 30°C. На первом катодном полуцикле произведено обращение направления тока при достижении потенциала 1.40 В *vs.* Li^+/Li

Fig. 4. Charge and discharge galvanostatic curves of the electrode based on LTO in the three-electrode cell with lithium electrodes and 0.67 M $LiClO_4$ in PC + DME as electrolyte at the temperature of 30°C. The direction of the current was reversed when the potential was reached the value of 1.40 V *vs.* Li^+/Li at the first cathodic half cycle

Следовательно, деградация LTO в макете связана с присутствием или функционированием в системе электрода на основе LVP. Для экспериментальной проверки этого суждения было осуществлено тестирование вновь изготовленного электрода на основе LTO в ячейке с литиевыми вспомогательным электродом и электродом сравнения и специально подготовленной порцией электролита. Эта подготовка заключалась в сорокачасовой выдержке при потенциале 4.60 В *vs.* Li^+/Li вновь изготовленного электрода на основе LVP в трёхэлектродной ячейке с литиевыми электродами и готовящейся порцией электролита. Поскольку важна была качественная картина, точным количественным соотношениям между активными веществами и электролитом не придавалось значения. Кривые заряда и разряда электрода на основе LTO, зарегистрированные для описанных условий, представлены на рис. 5. Обращает на себя

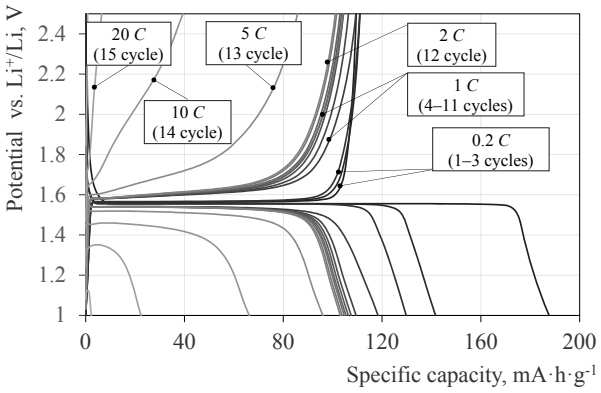


Рис. 5. Кривые гальваностатического заряда и разряда электрода на основе LTO в трёхэлектродной ячейке с литиевыми электродами при температуре 30°C в порции электролита, с применением которой предварительно осуществлялась выдержка электрода на основе LVP при потенциале 4.60 В vs. Li^+/Li в трёхэлектродной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

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

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

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

Изменение состава электролита при функционировании электрода на основе LVP и влияние этого изменения на поведение электрохимической системы (–) LTO | 0.67 M $LiClO_4$ в ПК+ДМЭ | LVP (+)

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

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

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

Если принять во внимание то, что негативным является не само изменение состава, а нарушение работоспособности электрода на основе LTO, вызванное этим изменением, первую причину можно считать несущественной для ограничения работоспособности макета LVP/LTO: трудно представимо, что появление в электролите ванадий- или фосфорсодержащих примесей приведёт к почти полной блокировке электрохимической активности LTO. Косвенным подтверждением сформулированного может служить положительное влияние ванадия как допирующего агента на электрохимическое поведение LTO [31]. Доказательным можно считать аргумент, заключающийся в том, что элементный состав порции исходного электролита и порции, с применением которой осуществлялась выдержка электрода на основе LVP при потенциале 4.60 В *vs.* Li^+/Li в трёхэлектродной ячейке с литиевыми электродами (далее – электролит, отработанный с LVP-электродом), одинаков по меркам применённого рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1): переход ванадия и фосфора, к обнаружению которых метод чувствителен, из твёрдого материала в растворе не зарегистрирован.

Таблица 1 / Table 1

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа порций исходного электролита 0.67 M $LiClO_4$ в ПК+ +ДМЭ и применённой при выдержке электрода на основе LVP при потенциале 4.60 В *vs.* Li^+/Li в трёхэлектродной ячейке с литиевыми электродами

Results of X-ray fluorescence analysis of the portions of the initial 0.67 M $LiClO_4$ in PC+DME electrolyte and applied one when the LVP electrode is held at potential of 4.60 V *vs.* Li^+/Li in the three-electrode cell with lithium electrodes

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

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

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

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

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

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

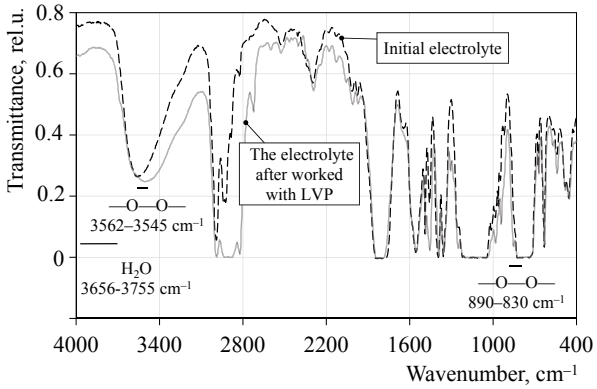


Рис. 6. ИК-спектр порции исходного электролита 0.67 М $LiClO_4$ в ПК+ДМЭ и порции электролита, с применением которой предварительно осуществлялась выдержка электрода на основе LVP при потенциале 4.60 В *vs*. Li^+/Li в трёхэлектродной ячейке с литиевыми электродами

Fig. 6. IR spectrum of the initial electrolyte of 0.67 M $LiClO_4$ in PC + DME and the electrolyte portion, using which the LVP-based electrode was preliminarily held at the potential of 4.60 V *vs*. Li^+/Li in the three-electrode cell with lithium electrodes

разбавления исследуемого раствора хлороформом.

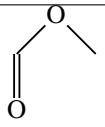
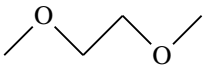
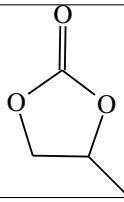
При привлечении более чувствительного метода, хроматографии с масс-спектрометрией, в электролите, отработанном с LVP помимо 1,2-диметоксиэтана и пропиленкарбоната, исключительно присутствующих в исходном электролите, обнаружен метилформиат с временем удерживания 1.10 мин (табл. 2). В порциях электролита,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

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

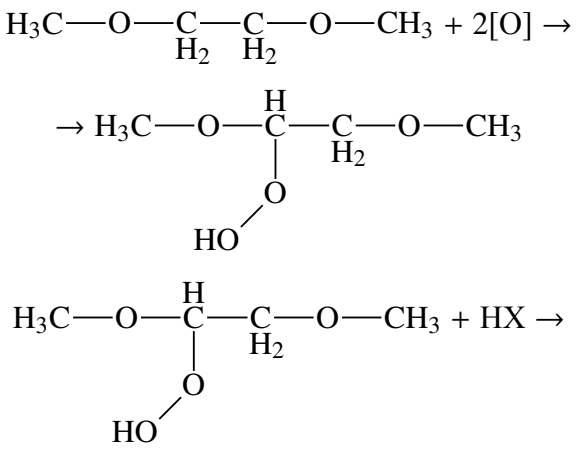
Таблица 2 / Table 2

Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа порций исходного электролита 0.67 M $LiClO_4$ в ПК+ДМЭ и применённой при выдержке электрода на основе LVP при потенциале 4.60 В *vs*. Li^+/Li в трёхэлектродной ячейке с литиевыми электродами

Results of chromatography-mass spectrometric analysis of the initial 0.67 M $LiClO_4$ in PC+DME electrolyte and applied one when the LVP electrode is held at potential of 4.60 V *vs*. Li^+/Li in the three-electrode cell with lithium electrodes

Вещество	Структурная формула	Время удерживания, мин	
		Исходный электролит	Отработанный с LVP
Метилформиат		–	1.10
1,2-диметоксиэтан		1.86	1.86
Пропиленкарбонат		18.30	18.30

и разлагающихся в процессе нагрева в ходе анализа. Совокупность реакций образования пероксидного соединения и элементарных стадий его цепного разложения при термолизе в жидкой фазе, приводящих к появлению метилформиата в подвергаемой анализу системе, может быть представлена схемами:



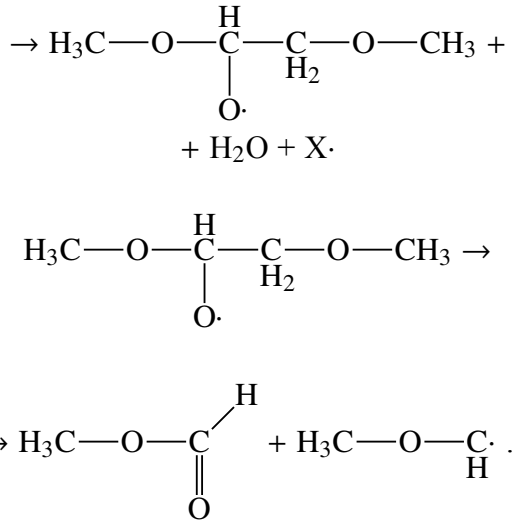
$$H_3C—O—\underset{H_2}{C}—\underset{H_2}{C}—O—CH_3 + 2[O] \rightarrow$$

$$\rightarrow H_3C—O—\underset{\underset{O}{|}}{\overset{H}{C}}—\underset{H_2}{C}—O—CH_3$$

$$HO$$

$$H_3C—O—\underset{\underset{O}{|}}{\overset{H}{C}}—\underset{H_2}{C}—O—CH_3 + HX \rightarrow$$

$$HO$$



$$\rightarrow H_3C—O—\underset{\underset{O\cdot}{|}}{\overset{H}{C}}—\underset{H_2}{C}—O—CH_3 +$$

$$+ H_2O + X\cdot$$

$$H_3C—O—\underset{\underset{O\cdot}{|}}{\overset{H}{C}}—\underset{H_2}{C}—O—CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow H_3C—O—\overset{H}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}} + H_3C—O—\underset{H}{C}\cdot \ldots$$

В качестве HX может выступать молекула практически любого органического соединения, присутствующего в жидкой фазе с гидропероксидом [35], в том числе его самого. Стоит отметить, что рассмотренный в качестве продукта окисления 1,2-диметоксиэтана гидропероксид не является единственно возможным. Кроме того, приведённая элементарная реакция для стадии развития цепной реакции, составленная по аналогии с обобщённой для подобных органических радикалов, является одной из обилия возможных [36, 37].

Обнаружение метилформиата и его отнесение к продуктам деструкции 1,2-диметоксиэтана можно привести в соответствие с квантово-химическими расчётами, проведёнными авторами [38] для разных реакций окисления этого вещества, вызванных присутствием в литий-воздушной электрохимической системе молекулярного кислорода и пероксид-ионов.

Таким образом, совокупность полученных данных позволяет заключить, что при заряде LVP-электрода в электролите, содержащем 1,2-диметоксиэтан, происходит накопление пероксидных соединений.

Каким же образом эти соединения могут влиять на функциональную активность титаната лития, теряющего её при гальваностатическом циклировании с применением электрода на основе фосфата ванадия(III)-лития в качестве парного? При литературном экскурсе по общим свойствам титан-

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

Таким образом, деградация рассматриваемой электрохимической системы (–) LTO | 0.67 M $LiClO_4$ в ПК+ДМЭ | LVP (+), вероятно, связана с потерей функциональной активности LTO за счёт накопления в жидком электролите пероксидов при окислении 1,2-диметоксиэтана как побочном процессе при заряде LVP-электрода.

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

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

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

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

4) ограничение потенциала LVP-электрода при заряде.

Первые три направления по отдельности или в сочетании с другими предусматривают проведение объёмных по содержанию и длительных исследований. Четвёртое представляется легче реализуемым: либо контролем потенциала относительно электрода сравнения, либо увеличением соотношения по ёмкостям материалов LVP/LTO, закладываемых в макет.

Влияние баланса LVP и LTO на поведение макетов на основе электрохимической системы (–) LTO | 0.67 M $LiClO_4$ в ПК+ДМЭ | LVP (+)

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

$$Li_3V_2(PO_4)_3 + Li_4Ti_5O_{12} \rightleftarrows V_2(PO_4)_3 + Li_7Ti_5O_{12},$$

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

Результаты гальваностатического циклирования макетов, в которых реализована электрохимическая система (–) LTO | 0.67 M $LiClO_4$ в ПК+ДМЭ | LVP (+), с разным соотношением активных веществ, представлены на рис. 7 и 8 и в табл. 3. Приводимый баланс рассчитан на основе значений ёмкостей материалов на втором полуцикле первого цикла при нормированном токе 0.20 *C*.

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

кость LTO в макетах с балансом LVP: LTO от 1.02:1 до 2.3:1, протестированных подобным образом, статистически неразличима и составляет 150–160 мА·ч·г$^{-1}$ при нормированных токах 0.20 *C* и 1.0 *C* для первых десяти циклов. Ступени на зарядных и разрядных кривых LVP *vs*. Li^+/Li и LVP *vs*. LTO при циклировании сглаживаются для макетов с балансом LVP: LTO по ёмкости менее 1.3, для макетов с большим значением форма зарядной и разрядной кривых сохраняется на протяжении большого числа циклов (см. рис. 7, *б*). Соотношение LVP: LTO выше 1.3 соответствует тому, что применяемый материал на основе LVP в ходе анодных полуциклов не подвергается окислению $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$. При последующем циклировании в режиме, в котором критериями окончания заряда и разряда являются значения напряжения 2.80 В и 1.00 В LVP *vs*. LTO соответственно, для макетов с балансом LVP: LTO менее 1.3 наблюдается резкое снижение ёмкости в расчёте на единицу массы LTO, для макетов с большим соотношением LVP: LTO стабильность сначала возрастает, затем несколько снижается (см. рис. 8). Максимальная стабильность в соответствии с проведённой серией измерений наблюдается для макета с балансом LVP: LTO 1.6, этому же макету соответствует наибольшая кулоновская эффективность и отдача по энергии при нормированных токах 1.0 *C* и 0.20 *C* (табл. 3).

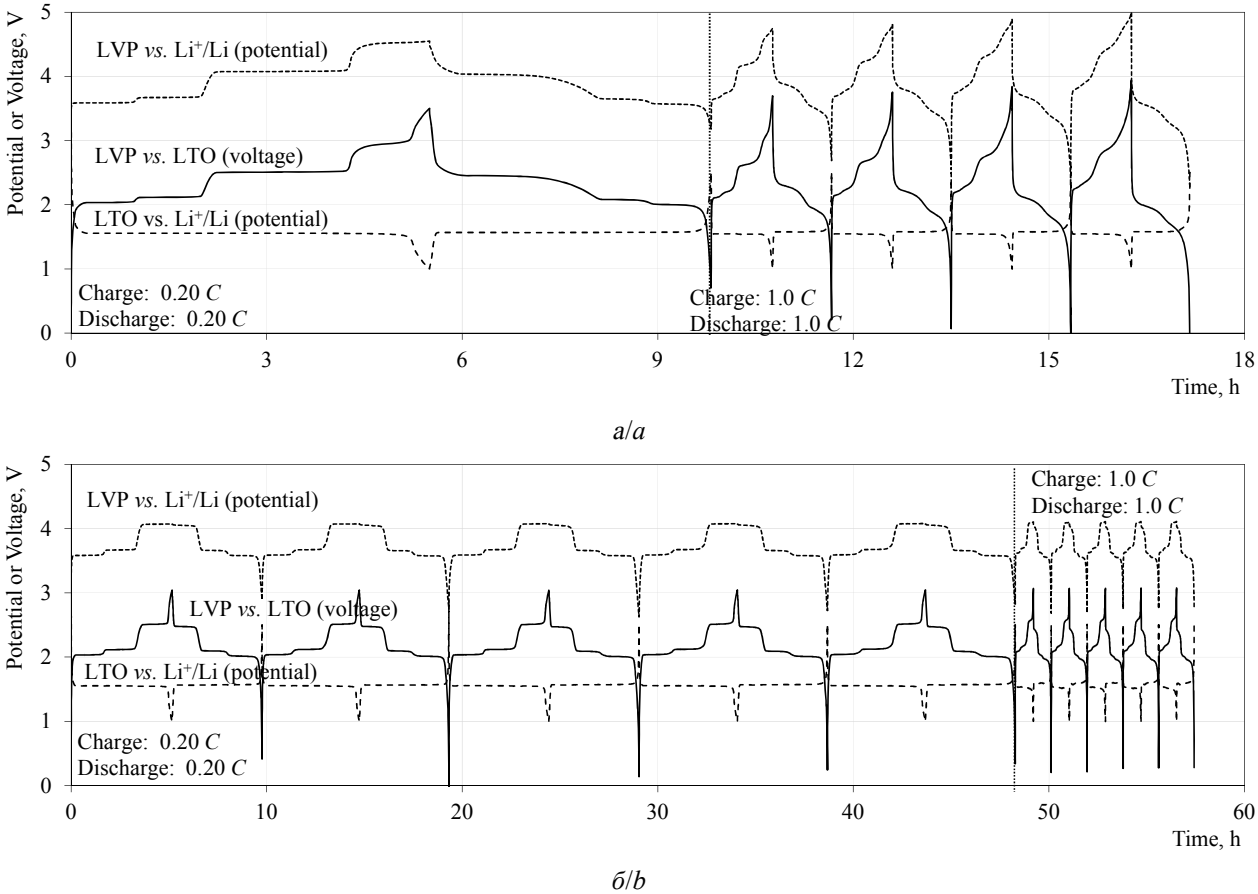


Рис. 7. Кривые гальваностатического заряда и разряда макетов аккумулятора при температуре 30°C с балансом LVP: LTO по ёмкости 1.02 (*а*) или 1.64 (*б*)

Fig. 7. Charge and discharge galvanostatic curves of the battery prototypes at temperature of 30°C with LVP: LTO capacity balance of 1.02 (*a*) or 1.64 (*b*)

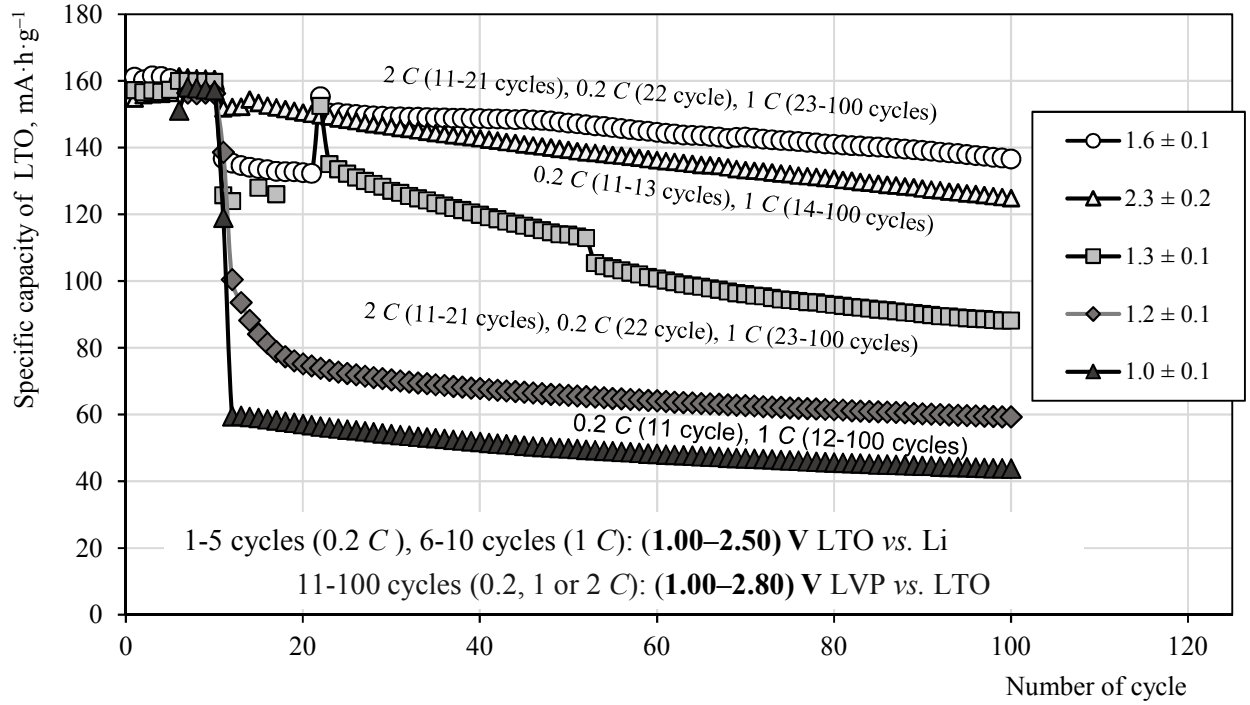


Рис. 8. Циклируемая ёмкость LTO при тестировании макетов (–) LTO | 0.67 M $LiClO_4$ in PC+DME | LVP (+) с разным балансом LVP: LTO при температуре 30°C

Fig. 8. Cyclized capacity of LTO during testing of (–) LTO | 0.67 M $LiClO_4$ in PC+DME | LVP (+) prototypes with different LVP:LTO balance at temperature of 30°C

Таблица 3 / Table 3

Электрические характеристики макетов с разным соотношением LVP: LTO для первых циклов в режимах нормированных токов 0.20 *C* и 1.0 *C* (1 *C* соответствует плотности тока 175 мА·ч·г$^{-1}$ LTO)

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

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В макетах литий-ионного аккумулятора практически реализована электрохимическая система с пентатитанатом лития $Li_4Ti_5O_{12}$ и фосфатом ванадия(III)-лития $Li_3V_2(PO_4)_3$ в качестве материалов отрицательного и положительного электродов соответственно и с 0.67 М раствором $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (7:3 по объёму) в качестве электролита, выявлены особенности её функционирования, ограничивающие электрические характеристики макетов на её основе, и рассмотрен один из вариантов устранения этой проблемы.

Предложенная в работе электрохимическая система (–) $Li_4Ti_5O_{12}$ | 0.67 М $LiClO_4$ в ПК+ДМЭ | $Li_3V_2(PO_4)_3$ (+) включает в себя материалы положительного и отрицательного электродов, демонстрирующие высокие электрохимические характеристики в ячейках с литиевыми противоэлектродами. Тестирование макета с предложенной электрохимической системой с балансом активных веществ $Li_3V_2(PO_4)_3$: $Li_4Ti_5O_{12}$ 1: 1 выявило её сильную деградацию на первых циклах заряда-разряда. Апостериорно показано, что эта деградация связана с потерей функциональной активности пентатитаната лития за счёт накопления в жидком электролите пероксидов при окислении 1,2-диметоксиэтана как побочном процессе при заряде электрода, содержащего $Li_3V_2(PO_4)_3$. Существенное повышение стабильности макетов при циклировании наблюдалось при закладке в них избытка $Li_3V_2(PO_4)_3$, соответствующего исключению окисления ванадия(IV) до ванадия(V) как конечной стадии заряда этого электродного материала.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

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

ACKNOWLEDGEMENTS

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кедринский И. А., Яковлев В. Г.* Li-ионные аккумуляторы. Красноярск : Платина. 2002. 268 с.

2. *Zhao B., Ran R., Liu M., Shao Z.* A comprehensive review of $Li_4Ti_5O_{12}$-based electrodes for lithium-ion batteries : The latest advancements and future perspectives // Mater. Sci. Eng. R : Reports. 2015. Vol. 98. P. 1–71.

3. *Rui X., Yan Q., Skyllas-Kazacos M., Lim T. M.* $Li_3V_2(PO_4)_3$ cathode materials for lithium-ion batteries : A review // J. Power Sources. 2014. Vol. 258. P. 19–38.

4. *Liu C., Massé R., Nan X., Cao G.* A promising cathode for Li-ion batteries : $Li_3V_2(PO_4)_3$ // Energy Storage Mater. 2016. Vol. 4. P. 15–58.

5. *Ушаков А. В., Чуриков А. В., Иванищев А. В., Гридина Н. А., Волынский В. В., Клюев В. В.* Композитные электродные материалы на основе литий-титановой шпинели : синтез, морфология и электрохимические свойства // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах : материалы XIII Междунар. конф. (Алматы, Республика Казахстан, 16–19 сентября 2014.). Алматы : Казах. нац. ун-т им. аль-Фараби, 2014. С. 120–122.

6. *Ivanishchev A. V., Churikov A. V., Ushakov A. V.* Lithium transport processes in electrodes on the basis of $Li_3V_2(PO_4)_3$ by constant current chronopotentiometry, cyclic voltammetry and pulse chronoamperometry // Electrochim. Acta. 2014. Vol. 122. P. 187–196.

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

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

9. *Wilkening M., Iwaniak W., Heine J., Epp V., Kleinert A., Behrens M., Nuspl G., Bensch W., Heitjans P.* Microscopic Li self-diffusion parameters in the lithiated anode material $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ ($0 \leqslant x \leqslant 3$) measured by ^{7}Li solid state NMR // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. Vol. 9, № 47. P. 6199–6202.

10. *Takami N., Hoshina K., Inagaki H.* Lithium Diffusion in $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ Particles during Insertion and Extraction // J. Electrochem. Soc. 2011. Vol. 158, № 6. P. A725–A730.

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

12. *Takai S., Kamata M., Fujine S., Yoneda K., Kanda K., Esaka T.* Diffusion coefficient measurement of lithium ion in sintered $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ by means of neutron radiography // Solid State Ionics. 1999. Vol. 123, № 1–4. P. 165–172.

13. *Fehr K. T., Holzapfel M., Laumann A., Schmidbauer E.* DC and AC conductivity of $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ spinel // Solid State Ionics. 2010. Vol. 181, № 23–24. P. 1111–1118.

14. *Leonidov I. A., Leonidova O. N., Perelyaeva L. A., Samigullina R. F., Kovyazina S. A., Patrakeev M. V.* Structure, ionic conduction, and phase transformations in lithium titanate $Li_4Ti_5O_{12}$ // Physics of the Solid State. 2003. Vol. 45, № 11. P. 2183–2188.

15. *Vijayakumar M., Kerisit S., Rosso K. M., Burton S. D., Sears J. A., Yang Z., Graff G. L., Liu J., Hu J.* Lithium diffusion in $Li_4Ti_5O_{12}$ at high temperatures // J. Power Sources. 2011. Vol. 196, № 4. P. 2211–2220.

16. *Ohzuku T., Ueda A., Yamamota N.* Zero-strain insertion material of $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$ for rechargeable lithium cells // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142, № 5. P. 1431–1435.

17. *Wagemaker M., Simon D., Kelder E., Schoonman J., Ringpfeil C., Haake U., Lützenkirchen-Hecht D., Frahm R., Mulder F.* A Kinetic Two-Phase and Equilibrium Solid Solution in Spinel $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ // Adv. Mater. 2006. Vol. 18. P. 3169–3173.

18. *Zhong Z., Ouyang C., Shi S., Lei M. Ab initio* Studies on $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ Compounds as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries // ChemPhysChem. 2008. Vol. 9, № 14. P. 2104–2108.

19. *Jiang S., Zhao B., Chen Y., Cai R., Shao Z.* $Li_4Ti_5O_{12}$ electrodes operated under hurdle conditions and SiO_2 incorporation effect // J. Power Sources. 2013. Vol. 238. P. 356–365.

20. *Han C., He Y. B., Liu M., Li B., Yang Q. H., Wong C. P., Kang F.* A review of gassing behavior in $Li_4Ti_5O_{12}$-based lithium ion batteries // J. Mater. Chem. A. 2017. Vol. 5. P. 6368–6381.

21. *Sato M., Ohkawa H., Yoshida K., Saito M., Uematsu K., Toda K.* Enhancement of discharge capacity of $Li_3V_2(PO_4)_3$ by stabilizing the orthorhombic phase at room temperature // Solid State Ionics. 2000. Vol. 135. P. 137–142.

22. *Huang H., Yin S. C., Kerr T., Taylor N., Nazar L. F.* Nanostructured composites : A high capacity, fast rate $Li_3V_2(PO_4)_3$ / carbon cathode for rechargeable lithium batteries // Adv. Mater. 2002. Vol. 14. P. 1525–1528.

23. *Saïdi M. Y., Barker J., Huang H., Swoyer J. L., Adamson G.* Electrochemical properties of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries // Electrochem. Solid-State Lett. 2002. Vol. 5. P. A149–A151.

24. *Wang L., Li X., Tang Z., Zhang X.* Research on $Li_3V_2(PO_4)_3/Li_4Ti_5O_{12}$/C composite cathode material for lithium ion batteries // Electrochem. Commun. 2012. Vol. 22. P. 73–76.

25. *Yi T. F., Shu J., Zhu Y. R., Zhou A. N., Zhu R. S.* Structure and electrochemical performance of $Li_4Ti_5O_{12}$-coated $LiMn_{1.4}Ni_{0.4}Cr_{0.2}O_4$ spinel as 5 V materials // Electrochem. Commun. 2009. Vol. 11. P. 91–94.

26. *Mao W. F., Zhang N. N., Tang Z. Y., Feng Y. Q., Ma C. X.* High rate capability of $Li_3V_2(PO_4)_3$/C composites prepared via a TPP-assisted carbothermal method and its application in $Li_3V_2(PO_4)_3||Li_4Ti_5O_{12}$ // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 588. P. 25–29.

27. *Liu C., Wang S., Zhang C., Fu H., Nan X., Yang Y., Cao G.* High power high safety battery with electrospun $Li_3V_2(PO_4)_3$ cathode and $Li_4Ti_5O_{12}$ anode with 95% energy efficiency // Energy Storage Mater. 2016. Vol. 5. P. 93–102.

28. *Ushakov A. V., Churikov A. V., Ivanishchev A. V., Makhov S. V., Gamayunova I. M.* Cyclic Voltammetry and Potentiostatic Intermittent Titration of $Li_4Ti_5O_{12}$ Based Electrode // XXXVI Modern Electrochemical Methods (Jetřichovice, Czech Republic, May 23–27. 2016). Kvêten, Czech Republic, 2016. P. 268–271.

29. *Багоцкий В. С., Скундин А. М.* Химические источники тока. М. : Энергоиздат, 1981. 360 с.

30. *Kelly R. J.* Review of safety guidelines for peroxidizable organic chemicals // Chemical Health & Safety. 1996. Vol. 3, № 5. P. 28–36.

31. *Yang C. C., Hu H. C., Lin S. J., Chien W. C.* Electrochemical performance of V-doped spinel $Li_4Ti_5O_{12}$/C composite anode in Li-half and $Li_4Ti_5O_{12}/LiFePO_4$-full cell // J. Power Sources. 2014. Vol. 258. P. 424–433.

32. *Чесноков Б. Б.* Глимы // Химическая энциклопедия : в 5 т. Т. 1 : А – Дарзана. М. : Сов. энцикл, 1988. С. 582.

33. *Антоновский В. Л.* Пероксидные соединения органические // Химическая энциклопедия : в 5 т. Т. 3 : Медн – Полимерные. М. : Большая Рос. энцикл. 1992. С. 492–493.

34. *Тарасевич Б. Н.* ИК-спектр основных классов органических соединений. Справочные материалы // Химическая информационная сеть. Наука. Образование. Технология. 2012. URL:

http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf (дата обращения: 25.01.2017).

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

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

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

38. *Carboni M., Marrani A. G., Spezia R., Brutti S.* 1,2-Dimethoxyethane Degradation Thermodynamics in Li-O_2 Redox Environments // Chem. Eur. J. 2016. Vol. 22. P. 17188–17203.

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

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

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

REFERENCES

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

2. Zhao B., Ran R., Liu M., Shao Z. A comprehensive review of $Li_4Ti_5O_{12}$-based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives. *Mater. Sci. Eng. R: Reports*, 2015, vol. 98, pp. 1–71.

3. Rui X., Yan Q., Skyllas-Kazacos M., Lim T. M. $Li_3V_2(PO_4)_3$ cathode materials for lithium-ion batteries: A review. *J. Power Sources*, 2014, vol. 258, pp. 19–38.

4. Liu C., Massé R., Nan X., Cao G. A promising cathode for Li-ion batteries: $Li_3V_2(PO_4)_3$. *Energy Storage Mater.*, 2016, vol. 4, pp. 15–58.

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

6. Ivanishchev A. V., Churikov A. V., Ushakov A. V. Lithium transport processes in electrodes on the basis of $Li_3V_2(PO_4)_3$ by constant current chronopotentiometry, cyclic voltammetry and pulse chronoamperometry. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 122, pp. 187–196.

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

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

9. Wilkening M., Iwaniak W., Heine J., Epp V., Kleinert A., Behrens M., Nuspl G., Bensch W., Heitjans P. Microscopic Li self-diffusion parameters in the lithiated anode material $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ ($0 \leqslant x \leqslant 3$) measured by ^{7}Li solid state NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, vol. 9, no. 47, pp. 6199–6202.

10. Takami N., Hoshina K., Inagaki H. Lithium Diffusion in $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ Particles during Insertion and Extraction. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, no. 6, pp. A725–A730.

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

12. Takai S., Kamata M., Fujine S., Yoneda K., Kanda K., Esaka T. Diffusion coefficient measurement of lithium ion in sintered $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ by means of neutron radiography. *Solid State Ionics*, 1999, vol. 123, no. 1–4, pp. 165–172.

13. Fehr K. T., Holzapfel M., Laumann A., Schmidbauer E. DC and AC conductivity of $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ spinel. *Solid State Ionics*, 2010, vol. 181, no. 23–24, pp. 1111–1118.

14. Leonidov I. A., Leonidova O. N., Perelyaeva L. A., Samigullina R. F., Kovyazina S. A., Patrakeev M. V. Structure, ionic conduction, and phase transformations in lithium titanate $Li_4Ti_5O_{12}$. *Physics of the Solid State*, 2003, vol. 45, no. 11, pp. 2183–2188.

15. Vijayakumar M., Kerisit S., Rosso K. M., Burton S. D., Sears J. A., Yang Z., Graff G. L., Liu J., Hu J. Lithium diffusion in $Li_4Ti_5O_{12}$ at high temperatures. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 4, pp. 2211–2220.

16. Ohzuku T., Ueda A., Yamamota N. Zero-strain insertion material of $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$ for rechargeable lithium cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, no. 5, pp. 1431–1435.

17. Wagemaker M., Simon D., Kelder E., Schoonman J., Ringpfeil C., Haake U., Lützenkirchen-Hecht D., Frahm R., Mulder F.? A Kinetic Two-Phase and Equilibrium Solid Solution in Spinel $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$. *Adv. Mater.*, 2006, vol. 18, pp. 3169–3173.

18. Zhong Z., Ouyang C., Shi S., Lei M. *Ab initio* Studies on $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ Compounds as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *ChemPhysChem*, 2008, vol. 9, no. 14, pp. 2104–2108.

19. Jiang S., Zhao B., Chen Y., Cai R., Shao Z. $Li_4Ti_5O_{12}$ electrodes operated under hurdle conditions and SiO_2 incorporation effect. *J. Power Sources*, 2013, vol. 238, pp. 356–365.

20. Han C., He Y. B., Liu M., Li B., Yang Q. H., Wong C. P., Kang F. A review of gassing behavior in $Li_4Ti_5O_{12}$-based lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, pp. 6368–6381.

21. Sato M., Ohkawa H., Yoshida K., Saito M., Uematsu K., Toda K. Enhancement of discharge capacity of $Li_3V_2(PO_4)_3$ by stabilizing the orthorhombic phase at room temperature. *Solid State Ionics*, 2000, vol. 135, pp. 137–142.

22. Huang H., Yin S. C., Kerr T., Taylor N., Nazar L. F. Nanostructured composites : A high capacity, fast rate $Li_3V_2(PO_4)_3$ / carbon cathode for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.*, 2002, vol. 14, pp. 1525–1528.

23. Saïdi M. Y., Barker J., Huang H., Swoyer J. L., Adamson G. Electrochemical properties of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, vol. 5, pp. A149–A151.

24. Wang L., Li X., Tang Z., Zhang X. Research on $Li_3V_2(PO_4)_3/Li_4Ti_5O_{12}$/C composite cathode material for lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2012, vol. 22, pp. 73–76.

25. Yi T. F., Shu J., Zhu Y. R., Zhou A. N., Zhu R. S. Structure and electrochemical performance of $Li_4Ti_5O_{12}$-coated $LiMn_{1.4}Ni_{0.4}Cr_{0.2}O_4$ spinel as 5 V materials. *Electrochem. Commun.*, 2009, vol. 11, pp. 91–94.

26. Mao W. F., Zhang N. N., Tang Z. Y., Feng Y. Q., Ma C. X. High rate capability of $Li_3V_2(PO_4)_3$/C composites prepared via a TPP-assisted carbothermal method and its application in $Li_3V_2(PO_4)_3||Li_4Ti_5O_{12}$. *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 588, pp. 25–29.

27. Liu C., Wang S., Zhang C., Fu H., Nan X., Yang Y., Cao G. High power high safety battery with electrospun $Li_3V_2(PO_4)_3$ cathode and $Li_4Ti_5O_{12}$ anode with 95% energy efficiency. *Energy Storage Mater.*, 2016, vol. 5, pp. 93–102.

28. Ushakov A. V., Churikov A. V., Ivanishchev A. V., Makhov S. V., Gamayunova I. M. Cyclic Voltammetry and Potentiostatic Intermittent Titration of $Li_4Ti_5O_{12}$ Based Electrode. *XXXVI Modern Electrochemical Methods* (Jetřichovice, Czech Republic, May 23–27, 2016). Kvêten, Czech Republic, 2016, pp. 268–271.

29. Bagotskiy V. S., Skundin A. M. *Khimicheskiye istochniki toka* [Chemical power sources]. Moscow, Energoizdat, 1981, 360 p. (in Russian).

30. Kelly R. J. Review of safety guidelines for peroxidizable organic chemicals. *Chemical Health & Safety*, 1996, vol. 3, no. 5, pp. 28–36.

31. Yang C. C., Hu H. C., Lin S. J., Chien W. C. Electrochemical performance of V-doped spinel $Li_4Ti_5O_{12}$/C composite anode in Li-half and $Li_4Ti_5O_{12}/LiFePO_4$-full cell. *J. Power Sources*, 2014, vol. 258, pp. 424–433.

32. Chesnokov B. B. Glimy [Glimes]. *Khimicheskaya entsiklopediya* : v 5 t. T. 1 : A – Darzana [Chemical Encyclopedia : in 5 volumes. Vol. 1 : A – Darzana]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya, 1988, p. 582 (in Russian).

33. Antonovskiy V. L. Peroksidnyye soyedineniya organicheskiye [Organic peroxide compounds]. *Khimicheskaya entsiklopediya :* v 5 t. T. 3 : Medn – Polimernyye [Chemical Encyclopedia : in 5 vol. Vol. 1 : Copper-Polymer]. Moscow, Bol'shaya Rossiyskaya entsiklopediya, 1992, pp. 492–493 (in Russian).

34. Tarasevich B. N. IK-spektr osnovnykh klassov organicheskikh soyedineniy. Spravochnyye materialy [IR spectrum of the main classes of organic compounds. Reference materials] Available at : *Khimicheskaya informatsionnaya set'. Nauka. Obrazovaniye. Tekhnologiya.* [Chemical Information Network. The science. Education. Technology]. 2012. URL: http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf (accessed : 25 January, 2017) (in Russian).

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

36. Antonovskiy V. L., Khursan S. L. *Fizicheskaya khimiya organicheskikh peroksidov* [Physical chemistry of organic peroxides]. Moscow, IKTS "Akademkniga", 2003, 391 p. (in Russian).

37. Ingold K. U. Peroxy Radicals. *Acc. Chem. Res.*, 1969, vol. 2, pp. 1–9.

38. Carboni M., Marrani A. G., Spezia R., Brutti S. 1,2-Dimethoxyethane Degradation Thermodynamics in Li-O_2 Redox Environments. *Chem. Eur. J.*, 2016, vol. 22, pp. 17188–17203.

39. Luchinskiy G. P. *Khimiya titana* [Chemistry of titanium]. Moscow, Izdatel'stvo «Khimiya», 1971, 472 p. (in Russian).

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

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

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

Чуриков Алексей Владимирович – доктор химических наук, профессор.

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

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

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