

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 3. С. 117–131

Electrochemical Energetics, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 117–131

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-117-131>

Обзорная статья

УДК 544.65+621.355.9

РОЛЬ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА В ЛИТИЙ-ИОННЫХ И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Т. Л. Кулова, А. М. Скундин[✉]

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
Россия, 119071, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4*

Кулова Татьяна Львовна, доктор химических наук, заведующая лабораторией, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>, tkulova@mail.ru

Скундин Александр Мордухаевич, доктор химических наук, главный научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, askundin@mail.ru

Аннотация. Мини-обзор, посвященный влиянию добавок виниленкарбоната в электролит литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов на строение и свойства пассивных плёнок на электродах и, соответственно, на характеристики аккумуляторов. Рассмотренная литература охватывает в основном работы последних 20 лет.

Ключевые слова: виниленкарбонат, литий-ионные и натрий-ионные аккумуляторы, пассивные плёнки

Для цитирования: Кулова Т. Л., Скундин А. М. Роль виниленкарбоната в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 3. С. 117–131. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-117-131>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Review

The role of vinylene carbonate in functioning of lithium-ion and sodium-ion batteries

T. L. Kulova, A. M. Skundin[✉]

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS
31 Leninsky prosp., 119071 Moscow, Russia*

Tatian L. Kulova, <https://orcid.org/0000-0002-5838-804X>, tkulova@mail.ru

Alexander M. Skundin, <https://orcid.org/0000-0001-7627-5703>, askundin@mail.ru

Abstract. The short review is devoted to the description of the effect of adding vinylene carbonate into the electrolyte of lithium-ion and sodium-ion batteries on the structure and properties of passive films on electrodes and on the behavior of batteries accordingly. The reviewed literature covers the works of the last 20 years mainly.

Keywords: vinylene carbonate, lithium-ion and sodium-ion batteries, passive films

For citation: Kulova T. L., Skundin A. M. The role of vinylene carbonate in functioning of lithium-ion and sodium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 3, pp. 117–131 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-117-131>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

С самого начала эксплуатации литий-ионных аккумуляторов было установлено, что серьёзной проблемой являются необратимые потери ёмкости при циклировании, особенно на первом цикле и на начальных циклах вообще [1, 2]. Основным источником необратимых потерь ёмкости являются процессы восстановления электролита на отрицательном электроде, подобные процессам восстановления электролита на металлическом литиевом электроде [3]. Продукты необратимого восстановления электролита (как растворителя, так и аниона соли) могут быть газообразными (этилен, пропилен, водород), частично растворимыми в электролите (семикарбонаты, олигомеры) и нерастворимыми в электролите [4]. В последнем случае они осаждаются на поверхности электрода и образуют пассивную плёнку. Среди нерастворимых неорганических продуктов могут быть (в зависимости от природы аниона) LiF , LiCl , Li_2CO_3 , Li_2O и т. д., а среди органических – полиолефины, полипропиленоксид, органические соли лития (ROCO_2Li , $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$, ROLi , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, поликарбонаты лития) и др. Эта пассивная плёнка получила название *solid electrolyte interphase* (SEI) [3–5]. Состав и структура SEI были и остаются предметом многочисленных исследований [6]. Поскольку состав SEI в значительной степени зависит от многих факторов, данные разных источников расходятся очень значительно [7]. В настоящее время общепризнано, что SEI имеет мозаичную структуру из полимерных, органических и неорганических доменов, причём она может состоять из плотного слоя, прилегающего к электроду, и рыхлого (пористого) слоя, обращённого к электролиту [8, 9]. Например, при восстановлении этиленкарбоната (ЭК) на углеродных электродах при потенциалах положительнее начала внедрения лития процесс протекает по двухэлектронному механизму с образованием в основном этилена и рыхлого слоя Li_2CO_3 . При более отрицательных потенциалах протекает одноэлектронное восстановление с обра-

зованием плотного органического слоя с повышенной проводимостью [10, 11]. Важнейшее свойство SEI – её ионная проводимость, т. е. свойства твёрдого электролита при ничтожной электронной проводимости. Это исключает контакт электролита с поверхностью электрода (к которой могут подойти только десольватированные ионы лития) и дальнейшее протекание процесса восстановления компонентов электролита. Таким образом, характеристики SEI во многом определяют необратимые потери ёмкости. Общая толщина SEI может быть от долей нанометров до десятков нанометров [12–15]. Хотя SEI образуется в основном при первом заряде аккумулятора, её рост продолжается и впоследствии и даже при хранении аккумуляторов [13, 16, 17].

Первоначально SEI рассматривалась как неизбежный атрибут электродов из металлического лития и из углеродных материалов [18]. Позже существование SEI было подтверждено для других материалов отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов и также для положительных электродов. Для пассивных плёнок на положительных электродах литий-ионных аккумуляторов закрепился термин *solid permeable interphase* (SPI) [19] или *cathode-electrolyte-interphase* (CEI) [20]. Такие плёнки являются продуктами окисления компонентов электролита и частичного окисления материалов собственно положительных электродов. Разработка натрий-ионных аккумуляторов отстаёт по времени от работ по литий-ионным аккумуляторам, и существование и роль SEI и SPI применительно к натрий-ионным аккумуляторам считаются сами собой разумеющимися. Ясно, что состав и свойства SEI зависят от природы электрода.

Огромное влияние на состав и свойства пассивных плёнок оказывают различные добавки в электролит [21, 22]. Такие добавки вводят в количестве единиц процентов. Хотя действие добавок многогранно (например, ингибирование саморазложения LiPF_6 с образованием PF_5 , защи-

та от перезаряда за счёт челночного переноса редокс-систем, защита от самовоспламенения за счёт ловушек свободных радикалов, подавление дендритообразования на отрицательном электроде, увеличение сольватации ионов соли, ингибирование коррозии токоотводов и т. д.), главную роль играет их влияние на свойства пассивных плёнок, прежде всего на свойства SEI. Номенклатура добавок, применяемых в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах, обширна [10], но наиболее важной и наиболее популярной добавкой является виниленкарбонат (ВК). Благоприятное влияние добавок ВК было обнаружено ещё при исследовании процессов обратимого осаждения металлического лития из электролитов на основе ЭК [23, 24]. Интересно, что при осаждении лития из пропиленкарбонатных электролитов на инертную подложку (никель) без образования соединений внедрения присутствие ВК оказывает вредное воздействие, снижая эффективность циклирования [25].

Виниленкарбонат (по номенклатуре ЮПАК 1,3-диоксо-2-он) – это простейший ненасыщенный эфир угольной кислоты со структурной формулой, показанной на рис. 1. Благодаря наличию двойной связи он склонен к полимеризации.

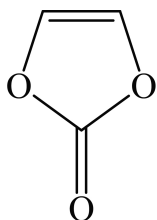


Рис. 1. Структурная формула виниленкарбоната

Fig. 1. Structural formula of vinylene carbonate

1. РОЛЬ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА В ОБРАЗОВАНИИ SEI НА УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

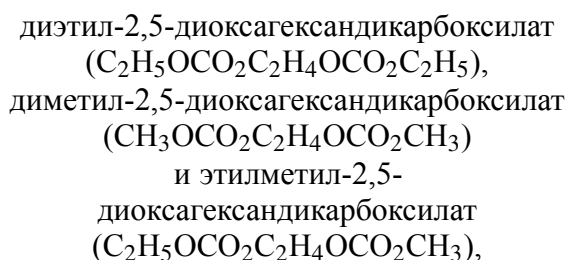
Впервые применение ВК (наряду с другими ненасыщенными легко восстанавливаемыми добавками) для снижения необратимой ёмкости первого цикла в литий-

ионном аккумуляторе с графитовым или иным кристаллическим углеродным отрицательным электродом было запатентовано в 1997 г. [26], и вскоре были исследованы электродные процессы на поверхности углерода в растворах, содержащих ВК [27–34]. (Здесь следует упомянуть также пионерские патенты [35, 36]). Исследования проводились с использованием большого арсенала методов, включая циклическую вольтамперометрию, хронопотенциометрию, электрохимическую импедансную спектроскопию, электрохимическую кварцевую микрогравиметрию, инфракрасную спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и атомную силовую микроскопию. Было установлено, что в растворах на основе ЭК добавка ВК восстанавливается на поверхности углерода при потенциалах около 1.4 В (Li⁺/Li), т. е. раньше, чем восстанавливается ЭК [32, 37, 38]. Первичным актом катодного восстановления ВК является образование анион-радикала, который вступает в реакцию полимеризации [39]. Полимерная составляющая SEI, образующейся в ходе восстановления ВК, содержит олигомер ВК, поливиниленкарбонат и даже полиацетилен [32]. Полимерные цепи могут замыкаться фрагментами молекул растворителя [40]. В ходе восстановления ВК образуются ненасыщенные комплексы дикарбонатов лития (CHOCO₂Li)₂ и дивинилендикарбоната лития (CH=CHOCO₂Li)₂, обладающие плёнокообразующими свойствами. Именно они дезактивируют поверхность углерода, на которой возможно восстановление ЭК и таким образом обеспечивают высокое качество образующихся SEI. Образуются также оксалат лития (Li₂C₂O₄), карбонат лития (Li₂CO₃), дивинилендиалкоксид лития (CH=CHOLi)₂ и карбоксилат лития RCOOLi. В работе [41] продукты восстановления ВК были идентифицированы в модельных экспериментах при восстановлении ВК нафталинидом лития (ранее было показано, что восстановление карбонатов нафталинидом лития протекает по тому же механизму, как и их восстановление литированным графитом [42]).

Авторы [15] с использованием атомной силовой микроскопии показали, что добавка ВК в электролит на основе ЭК приводит к заметному снижению толщины SEI и повышению её модуля упругости. Эти же выводы были подтверждены в работе других авторов [43]. В [44] с использованием комбинации рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и ЯМР также было показано, что уже 3%-ная добавка ВК к электролиту на основе ЭК приводит к снижению толщины SEI от 20–40 до 10–20 нм, снижению содержания алкилкарбонатов и LiF в SEI и обогащению её Li_2CO_3 и поливинилкарбонатом, что свидетельствует о снижении доли продуктов восстановления ЭК. В [45] с применением сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения было установлено, что полимерная составляющая SEI, образующаяся под влиянием ВК, сосредоточена в наружном слое SEI.

По совокупности таких факторов, как эффективность электрохимической полимеризации, растворимости получающегося полимера и его адгезии к поверхности углерода ВК имеет преимущества перед другими ненасыщенными добавками, такими как винил-этилен карбонат, аллил-этилен карбонат, винилацетат, дивиниладипинат, акрилонитрил. Добавки ВК приводят, в конечном итоге, к уменьшению газообразования при образовании SEI, снижению необратимой ёмкости и стабилизации SEI при длительном циклировании.

Особо следует отметить роль ВК в подавлении образования алкилдикарбонатов при восстановлении ЭК [46]. Алкилдикарбонаты, в частности,



приводят к очень большому сопротивлению SEI на углероде, образующейся при восстановлении ЭК [47]. Молекулы ВК в этом случае служат ловушками для алкоксидных анионов

Механизм влияния ВК на образование SEI в электролитах на основе ЭК был подтверждён в [48, 49] квантово-химическими расчётами по теории функционала плотности. Подтверждено, в частности, что ВК восстанавливается при более положительных потенциалах, чем ЭК.

Ещё нагляднее преимущества ВК проявляются в электролитах на основе пропиленкарбоната (ПК) [37, 50–53], поскольку ПК начинает восстанавливаться на углеродных электродах при менее отрицательных потенциалах, чем ЭК. Кроме того, присутствие ВК препятствует также эксфолиации графита.

Особую роль добавки ВК играют в тех случаях, когда в регулярном электролите качественная SEI не образуется. Так, в [54] описан электролит, состоящий из раствора LiPF_6 в метилдифторацетате. Замена обычного растворителя (ЭК-диметилкарбонат) на метилдифторацетат преследовала цель повысить термическую устойчивость аккумулятора. Однако в таком электролите наблюдалась большая необратимая ёмкость (кулоновская эффективность первого цикла около 65%). В таком же растворе с добавкой 3% ВК необратимая ёмкость на первом цикле была в пределах погрешности измерений. Добавки ВК оказывают благотворное действие и в других электролитах, не содержащих ЭК или ПК, в частности в электролитах на основе ионных жидкостей с некарбонатными анионами [55, 56]. В этом случае наличие ВК приводит не к изменению состава SEI (SEI в ионных жидкостях без добавок вообще не образуются), а, собственно, к образованию SEI как продукта восстановления ВК. Например, в [56] показано, что в растворе 1 М бистрифторметилсульфонимида лития (LiTFSI) в бистрифторметилсульфонимиде 1-этил-3-метилимидазолия (EMI-TFSI) обратимого

внедрения лития в графит почти не происходит. На первом цикле обратимая ёмкость составила всего 48 мА·ч/г при необратимой ёмкости 89 мА·ч/г. На пятом цикле эти показатели снизились до 21 и 1 мА·ч/г. В том же растворе с добавкой 10% ВК обратимая ёмкость на первом цикле составила 321 мА·ч/г, а необратимая ёмкость – 26 мА·ч/г. На пятом цикле обратимая ёмкость увеличилась до 345 мА·ч/г, а необратимая ёмкость снизилась до 13 мА·ч/г. Качественно такие же результаты были получены в электролите, содержащем LiPF_6 в EMI-TFSI с добавками 2 и 5% ВК. Эти показатели красноречиво характеризуют качество SEI, образующейся при восстановлении ВК. Роль ВК в образовании качественной SEI в электролите на основе ионной жидкости была показана также в [57] на примере 1 М LiTFSI в TFSI триметил-н-гексиламмония, в [58] на примере LiTFSI в TFSI N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)аммония и в [59] на примере TFSI 1-гексил-3-метилимидазолия.

Было установлено, что количественно влияние ВК на циклируемость графитовых электродов зависит от температуры [60]. С ростом температуры увеличивается оптимальная концентрация добавки ВК, которая обеспечивает минимальные потери необратимой ёмкости. При температурах 30, 40, 50 и 60°C оптимальная концентрация ВК составляет 0.3, 0.5, 1.3 и 1.5%. Таким образом, часто используемая в экспериментах при комнатной температуре концентрация ВК 2% не всегда оправдана. В частности, в работе [61] была продемонстрирована довольно низкая эффективность добавки ВК в концентрации 2% по отношению к саморазряду при разных температурах.

Интересный аспект влияния добавок ВК на характеристики литий-ионных аккумуляторов рассмотрен в работе [62]. Известно, что при температурах выше 55°C происходит самопроизвольное разрушение литий-марганцевой шпинели, используемой в положительных электродах, с выделением в электролит ионов Mn^{2+} , которые на отрицательном электроде восстанавли-

ваются за счёт расходования интеркалированного в графит лития. Это явление приводит к значительному саморазряду аккумуляторов при повышенных температурах. В [62] показано, что в присутствии в электролите добавки 2% ВК на поверхности графитового отрицательного электрода образуется SEI, совершенно не проницаемая для ионов Mn^{2+} . SEI, образованная в электролите без добавки ВК или с добавкой фторэтиленкарбоната, не препятствует проникновению ионов Mn^{2+} . Результаты работы [62] по влиянию ВК противоречат результатам более раннего исследования [63], но причины этого противоречия остаются невыясненными.

2. РОЛЬ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА В ОБРАЗОВАНИИ SEI НА ДРУГИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Из неуглеродных материалов отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов наиболее популярным является кремний. Кремний обладает наибольшей теоретической удельной ёмкостью по внедрению лития, на порядок превосходящей удельную ёмкость графита. Как и для всех материалов, способных обратимо внедрять значительные количества лития, для кремния характерно огромное увеличение удельного объёма при литировании, что приводит к механическому разрушению и ухудшению электрического контакта между отдельными частицами и контакта с токоотводом. Поэтому кремний в качестве материала отрицательного электрода используется в виде тонких плёнок или в виде наноструктурных композитов. При работе электродов на основе кремния на них также образуется SEI, причём процесс образования SEI на кремнии имеет некоторые особенности по сравнению с процессом образования SEI на графите [64]. В частности, в состав SEI на кремнии всегда входят оксиды кремния. Кроме того, при циклировании кремниевых электродов образование SEI обычно не ограничивается первым или несколькими начальными циклами [65]. Как

правило, в процессе циклирования электродов на основе кремния SEI непрерывно разрушается и образуется [66–69], т. е. проявляется её динамичный характер. Состав SEI на кремнии сильно зависит от условий циклирования [70, 71]. Первое упоминание применения ВК для улучшения работы кремниевого отрицательного электрода относится к 2006 году [72, 73]. В этой работе объектом исследования были плёнки кремния толщиной 150 нм, нанесённые ионно-лучевым осаждением на медную фольгу. В стандартном электролите (LiPF_6 в смеси ЭК с диметилкарбонатом) ёмкость такого электрода на первом, пятидесятом, двухсотом и пятисотом циклах составила 54, 40, 10 и 8 $\text{мкА} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$, тогда как в том же электролите с добавкой 1% ВК ёмкость на тех же циклах составляла 65, 40, 30 и 24 $\text{мкА} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$. SEI, образованные в электролите без добавки ВК, были шероховатыми и содержали отдельные кристаллиты LiF , тогда как в электролите с добавкой ВК получались гладкие SEI без LiF . Сопротивление SEI, образованных в электролите без добавки, увеличивалось за первые 5 циклов от 450 до 1500 $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$, тогда как сопротивление SEI в электролите с добавкой ВК снизилось от 400 до 300 $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$.

В [74] убедительно показано, что присутствие 2% ВК в электролите на основе ЭК приводит к заметному изменению состава и толщины SEI на аморфных кремниевых плёнках толщиной 400 нм на медных подложках. SEI, образованная в электролите без добавок, состоит в основном из Li_2CO_3 и содержит также до нескольких процентов алкилкарбонатов, полиэтиленоксида, оксалата и фторида лития. В присутствии ВК образуется более прочная SEI на основе полимерной плёнки.

Улучшение циклируемости (снижение скорости деградации) аморфных плёнок кремния толщиной 100 и 500 нм на протяжении 500 циклов под влиянием добавки 2% ВК в стандартный этиленкарбонатный электролит было показано также в [75]. Здесь было установлено, что SEI, образован-

ная в электролите с добавкой ВК, не подвергается вышеупомянутому разрушению и залечиванию при циклировании.

В работе [69] также показано, что добавка ВК в электролит на основе ЭК способствует уменьшению толщины SEI на кремнии, повышению её сплошности и повышению модуля упругости (подобно SEI на графите). Аналогичный результат получен в [76]. Количественная оценка влияния добавок ВК на повышение модуля упругости SEI на электродах из кремния проведена в [77] теоретическими расчётами из первых принципов.

В [78] приводятся данные о влиянии добавок ВК на циклируемость электрода из наночастиц кремния в стандартном растворе на основе ЭК с диэтилкарбонатом. Было установлено, что в растворах с добавками 3 и 6% ВК заметно ослабляется растрескивание наночастиц кремния при циклировании, а в SEI обнаруживаются значительные количества карбоната лития, а также малые содержания поливинилкарбоната, алкилкарбонатов лития, LiF и $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$.

Оказалось, что SEI на кремниевых электродах, образованные в присутствии ВК, обладают повышенной термической стабильностью и обеспечивают начало теплового разгона при гораздо более повышенных температурах, чем SEI, полученные в стандартных условиях [79].

Механизм восстановления ВК (и, соответственно, состав продуктов восстановления) на литированном кремнии зависит от степени литирования, что было установлено в [80] расчётами по теории функционала плотности. При относительно небольшой степени литирования (LiSi_2 и LiSi) в результате двухэлектронного восстановления ВК с разрывом С-О связи образуются адсорбированные двухзарядные анионы винилкарбоната. При восстановлении ВК на сильно литированном кремнии $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ по четырёхэлектронному процессу образуются адсорбированные анионы карбоната и анион-радикалы $\bullet\text{OC}_2\text{H}_2\text{O}^{2-}$. Именно эти анион-

радикалы могут далее взаимодействовать с продуктами восстановления ЭК.

Добавки ВК оказывают положительное действие на циклирование электродов не только на основе чистого кремния, но и на основе композитов окисленного кремния. В работе [81] показано, что электроды из композита $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$ в растворе 1 М LiPF_6 в смеси ЭК с диметилкарбонатом при циклировании с током 150 мА/г имели начальную ёмкость более 2500 мА·ч/г, но уже к 10-му циклу она снижалась до 1000 мА·ч/г, к 25-му циклу – до 250 мА·ч/г, а на 50-м цикле была менее 100 мА·ч/г. В таком же растворе с добавкой 2% ВК при токе 150 мА/г ёмкость в течении 60-ти циклов была не менее 1100 мА·ч/г, а при повышении тока до 1 А/г сохранялась на уровне 600 мА·ч/г.

Интересные данные о свойствах SEI на кремнии приведены в работе [82]. Здесь проводили сравнение результатов циклирования электрода из нановолокон кремния в стандартном электролите LP30 (1 М LiPF_6 в смеси ЭК с диметилкарбонатом) и в 1 М LiPF_6 в чистом ВК. Оказалось, что зарядные и разрядные кривые на первых циклах в обоих электролитах практически совпадают, несмотря на принципиальное различие в составе SEI. Однако при циклировании в течение 50 циклов деградация (снижение ёмкости) в электролите на основе ВК была заметно меньше, что авторы связали именно с различием в составе и свойствах SEI.

Неоднократно указывалось на возможность достижения синергетического эффекта при совместном введении ВК с другими добавками. Например, в [83] было показано, что электроды из композита кремния с графитом и разупорядоченным углеродом имеют меньшую необратимую ёмкость (т. е. лучшую циклируемость) и более высокую обратимую ёмкость, если в стандартный электролит 1 М LiPF_6 в смеси ЭК с диметилкарбонатом и этилметилкарбонатом добавлены одновременно ВК и бисоксалатоборат лития, причём этот эффект превышает эффекты от отдельного введения ВК [73]

или бисоксалатобората лития [84]. Синергический эффект при одновременном введении добавок ВК и пропаргилметансульфоната в электролиты на основе ПК и ЭК описан в [85]. SEI в электролите с двумя добавками была тоньше, чем в электролитах с любой одной добавкой.

Выше уже упоминалось, что в электролитах на основе ионных жидкостей без специальных добавок SEI на углеродных электродах вообще не образуется. Это положение справедливо и для электродов на основе кремния. Добавки ВК способствуют образованию SEI и улучшают циклирование кремниевых электродов, но всё-таки уступают в этом отношении добавкам ПК [57, 86], хотя причина этого факта остаётся неясной.

В [87, 88] показано благотворное влияние совместного введения ВК и фторэтиленкарбоната в электролит на циклирование электродов на основе кремния, но вычленивать эффекты от ВК и фторэтиленкарбоната из результатов этих работ нельзя. (Такая же ситуация описана в [89] по отношению к графитовым электродам.)

Исследования по влиянию ВК на характеристики других (кроме кремниевых) отрицательных электродов малочисленны и противоречивы. Так, в работах [90] и [91] было рассмотрено влияние ВК на обратимое внедрение лития в электроды на основе олова. В [90] объектом исследования были тонкие плёнки олова на медной подложке и было обнаружено, что в стандартном этиленкарбонатном электролите без добавок ёмкость электрода в начале циклирования была около 600 мА·ч/г, но к 40-му циклу снизилась до 300 мА·ч/г, а к 60-му циклу была уже ничтожно малой. В том же электролите с добавкой 5% ВК ёмкость на 80-м цикле была около 500 мА·ч/г. Такой значительный положительный эффект добавки ВК был объяснён образованием в этом случае более тонкой и прочной SEI. В работе [91] изучалось циклирование электрода из наночастиц олова и было обнаружено, что в присутствии добавки 10% ВК скорость падения ёмкости при циклировании была даже больше, чем

в электролите без добавок. Был сделан вывод, что в этом случае образовалась толстая SEI с большим содержанием поливинилкарбоната и повышенным сопротивлением.

В [92] убедительно показано, что добавка ВК резко снижает деградацию при циклировании электрода из нановолокон германия. В [93, 94] обнаружен аналогичный эффект по отношению к электродам на основе антимида меди. В [95] такая же добавка использована по умолчанию в электролите для циклирования электродов из сплава TiSnSb.

3. РОЛЬ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА В ОБРАЗОВАНИИ SPI НА ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Наличие пассивных плёнок на поверхности положительных электродов литий-ионных аккумуляторов было доказано экспериментально в 2001 г. [96, 97] и было показано, что их состав зависит, в первую очередь, от состава электролита. В частности, в растворах LiClO₄ в ПК основным компонентом SPI является карбонат лития, тогда как в этиленкарбонатных растворах LiPF₆ в состав SPI входят в основном соединения, содержащие фосфор, кислород и фтор. Эти выводы были подтверждены в последующих публикациях [98–100].

Уже в работе [99] было отмечено, что добавка ВК приводит к некоторому уменьшению импеданса положительных электродов. В [101] был зафиксирован противоположный эффект – рост сопротивления SPI и незначительное увеличение сопротивления переноса заряда на электроде из LiCoO₂ под влиянием добавки ВК в этиленкарбонатный электролит. Рост сопротивления SPI на электроде из LiNi_xCo_{1-x}O₂ под влиянием добавки ВК отмечен также в [102]. В [103] было показано, что SPI в этом случае обогащена поливинилкарбонатом. В то же время в работе [104] было показано, что влияние добавки ВК на сопротивление переноса заряда на электроде из LiCoO₂ зависит от содержания этой добавки в электролите. Минимальное сопротивление пере-

носа заряда было отмечено при содержании ВК 2%. Снижение содержания ВК до 0.5% или его увеличение до 6% приводило к полуторакратному повышению сопротивления переноса заряда. Но в любом случае это сопротивление было меньше, чем в опытах без добавки ВК, что противоречит данным [101].

Известно, что такие материалы положительного электрода, как литированные тройные оксиды никеля, кобальта и алюминия (или никеля, кобальта и марганца) склонны к самопроизвольному разложению с выделением CO₂, причём этот процесс сильно ускоряется при повышении температуры и смещении потенциала в положительную сторону. В [105, 106] было установлено, что в электролитах с добавкой ВК этот процесс сильно замедляется. Известно также, что при повышенных температурах LiFePO₄ подвергается коррозии с выделением ионов Fe²⁺. Интегральное снижение ёмкости при этом не слишком велико, но попадание ионов Fe²⁺ на отрицательный электрод приводит к изменениям SEI на отрицательном (в частности, графитовом) электроде и снижает кулоновскую эффективность этого электрода. В работе [107] было обнаружено, что добавки ВК к электролиту существенно снижают скорость выделения ионов Fe²⁺, что авторы объяснили изменением состава SPI на положительном электроде.

Разложение активного материала положительного электрода и сопряжённое с этим окисление электролита приводит к смещению стационарного (бестокового) потенциала таких электродов в отрицательную сторону (и, соответственно, к снижению потенциала разомкнутой цепи аккумулятора в целом) [108, 109]. В [110] показано, что добавки ВК в электролит тормозят этот процесс, причём эффект от ВК проявляется для электродов на основе LiCoO₂ намного сильнее, чем для электродов на основе Li[Ni_{0.42}Mn_{0.42}Co_{0.16}]O₂. Снижение скорости окисления электролита на положительных электродах под действием добавок ВК описано также в [111, 112].

По отношению к характеристикам положительных электродов был также зафиксирован синергический эффект от использования ВК в комбинации с другими добавками. В частности, в [113–115] показано, что введение в этиленкарбонатный электролит комбинации 1% ВК и 1% этиленсульфата приводит к значительному повышению кулоновской эффективности циклирования электрода на основе $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$. В [116] отмечен синергизм от совместного введения ВК и триметоксибороксина на характеристики электрода на основе LiCoO_2 . В [117] показано преимущество комбинации 1.17% винилкарбоната и 0.41% бисоксалатобората лития для работы электрода на основе литий-марганцевой шпинели $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

Особого внимания заслуживает работа [118], где показано влияние ВК на характеристики положительного электрода в натрий-ионных аккумуляторах. Здесь описана система $\text{FeS}@\text{C}||\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@\text{C}$ с 1М раствором NaCF_3SO_3 в диглиме в качестве электролита. Показано, что введение 5% ВК позволило значительно расширить электрохимическое окно стабильности электролита (с 3.60 до 4.15 В) за счёт повышения перенапряжения на положительном электроде. При первом заряде аккумулятора на поверхности положительного электрода образовывалась SPI в результате одновременного окисления ВК и диглима. Органическая часть этой SPI состояла в основном из пливинилкарбоната. Тот же электролит с добавкой ВК обеспечивал и надёжную работу положительного электрода из $\text{NaFe}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одним из ключевых факторов, определяющих эффективность работы литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов, является наличие пассивных плёнок на поверхности их электродов. Именно свойства этих плёнок определяют саморазряд и кулоновскую эффективность циклирования аккумуляторов. Генезис, структура и свойства таких плёнок остаются предметом многочисленных исследований, причём основные работы связаны с пассивными плёнками (SEI) на отрицательных электродах, хотя в последнее время всё большее внимание уделяется и положительным электродам. Структура и свойства пассивных плёнок в значительной степени зависят от состава электролита, и уже давно установлено, какое огромное влияние на свойства пассивных плёнок оказывают различные добавки в электролит. В литературе описано несколько десятков таких добавок, и среди них особое место занимает винилкарбонат, который вводится в количестве единиц процентов. Восстановление винилкарбоната на отрицательных электродах протекает по весьма сложному механизму, и в результате этого процесса на электроде образуется достаточно тонкая пассивная плёнка, в состав которой входят продукты полимеризации и которая обладает достаточной ионной проводимостью. Довольно подробно исследована роль винилкарбоната в функционировании отрицательных электродов на основе углерода и кремния, а работы по влиянию винилкарбоната на пассивные плёнки на других электродах носят фрагментарный характер.

FINANCING THE WORK

The work was carried out with financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

REFERENCES

1. G.-A. Nazri, G. Pistoia (eds.). *Lithium Batteries. Science and Technology*. Springer, 2009. 708 p.
2. Skundin A. M., Efimov O. N., Yarmolenko O. V. The state-of-the-art and prospects for the

- development of rechargeable lithium batteries. *Russian Chemical Reviews*, 2002, vol. 71, no. 4, pp. 329–346 (in Russian).
3. Peled E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, pp. 2047–2051. <https://doi.org/10.1149/1.2128859>
 4. P. B. Balbuena, Y. Wang (eds.). *Lithium-ion batteries : Solid-Electrolyte Interface*. London, Imperial College Press, 2004. 407 p.
 5. Peled E., Golodnitsky D., Ardel G. Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. L208–L210. <https://doi.org/10.1149/1.1837858>
 6. Agubra V., Fergus J. Lithium Ion Battery Anode Aging Mechanisms. *Materials*, 2013, vol. 6, pp. 1310–1325. <https://doi.org/10.3390/ma6041310>
 7. Verma P., Maire P., Novák P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 6332–6341. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.072>
 8. Aurbach D. Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2000, vol. 89, pp. 206–218.
 9. Yazami R. Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite-lithium electrode. *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 45, pp. 87–97.
 10. Zhang S. S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2006, vol. 162, pp. 1379–1394. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.074>
 11. Zhang S., Ding M. S., Xu K., Allen J., Jow T. R. Understanding Solid Electrolyte Interface Film Formation on Graphite Electrodes. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, vol. 4, pp. A206–A208. <https://doi.org/10.1149/1.1414946>
 12. Edström K., Herstedt M., Abraham D. P. A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2006, vol. 153, pp. 380–384. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.062>
 13. Yoshida T., Takahashi M., Morikawa S., Ihara C., Katsukawa H., Shiratsuchi T., Yamaki J. Degradation Mechanism and Life Prediction of Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, pp. A576–A582. <https://doi.org/10.1149/1.2162467>
 14. Allia D. R., Kötz R., Novák P., Siegenthaler H. Electrochemical SPM investigation of the solid electrolyte interphase film formed on HOPG electrodes. *Electrochem. Commun.*, 2000, vol. 2, pp. 436–440. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(00\)00056-4](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(00)00056-4)
 15. Zhang Z., Smith K., Jervis R., Shearing P. R., Miller T. S., Brett D. J. L. Operando Electrochemical Atomic Force Microscopy of Solid-Electrolyte Interphase Formation on Graphite Anodes: The Evolution of SEI Morphology and Mechanical Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, vol. 12, pp. 35132–35141. <https://doi.org/10.1021/acscami.0c11190>
 16. Yazami R., Reynier Y. F. Mechanism of self-discharge in graphite-lithium anode. *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, pp. 1217–1223.
 17. Broussely M., Herreyre S., Biensan P., Kasztejna P., Nechev K., Staniewicz R. J. Aging mechanism in Li-ion cells and calendar life predictions. *J. Power Sources*, 2001, vol. 97–98, pp. 13–21.
 18. Agubra V. A., Fergus J. W. The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode. *J. Power Sources*, 2014, vol. 268, pp. 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.024>
 19. Haregewoin A. M., Wotango A. S., Hwang B.-J. Electrolyte additives for lithium-ion battery electrodes: Progress and perspectives. *Energy Environ. Sci.*, 2016, vol. 9, pp. 1955–1988. <https://doi.org/10.1039/c6ee00123h>
 20. Qian Y., Hu S., Zou X., Deng Z., Xu Y., Cao Z., Kang Y., Deng Y., Shi Q., Xu K., Deng Y. How electrolyte additives work in Li-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2019, vol. 20, pp. 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.015>
 21. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, p. 4303–4417. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>
 22. Xu K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, pp. 11503–11618. <https://doi.org/10.1021/cr500003w>
 23. Ota H., Sakata Y., Otake Y., Shima K., Ue M., Yamaki J. Structural and Functional Analysis of Surface Film on Li Anode in Vinylene Carbonate-Containing Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, pp. A1778–A1788. <https://doi.org/10.1149/1.1798411>
 24. Ota H., Shima K., Ue M., Yamaki J. Effect of vinylene carbonate as additive to electrolyte for lithium metal anode. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.09.010>
 25. Mogi R., Inaba M., Jeong S.-K., Iriyama Y., Abe T., Ogumi Z. Effects of Some Organic Additives on Lithium Deposition in Propylene Carbonate. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, pp. A1578–A1583. <https://doi.org/10.1149/1.1516770>
 26. Simon B., Boeue J.-P. *Rechargeable Lithium Electrochemical Cell*. US Patent no. 5626981 (1997).
 27. Matsuoka O., Hiwara A., Omi T., Toriida M., Hayashi T., Tanaka C., Saito Y., Ishida T., Tan H., Ono S. S., Yamamoto S. Ultra-thin passivating film induced by vinylene carbonate on highly oriented pyrolytic graphite negative electrode in lithium-ion cell. *J. Power Sources*, 2002, vol. 108, pp. 128–138.
 28. Aurbach D., Gamolsky K., Markovsky B., Gofer Y., Schmidt M., Heider U. On the use of vinylene

carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, pp. 1423–1439.

29. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery. *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, pp. 1636–1640. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.137>

30. Aurbach D., Gnanaraj J. S., Geissler W., Schmidt M. Vinylene Carbonate and Li Salicylatoborate as Additives in $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ Solutions for Rechargeable Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, pp. A23–A30. <https://doi.org/10.1149/1.1631820>

31. Contestabile M., Morselli M., Paraventi R., Neat R. J. A comparative study on the effect of electrolyte/additives on the performance of ICP383562 Li-ion polymer (soft-pack) cells. *J. Power Sources*, 2003, vol. 119–121, pp. 943–947. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00292-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00292-1)

32. Ota H., Sakata Y., Inoue A., Yamaguchi S. Analysis of Vinylene Carbonate Derived SEI Layers on Graphite Anode. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, pp. A1659–A1669. <https://doi.org/10.1149/1.1785795>

33. Shim E.-G., Nam T.-H., Kim J.-G., Kim H.-S., Moon S.-I. Effects of functional electrolyte additives for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2007, vol. 172, pp. 901–907. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.089>

34. Oesten R., Heider U., Schmidt M. Advanced electrolytes. *Solid State Ionics*, 2002, vol. 148, pp. 391–397. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00078-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00078-4)

35. Barker J., Gao F. *Carbonaceous Electrode and Compatible Electrolyte Solvent*. US Patent no. 5712059 (1998).

36. Naruse Y., Fudjita S., Omaru A. *Non-aqueous Liquid Electrolyte Secondary Cell*. US Patent no. 5714281 (1998).

37. Zhang X., Kostecki R., Richardson T. J., Pugh J. K., Ross Jr. P. N. Electrochemical and Infrared Studies of the Reduction of Organic Carbonates. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, pp. A1341–A1345. <https://doi.org/10.1149/1.1415547>

38. Peled E., Golodnitsky D., Menachem C., Bar-Tow D. An Advanced Tool for the Selection of Electrolyte Components for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, pp. 3482–3486. <https://doi.org/10.1149/1.1838831>

39. El Ouatani L., Dedryvère R., Siret C., Biensan P., Reynaud S., Iratçabal P., Gonbeau D. The Effect of Vinylene Carbonate Additive on Surface Film Formation on Both Electrodes in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, pp. A103–A113. <https://doi.org/10.1149/1.3029674>

40. Ahn S., Fukushima M., Nara H., Momma T., Sugimoto W., Osaka T. Effect of fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate additives on full-cell optimization of Li-ion capacitors. *Electrochem. Commun.*, 2021, vol. 122, article no. 106905. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106905>

41. Michan A. L., Parimalam B. S., Leskes M., Kerber R. N., Yoon T., Grey C. P., Lucht B. L. Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate Reduction: Understanding Lithium-Ion Battery Electrolyte Additives and Solid Electrolyte Interphase Formation. *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, pp. 8149–8159. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02282>

42. Nie M., Chalasani D., Abraham D. P., Chen Y., Bose A., Lucht B. L. Lithium ion battery graphite solid electrolyte interphase revealed by microscopy and spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, pp. 1257–1267. <https://doi.org/10.1021/jp3118055>

43. Kitz P. G., Lacey M. J., Novák P., Berg E. J. Operando investigation of the solid electrolyte interphase mechanical and transport properties formed from vinylene carbonate and fluoroethylene carbonate. *J. Power Sources*, 2020, vol. 477, article no. 228567. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228567>

44. Nie M., Demeaux J., Young B. T., Heskett D. R., Chen Y., Bose A., Woicik J. C., Lucht B. L. Effect of Vinylene Carbonate and Fluoroethylene Carbonate on SEI Formation on Graphitic Anodes in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, pp. A7008–A7014. <https://doi.org/10.1149/2.0021513jes>

45. Lee S.-H., You H.-G., Han K.-S., Kim J., Jung I.-H., Song J.-H. A new approach to surface properties of solid electrolyte interphase on a graphite negative electrode. *J. Power Sources*, 2014, vol. 247, pp. 307–313. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.105>

46. Sasaki T., Abe T., Iriyama Y., Inaba M., Ogumi Z. Suppression of an Alkyl Dicarboxate Formation in Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, pp. A2046–A2050. <https://doi.org/10.1149/1.2034517>

47. Sasaki T., Jeong S.-K., Abe T., Iriyama Y., Inaba M., Ogumi Z. Effect of an Alkyl Dicarboxate on Li-Ion Cell Performance. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, pp. A1963–A1968. <https://doi.org/10.1149/1.2008987>

48. Wang Y., Nakamura S., Tasaki K., Balbuena P. B. Theoretical Studies To Understand Surface Chemistry on Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries: How Does Vinylene Carbonate Play Its Role as an Electrolyte Additive? *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, vol. 124, pp. 4408–4421. <https://doi.org/10.1021/ja017073i>

49. Ushirogata K., Sodeyama K., Okuno Y., Tateyama Y. Additive Effect on Reductive Decomposition and Binding of Carbonate-Based Solvent toward Solid Electrolyte Interphase Formation in Lithium-Ion Battery. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, pp. 11967–11974. <https://doi.org/10.1021/ja405079s>

50. Jeong S.-K., Inaba M., Mogi R., Iriyama Y., Abe T., Ogumi Z. Surface Film Formation on a Graphite Negative Electrode in Lithium-Ion Batteries: Atomic

- Force Microscopy Study on the Effects of Film-Forming Additives in Propylene Carbonate Solutions. *Langmuir*, 2001, vol. 17, pp. 8281–8286. <https://doi.org/10.1021/la015553h>
51. Wang Y., Balbuena P. B. Theoretical Insights into the Reductive Decompositions of Propylene Carbonate and Vinylene Carbonate: Density Functional Theory Studies. *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, pp. 4486–4495. <https://doi.org/10.1021/ja017073i>
52. Buqa H., Würsig A., Vetter J., Spahr M. E., Krumeich F., Novák P. SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2006, vol. 153, pp. 385–390. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.0363>
53. Chang C.-C., Hsu S.-H., Jung Y.-F., Yang C.-H. Vinylene carbonate and vinylene trithiocarbonate as electrolyte additives for lithium-ion battery. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 9605–9611. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.058>
54. Sato K., Zhao L., Okada S., Yamaki J. LiPF₆ / methyl difluoroacetate electrolyte with vinylene carbonate additive for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 5617–5622. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.068>
55. Holzapfel M., Jost C., Novák P. Stable cycling of graphite in an ionic liquid based electrolyte. *Chem. Commun.*, 2004, iss. 18, pp. 2098–2099. <https://doi.org/10.1039/B407526A>
56. Holzapfel M., Jost C., Prodi-Schwab A., Krumeich F., Würsig A., Buqa H., Novák P. Stabilisation of lithiated graphite in an electrolyte based on ionic liquids: An electrochemical and scanning electron microscopy study. *Carbon*, 2005, vol. 43, pp. 1488–1498. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.01.030>
57. Zheng H., Jiang K., Abe T., Ogumi Z. Electrochemical intercalation of lithium into a natural graphite anode in quaternary ammonium-based ionic liquid electrolytes. *Carbon*, 2006, vol. 44, pp. 203–210. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.038>
58. Sato T., Maruo T., Marukane S., Takagi K. Ionic liquids containing carbonate solvent as electrolytes for lithium-ion cells. *J. Power Sources*, 2004, vol. 138, pp. 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.06.027>
59. Srouf H., Rouault H., Santini C. Imidazolium Based Ionic Liquid Electrolytes for Li-Ion Secondary Batteries Based on Graphite and LiFePO₄. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, pp. A66–A69. <https://doi.org/10.1149/2.025301jes>
60. Xiong D., Burns J. C., Smith A. J., Sinha N., Dahn J. R. A High Precision Study of the Effect of Vinylene Carbonate (VC) Additive in Li / Graphite Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, pp. A1431–A1435. <https://doi.org/10.1149/2.100112jes>
61. 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. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, pp. A709–A714. <https://doi.org/10.1149/2.008306jes>
62. Cho I. H., Kim S.-S., Shin S. C., Choi N.-S. Effect of SEI on Capacity Losses of Spinel Lithium Manganese Oxide/Graphite Batteries Stored at 60°C. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2010, vol. 13, pp. A168–A172. <https://doi.org/10.1149/1.3481711>
63. Komaba S., Itabashi T., Ohtsuka T., Groult H., Kumagai N., Kaplan B., Yashiro H. Impact of 2-Vinylpyridine as Electrolyte Additive on Surface and Electrochemistry of Graphite for C / LiMn₂O₄ Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, pp. A937–A946. <https://doi.org/10.1149/1.1885385>
64. Shin J., Kim T.-H., Lee Y., Cho E. Key functional groups defining the formation of Si anode solid-electrolyte interphase towards high energy density Li-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2020, vol. 25, pp. 764–781. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.09.009>
65. Nie M., Abraham D. P., Chen Y., Bose A., Lucht B. L. Silicon Solid Electrolyte Interphase (SEI) of Lithium Ion Battery Characterized by Microscopy and Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, pp. 13403–13412. <https://doi.org/10.1021/jp404155y>
66. Philippe B., Dedryve M., Rensmo H., Gonbeau D., Edström K. Role of the LiPF₆ Salt for the Long-Term Stability of Silicon Electrodes in Li-Ion Batteries – A Photoelectron Spectroscopy Study. *Chem. Mater.*, 2013, vol. 25, pp. 394–404. <https://doi.org/10.1021/cm303399v>
67. Kulova T. L., Emetz V. V., Skundin A. M. Dynamic character of processes at storage of silicon-composite-based electrodes. *Electrochemical Energetics*, 2016, vol. 16, no. 1, pp. 3–9 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2016-1-3-9> <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2016-1-3-9>
68. Emetz V. V., Kulova T. L., Skundin A. M. Dynamic Behavior of Silicon-Based Electrodes at Open Circuit Conditions. *Intern. J. Electrochem. Sci.*, 2017, vol. 12, pp. 2754–2762. <https://doi.org/10.20964/2017.04.25>
69. Zheng J., Zheng H., Wang R., Ben L., Lu W., Chen L., Chen L., Li H. 3D visualization of inhomogeneous multi-layered structure and Young's modulus of the solid electrolyte interphase (SEI) on silicon anodes for lithium-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, pp. 13229–13238. <https://doi.org/10.1039/c4cp01968g>
70. Schroder K. W., Celio H., Webb L. J., Stevenson K. J. Examining Solid Electrolyte Interphase Formation on Crystalline Silicon Electrodes: Influence of Electrochemical Preparation and Ambient Exposure Conditions. *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, pp. 19737–19747. <https://doi.org/10.1021/jp307372m>
71. Yoon T., Chapman N., Seo D. M., Lucht B. L. Lithium Salt Effects on Silicon Electrode Performance and Solid Electrolyte Interphase (SEI) Structure, Role of Solution Structure on SEI Formation. *J. Electrochem.*

Soc., 2017, vol. 164, pp. A2082–A2088. <https://doi.org/10.1149/2.1421709jes>

72. Chen L., Wang K., Xie X., Xie J. Enhancing Electrochemical Performance of Silicon Film Anode by Vinylene Carbonate Electrolyte Additive. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, vol. 9, pp. A512–A515. <https://doi.org/10.1149/1.2338771>

73. Chen L., Wang K., Xie X., Xie J. Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, pp. 538–543. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.149>

74. Martin L., Martinez H., Ulldemolins M., Pecquenard B., Le Cras F. Evolution of the Si electrode / electrolyte interface in lithium batteries characterized by XPS and AFM techniques: The influence of vinylene carbonate additive. *Solid State Ionics*, 2012, vol. 215, pp. 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.03.042>

75. Ulldemolins M., Le Cras F., Pecquenard B., Phan V. P., Martin L., Martinez H. Investigation on the part played by the solid electrolyte interphase on the electrochemical performances of the silicon electrode for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2012, vol. 206, pp. 245–252. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.095>

76. Dalavi S., Guduru P., Lucht B. L. Performance Enhancing Electrolyte Additives for Lithium Ion Batteries with Silicon Anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, pp. A642–A646. <https://doi.org/10.1149/2.076205jes>

77. Kamikawa Y., Amezawa K., Terada K. First-Principles Study on the Mechanical Properties of Polymers Formed by the Electrochemical Reduction of Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate. *J. Phys. Chem. C*, 2020, vol. 124, pp. 19937–19944. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04878>

78. Nguyen C. C., Lucht B. L. Comparative Study of Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate for Silicon Anodes in Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, pp. A1933–A1938. <https://doi.org/10.1149/2.0731412jes>

79. Profatilova I. A., Stock C., Schmitz A., Passerini S., Winter M. Enhanced thermal stability of a lithiated nano-silicon electrode by fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate. *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, pp. 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.066>

80. Martínez de la Hoz J. M., Balbuena P. B. Reduction mechanisms of additives on Si anodes of Li-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, pp. 17091–17098. <https://doi.org/10.1039/c4cp01948b>

81. Hu Y.-S., Demir-Cakan R., Titirici M.-M., Müller J.-O., Schlögl R., Antonietti M., Maier J. Superior Storage Performance of a Si@SiO_x/C Nanocomposite as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, vol. 47, pp. 1645–1649. <https://doi.org/10.1002/anie.200704287>

82. Jin Y., Kneusels N. H., Marbella L. E. Castillo-Martínez E., Magusin P. C. M. M., Weatherup R. S., Jónsson E., Liu T., Paul S., Grey C. P. Understanding Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate Based Electrolytes for Si Anodes in Lithium Ion Batteries with NMR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, vol. 140, pp. 9854–9867. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03408>

83. Li M.-Q., Qu M.-Z., He X.-Y., Yu Z.-L. Electrochemical Performance of Si / Graphite / Carbon Composite Electrode in Mixed Electrolytes Containing LiBOB and LiPF₆. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, pp. A294–A298. <https://doi.org/10.1149/1.3076196>

84. Choi N.-S., Yew K. H., Kim H., Kim S.-S., Choi W.-U. Surface layer formed on silicon thin-film electrode in lithium bis(oxalato) borate-based electrolyte. *J. Power Sources*, 2007, vol. 172, pp. 404–409. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.058>

85. Abe K., Miyoshi K., Hattori T., Ushigoe Y., Yoshitake H. Functional electrolytes: Synergetic effect of electrolyte additives for lithium-ion battery. *J. Power Sources*, 2008, vol. 184, pp. 449–455. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.037>

86. Choi N.-S., Lee Y., Kim S.-S., Shin S.-C., Kang Y.-M. Improving the electrochemical properties of graphite / LiCoO₂ cells in ionic liquid-containing electrolytes. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 2368–2371. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.063>

87. Mazouzi D., Delpuech N., Oumellal Y., Gauthier M., Cerbelaud M., Gaubicher J., Dupré N., Moreau P., Guyomard D., Roué L., Lestriez B. New insights into the silicon-based electrode's irreversibility along cycle life through simple gravimetric method. *J. Power Sources*, 2012, vol. 220, pp. 180–184. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.007>

88. Lindgren F., Xu C., Niedzicki L., Marcinek M., Gustafsson T., Björefors F., Edström K., Younesi R. SEI Formation and Interfacial Stability of a Si Electrode in a LiTDI-Salt Based Electrolyte with FEC and VC Additives for Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, pp. 15758–15766. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02650>

89. Gmitter A. J., Plitz I., Amatucci G. G. High Concentration Dinitrile, 3-Alkoxypropionitrile, and Linear Carbonate Electrolytes Enabled by Vinylene and Monofluoroethylene Carbonate Additives. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, pp. A370–A379. <https://doi.org/10.1149/2.016204jes>

90. Park S., Ryu J. H., Oh S. M. Passivating Ability of Surface Film Derived from Vinylene Carbonate on Tin Negative Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, pp. A498–A503. <https://doi.org/10.1149/1.3561424>

91. Seo D. M., Nguyen C. C., Young B. T., Heskett D. R., Woicik J. C., Lucht B. L. Characterizing Solid Electrolyte Interphase on Sn Anode in Lithium Ion Battery. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, pp. A7091–A7095. <https://doi.org/10.1149/2.0121513jes>

92. Kennedy T., Mullane E., Geaney H., Osiak M., O'Dwyer C., Ryan K. M. High-Performance Germanium Nanowire-Based Lithium-Ion Battery Anodes Extending over 1000 Cycles Through in Situ Formation of a Continuous Porous Network. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, pp. 716–723. <https://doi.org/10.1021/nl403979s>
93. Jackson E. D., Prieto A. L. Copper Antimonide Nanowire Array Lithium Ion Anodes Stabilized by Electrolyte Additives. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, pp. 30379–30386. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08033>
94. Kraynak L. A., Schneider J. D., Prieto A. L. Exploring the Role of Vinylene Carbonate in the Passivation and Capacity Retention of Cu_2Sb Thin Film Anodes. *J. Phys. Chem. C*, 2020, vol. 124, pp. 26083–26093. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04064>
95. Zhang W., Ghamouss F., Darwiche A., Monconduit L., Lemordant D., Dedryvère R., Martinez H. Surface film formation on TiSnSb electrodes: Impact of electrolyte additives. *J. Power Sources*, 2014, vol. 268, pp. 645–657. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.041>
96. Ostrovskii D., Ronci F., Scrosati B. B., Jacobsson P. A FTIR and Raman study of spontaneous reactions occurring at the $\text{LiNi}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$ electrode/non-aqueous electrolyte interface. *J. Power Sources*, 2001, vol. 94, pp. 183–188.
97. Wang Y., Guo X., Greenbaum S., Liu J., Amine K. Solid Electrolyte Interphase Formation on Lithium-Ion Electrodes. A ^7Li Nuclear Magnetic Resonance Study. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, vol. 4, pp. A68–A70. <https://doi.org/10.1149/1.1368716>
98. Balasubramanian M., Lee H. S., Sun X., Yang X. Q., Moodenbaugh A. R., McBreen J., Fischer D. A., Fu Z. Formation of SEI on Cycled Lithium-Ion Battery Cathodes Soft X-Ray Absorption Study. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, vol. 5, pp. A22–A25. <https://doi.org/10.1149/1.1423802>
99. Aurbach D., Markovsky B., Rodkin A., Levi E., Cohen Y. S., Kim H.-J., Schmidt M. On the capacity fading of LiCoO_2 intercalation electrodes: The effect of cycling, storage, temperature, and surface film forming additives. *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, pp. 4291–4306.
100. Edström K., Gustafsson T., Thomas J. O. The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 50, pp. 397–403. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.03.049>
101. Itagaki M., Kobari N., Yotsuda S., Watanabe K., Kinoshita S., Ue M. LiCoO_2 electrode / electrolyte interface of Li-ion rechargeable batteries investigated by in situ electrochemical impedance spectroscopy. *J. Power Sources*, 2005, vol. 148, pp. 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.007>
102. Smart M. C., Lucht B. L., Ratnakumar B. V. Electrochemical Characteristics of MCMB and $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ Electrodes in Electrolytes with Stabilizing Additives. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, pp. A557–A568. <https://doi.org/10.1149/1.2928611>
103. Li W., Xiao A., Lucht B. L., Smart M. C., Ratnakumar B. V. Surface Analysis of Electrodes from Cells Containing Electrolytes with Stabilizing Additives Exposed to High Temperature. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, pp. A648–A657. <https://doi.org/10.1149/1.2949507>
104. Petibon R., Henry E. C., Burns J. C., Sinha N. N., Dahn J. R. Comparative Study of Vinyl Ethylene Carbonate (VEC) and Vinylene Carbonate (VC) in LiCoO_2 /Graphite Pouch Cells Using High Precision Coulometry and Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements on Symmetric Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, pp. A66–A74. <https://doi.org/10.1149/2.030401jes>
105. Vetter J., Holzapfel M., Wuersig A., Scheifele W., Ufheil J., Novák P. In situ study on CO_2 evolution at lithium-ion battery cathodes. *J. Power Sources*, 2006, vol. 159, pp. 277–281. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.087>
106. Holzapfel M., Würsig A., Scheifele W., Vetter J., Novák P. Oxygen, hydrogen, ethylene and CO_2 development in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, pp. 1156–1160. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.182>
107. Wu H.-C., Su C.-Y., Shieh D.-T., Yang M.-H., Wu N.-L. Enhanced High-Temperature Cycle Life of LiFePO_4 -Based Li-Ion Batteries by Vinylene Carbonate as Electrolyte Additive. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, vol. 9, pp. A537–A541. <https://doi.org/10.1149/1.2351954>
108. Sinha N. N., Smith A. J., Burns J. C., Jain G., Eberman K. W., Scott E., Gardner J. P., Dahn J. R. The Use of Elevated Temperature Storage Experiments to Learn about Parasitic Reactions in Wound LiCoO_2 / Graphite Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, pp. A1194–A1201. <https://doi.org/10.1149/2.007111jes>
109. Smith A. J., Burns J. C., Xiong D., Dahn J. R. Interpreting High Precision Coulometry Results on Li-ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, pp. A1136–A1142. <https://doi.org/10.1149/1.3625232>
110. Burns J. C., Sinha N. N., Coyle D. J., Jain G., VanElzen C. M., Lamanna W. M., Xiao A., Scott E., Gardner J. P., Dahn J. R. The Impact of Varying the Concentration of Vinylene Carbonate Electrolyte Additive in Wound Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, pp. A85–A90. <https://doi.org/10.1149/2.028202jes>
111. Burns J. C., Jain G., Smith A. J., Eberman K. W., Scott E., Gardner J. P., Dahn J. R. Evaluation of Effects of Additives in Wound Li-Ion Cells Through High Precision Coulometry. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, pp. A255–A261. <https://doi.org/10.1149/1.3531997>
112. Burns J. C., Sinha N. N., Jain G., Ye H., VanElzen C. M., Lamanna W. M., Xiao A., Scott E., Choi J., Dahn J. R. Impedance Reducing Additives and Their Effect on Cell Performance: II. $\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_3\text{O}_6$.

J. Electrochem. Soc., 2012, vol. 159, pp. A1105–A1113. <https://doi.org/10.1149/2.078207jes>

113. Ma X., Harlow J. E., Li J., Ma L., Hall D. S., Buteau S., Genovese M., Cormier M., Dahn J. R. Hindering Rollover Failure of Li[Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}]O₂/Graphite Pouch Cells during Long-Term Cycling. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, pp. A711–A724. <https://doi.org/10.1149/2.0801904jes>

114. Harlow J. E., Ma X., Li J., Logan E., Liu Y., Zhang N., Ma L., Glazier S. L., Cormier M. M. E., Genovese M., Buteau S., Cameron A., Stark J. E., Dahn J. R. A Wide Range of Testing Results on an Excellent Lithium-Ion Cell Chemistry to be used as Benchmarks for New Battery Technologies. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, pp. A3031–A3044. <https://doi.org/10.1149/2.0981913jes>

115. Taskovic T., Thompson L. M., Eldesoky A., Lumsden M. D., Dahn J. R. Optimizing Electrolyte Additive Loadings in NMC532/Graphite Cells: Vinylene Carbonate and Ethylene Sulfate.

J. Electrochem. Soc., 2021, vol. 168, no. 1, article no. 010514. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd833>

116. Petibon R., Aiken C. P., Sinha N. N., Burns J. C., Ye H., VanElzen C. M., Jain G., Trussler S., Dahn J. R. Study of Electrolyte Additives Using Electrochemical Impedance Spectroscopy on Symmetric Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, pp. A117–A124. <https://doi.org/10.1149/2.005302jes>

117. Duong M. V., Tran M. V., Garg A., Nguyen H. V., Huynh T. T. K., Le M. L. P. Machine learning approach in exploring the electrolyte additives effect on cycling performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode and graphite anode-based lithium-ion cell. *Int. J. Energy Res.*, 2021, vol. 45, pp. 4133–4144. <https://doi.org/10.1002/er.6074>

118. Shi J., Ding L., Wan Y., Mi L., Chen L., Yang D., Hu Y., Chen W. Achieving long-cycling sodium-ion full cells in ether-based electrolyte with vinylene carbonate additive. *J. Energy Chem.*, 2021, vol. 57, pp. 650–655. <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2020.10.047>

Поступила в редакцию 14.04.2021 / После рецензирования 20.05.2021 / Принята 07.08.2021
Received 14.04.2021 / Revised 20.05.2021 / Accepted: 07.08.2021