

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 3. С. 124–135

*Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 3, pp. 124–135

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-124-135>, EDN: OJXNAW

Научная статья

УДК 541.136

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА НА СВОЙСТВА ЛИТИЙ-ЖЕЛЕЗО-ФОСФАТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДОМ ЭЛЕКТРОДАМИ

Е. А. Чудинов<sup>✉</sup>, Ю. А. Грошкова, Д. С. Ермаков, А. С. Огарев

*Общество с ограниченной ответственностью «РЭНЕРА»*

*Россия, 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 49*

**Чудинов Евгений Алексеевич**, доктор технических наук, директор направления химических источников тока, [EvAChudinov@rosatom.ru](mailto:EvAChudinov@rosatom.ru), <https://orcid.org/0009-0001-5113-7221>

**Грошкова Юлия Александровна**, старший научный сотрудник, [YAGroshkova@rosatom.ru](mailto:YAGroshkova@rosatom.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9172-1350>

**Ермаков Дмитрий Сергеевич**, главный эксперт, [DmSErmakov@rosatom.ru](mailto:DmSErmakov@rosatom.ru), <https://orcid.org/0009-0007-9240-975X>

**Огарев Антон Сергеевич**, начальник управления, [AnSOgarev@rosatom.ru](mailto:AnSOgarev@rosatom.ru), <https://orcid.org/0009-0003-4004-6628>

**Аннотация.** Показано, что качество электролита литий-железо-фосфатного аккумулятора оказывает существенное влияние на его ресурс и работоспособность. Продemonстрировано, что электролиты марок ТС-EDM01 и DGZH018 могут быть использованы в производстве литий-железо-фосфатного аккумулятора. Установлено, что применение углерода при модификации поверхности  $\text{LiFePO}_4$  и при изготовлении электродов повышает стабильность, ресурс и удельные характеристики аккумуляторов.

**Ключевые слова:** электролит, углерод, литий-железо-фосфатный аккумулятор

**Благодарности.** За помощь в работе и предоставление данных анализа качества электролитов авто-ры выражают благодарность В. С. Колосницыну, заведующему отделом электрохимической энергетики Уфимского Института химии УФИЦ РАН, доктору химических наук, профессору.

**Для цитирования:** Чудинов Е. А., Грошкова Ю. А., Ермаков Д. С., Огарев А. С. Исследование влияния электролита на свойства литий-железо-фосфатных аккумуляторов с модифицированными углеродом электродами // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 3. С. 124–135. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-124-135>, EDN: OJXNAW

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

Article

## Study of the influence of electrolyte on the properties of lithium iron phosphate batteries with carbon-modified electrodes

E. A. Chudinov<sup>✉</sup>, Yu. A. Groshkova, D. S. Ermakov, A. S. Ogarev

*Limited Liability Company “RENERA”*

*49 Kashirskoe shosse, Moscow 115409, Russia*

**Evgeniy A. Chudinov**, [EvAChudinov@rosatom.ru](mailto:EvAChudinov@rosatom.ru), <https://orcid.org/0009-0001-5113-7221>

**Yulia A. Groshkova**, [YAGroshkova@rosatom.ru](mailto:YAGroshkova@rosatom.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9172-1350>

**Dmitry S. Ermakov**, [DmSErmakov@rosatom.ru](mailto:DmSErmakov@rosatom.ru), <https://orcid.org/0009-0007-9240-975X>

**Anton S. Ogarev**, [AnSOgarev@rosatom.ru](mailto:AnSOgarev@rosatom.ru), <https://orcid.org/0009-0003-4004-6628>

**Abstract.** It was studied that the quality of the electrolyte of lithium-iron-phosphate batteries has a significant effect on their service life and operational characteristics. It was shown that TS-EDM01 and DGZh018 electrolytes can be used in the production of lithium iron phosphate batteries. It was found that the use of carbon in modifying the surface of  $\text{LiFePO}_4$  and electrode manufacturing increases the stability, service life and specific characteristics of batteries.

**Keywords:** electrolyte, carbon, lithium iron phosphate battery

**Acknowledgments.** The authors express their gratitude to the chief researcher, head of the department of electrochemical energy of Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Center of the Russian

Academy of Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Professor Vladimir S. Kolosnitsyn for assistance in the work and provision of the data on the analysis of the quality of electrolytes.

**For citation:** Chudinov E. A., Groshkova Yu. A., Ermakov D. S., Ogarev A. S. Study of the influence of electrolyte on the properties of lithium iron phosphate batteries with carbon-modified electrodes. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 3, pp. 124–135 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-3-124-135>, EDN: OJXNAW

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

## ВВЕДЕНИЕ

Принцип работы литий-ионного аккумулятора, основанный на механизме «кресло-качалка», обуславливает необходимость применения материалов, включая электролиты, с низким содержанием влаги и HF, поэтому все исследования и технологические операции проводят в условиях низкой влажности воздуха [1]. При этом существенное влияние на качество электролита оказывают время и условия его хранения.

Кислотность, содержание влаги и функциональных добавок в электролите оказывают существенное влияние на кулоновскую эффективность заряда/разряда, длительность хранения после изготовления аккумулятора и его ресурс.

Химические процессы, протекающие в электролите на основе  $\text{LiPF}_6$ , накладывают определенные ограничения на условия его производства, хранения и методики контроля качества [2, 3].

Согласно работам [4–8], гексафторфосфат лития в присутствии влаги гидролизуется с образованием таких продуктов, как HF,  $\text{LiF}$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{POF}_3$ ,  $\text{HPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Протекание химических и электрохимических реакций в электролите и на поверхности электродов с участием  $\text{LiPF}_6$  [4–11], а также структура поверхности частиц  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) в составе положительного электрода оказывают существенное влияние на характеристики литий-железо-фосфатного аккумулятора.

С целью повышения удельной емкости и проводимости  $\text{LiFePO}_4$  применяют несколько стратегий [12]:

- получение требуемого распределения наночастиц материала по размерам с за-

данной морфологией, которые достигаются путем управления условиями синтеза;

- создание на поверхности частиц LFP наноструктурных углеродных электропроводящих покрытий;
- допирование структуры частиц с целью повышения электронной и ионной проводимости;
- внесение добавок ( $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_2\text{O/Co}$ ,  $\text{Li}_2\text{S/Co}$ ) для компенсации необратимых потерь лития.

Как правило, в качестве проводящих добавок в электроды могут использоваться любые проводящие материалы (включая металлические волокна, металлические порошки, порошки графита, углеродные наноматериалы). В работе [13] было показано, что для разных катодных материалов требуется разное содержание токопроводящей добавки – от 2 до 10 мас. %.

Применение композитов из углеродных нанотрубок и частиц «твердого» углерода повышает емкость и ресурс катодного материала [13, 14].

Технологические аспекты изготовления литий-ионных аккумуляторов, включая литий-железо-фосфатные, описаны в работах [14, 15].

Российскими учеными уделяется существенное внимание исследованиям и разработкам в области создания литий-ионных аккумуляторов [16], включая исследования влияния электролита, которые направлены на повышение удельной энергии аккумулятора, его ресурса, срока службы и безопасности [17–18].

Целью данной работы являлось определение оптимального состава электролита, а также определение влияния времени хра-

нения электролита на характеристики литий-железо-фосфатных аккумуляторов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основного объекта исследования был выбран электролит марки TC-EDM01, поставленный пятью разными партиями компанией Dian Shi Industries Ltd (Китай), состава  $1.2 \text{ M LiPF}_6 \text{ DMC} : \text{EMC} : \text{EC} : \text{PA} : \text{VC}$  (20:20:30:27:3). В качестве эталонных использовались электролиты производства крупнейших компаний мира, прошедших валидацию и верификацию на серийном производстве литий-ионных аккумуляторов группы компаний «РЭНЕРА» следующих марок: DGZH017, DGZH018, DGZH019, EK-1008 SL23-1600 (JH-SA-3241) (BTR New Material Group Co, Китай).

В данной работе при изготовлении литий-железо-фосфатных аккумуляторов применялись следующие материалы: катодный порошок  $\text{LiFePO}_4$  марки S19, медная фольга толщиной 9 мкм, токовывод из никелированной меди толщиной 100 мкм, токопроводящие добавки EQ-Lib-Super C45 и EQ-Lib-AB, C-45, C-65, Super P, сепаратор Celgard 2500 (Gelon, Китай); одностенные углеродные нанотрубки ОУНТ SKU (ОкСиАл, Россия); природный и синтетический графиты, а также искусственный марки S-360, ламинированная алюминиевая фольга, связующие ПВДФ марки HSV900, CMC и SBR производства Kynar, Chongqing Lihong Fine Chemicals Co и Gelon соответственно.

В работе были применены следующие методы анализа: ИК-спектроскопия, потенциометрическое титрование, пикнометрия, кулонометрическое титрование по методу Фишера, кондуктометрия, импедансная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, газожидкостная хроматография, жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, весовой анализ, термогравиметрия, хронопотенциометрия.

Все исследования проводились в перчаточных боксах с инертной и контролируе-

мой атмосферой EQ-VGB-6 (Zhengzhou SY Scientific Instrument Co, Китай). Содержание воды в электролитах определяли кулонометрическим титрованием в среде отработанного реактива Фишера на титраторе CA-310 (Nittoseiko Analytech, Япония). Содержание кислоты в электролитах определяли с помощью автоматического универсального кулонометрического титратора T-50 (Mettler-Toledo GmbH, Швейцария). Хроматографические анализы электролитов были выполнены на газожидкостном хроматографе Shimadzu GC-2014 (Shimadzu, Япония). Плотность электролитных растворов определяли стандартным пикнометрическим методом в модифицированных пикнометрах типа Бирона с градуированной шкалой объемом 1–5 мл. Электропроводность электролитных растворов определяли в кондуктометрических ячейках с погружной электродной системой с помощью измерителя иммитанса E7-21 (МНИПИ, Беларусь) [3], а также на кондуктометре ЭКСПЕРТ-002-2-6-н (Эконикс-эксперт, Россия). Содержание растворенных твердых компонентов ( $\text{LiPF}_6$ ) определяли методом весового анализа и методом термогравиметрии. Термогравиметрические исследования проводили на модернизированном дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей MOM Q-1500 (Паулик и Эрдей, Венгрия). Диапазон электрохимической устойчивости (анодную стабильность) электролитных растворов изучали методом циклической вольтамперометрии на гладких платиновых электродах в стеклянной трехэлектродной ячейке с помощью программируемого потенциостата – гальваностата P-20X (Electrochemical Instruments, Россия). Цветность электролитов определяли спектрофотометрическим методом. Регистрацию электронных спектров поглощения в видимой и ультрафиолетовой области (250–900 нм) проводили на спектрофотометре «SPECORDM 40» (Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH, Германия) с термостабируемыми кюветодержателями. Идентификацию и определение содержания органических веществ выполняли на хромато-

масс-спектрометре Thermo Finnigan (Thermo Electron Corporation, США) включающий хроматограф Finnigan 800 (Thermo Electron Corporation, США), масс-спектрометр высокого разрешения MAT-95XP, ЭВМ «Delta» (Thermo Fisher Scientific (Bremen) GmbH, Германия) с системой обработки данных «Data System», содержащей библиотеку (Database «NIST02», США) в количестве 250000 масс-спектров.

Изготовление лабораторных образцов литий-ионных аккумуляторов приводили по Технологической инструкции РС-ПЛ.25100.050 № 03.1/96-И от 05.12.2024 г. (секрет производства (ноу-хау) ООО «РЭНЕР-РА», Россия).

Определение разрядной емкости, кулоновской эффективности и ресурса лабораторных образцов аккумуляторов на основе исследуемых электролитов проводили с помощью камеры тепла-холода-влаги ВИКАМ-150/2 (ВИКАМ, Россия); анализаторов батарей Neware BTS-4008-5V50mA и

Neware BTS-CT-4008T-5V12A-S1 и вспомогательного модуля регистрации температуры и напряжений Neware Technology CA-4008n-1U-VT-TX (Neware, Китай); внутреннее сопротивление аккумуляторов измеряли прибором GW Instek GBM 73300 (GW Instek, Тайвань).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты исследования влияния температуры и электролита на разрядную ёмкость литий-железо-фосфатных аккумуляторов дисковой конструкции. Видно, что аккумуляторы с электролитом TS-EDM01 обладают разрядной емкостью, не уступающей аккумуляторам с массово используемыми в Китае и мире электролитами, и поэтому могут быть использованы в производстве литий-железо-фосфатных аккумуляторов.

На рис. 2, 1–5 представлены результаты ресурсных испытаний лабораторных об-

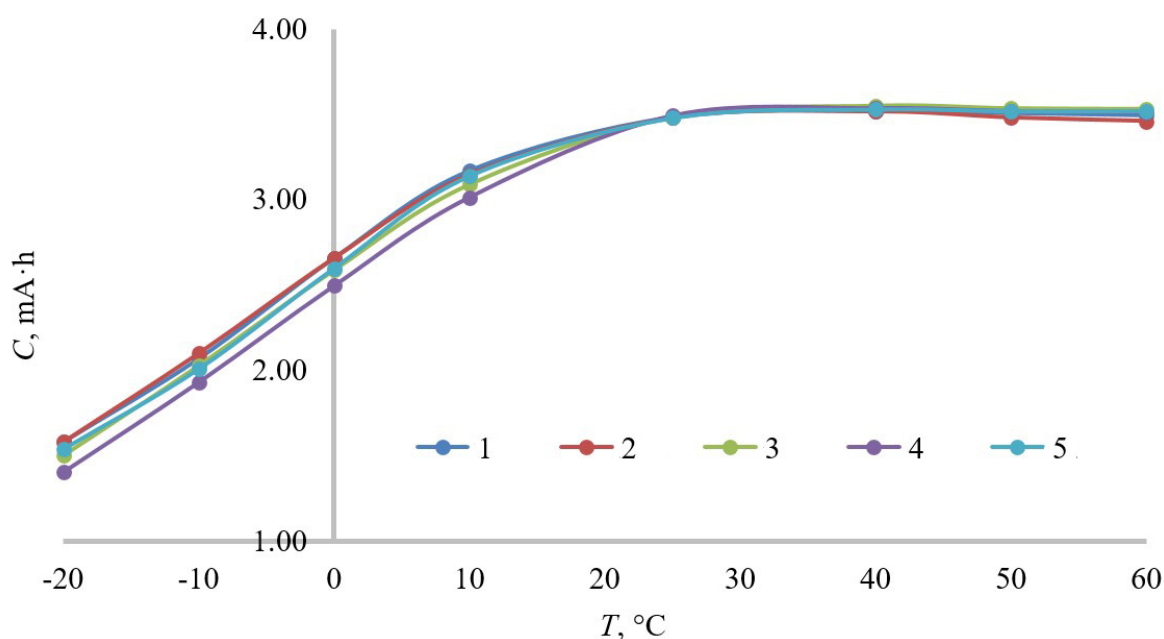


Рис. 1. Зависимость разрядной ёмкости литий-железо-фосфатных аккумуляторов в габарите элемента 18650 от температуры и марки электролита: 1 – DGZH017; 2 – DGZH018; 3 – DGZH019; 4 – EK-1008 SL23-1600; 5 – TS-EDM01 (цвет онлайн)

Fig. 1. Dependence of the discharge capacity of lithium iron phosphate batteries of the element size 18650 on the temperature and type of electrolyte: 1 – DGZH017; 2 – DGZH018; 3 – DGZH019; 4 – EK-1008 SL23-1600; 5 – TS-EDM01 (color online)

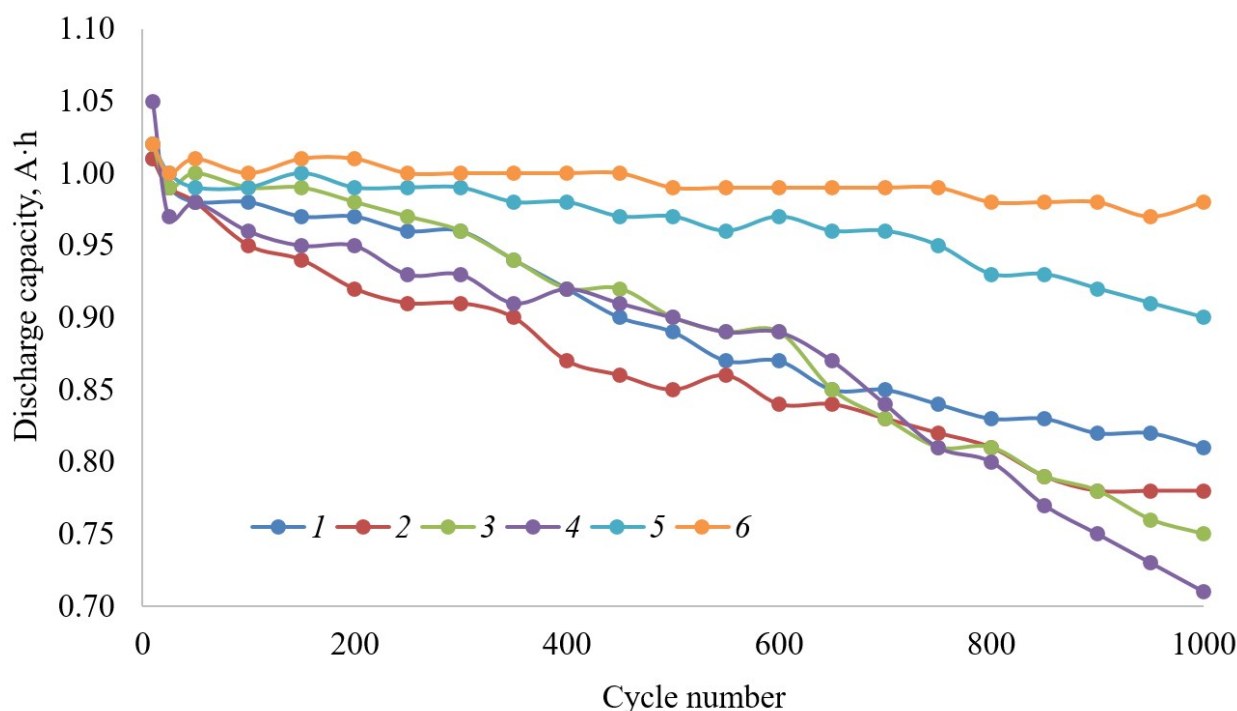


Рис. 2. Влияние времени хранения электролита TC-EDM01 на ресурс литий-железо-фосфатных аккумуляторов пакетной конструкции ёмкостью 1.0 А·ч, месяцы: 1 – 24, 2 – 18, 3 – 12, 4 – 6, 5 – свежий электролит, 6 – эталонный электролит DGZH01.8 (свежий) (цвет онлайн)

Fig. 2. The influence of the shelf life of TS-EDM01 electrolyte on the service life of lithium iron phosphate batteries in a pouch design with a capacity of 1.0 A·h, months: 1 – 24, 2 – 18, 3 – 12, 4 – 6, 5 – not stored electrolyte, 6 – reference electrolyte DGZH01.8 (not stored) (color online)

разцов литий-железо-фосфатных аккумуляторов пакетной конструкции с электролитом TC-EDM01 с различными сроками хранения: от 0 (свежая поставка) до 24 месяцев. Видно, что аккумуляторы на основе «свежего» электролита TC-EDM01 обладают разрядной ёмкостью и ресурсом, сопоставимыми с аккумуляторами на основе широко используемого электролита DGZH01.8.

Из рис. 2 видно, что использование электролита TC-EDM01 с длительным сроком хранения приводит к снижению характеристик литий-железо-фосфатного аккумулятора. Для определения причин деградации аккумуляторов было проведено исследование состава TC-EDM01 при его длительном хранении.

На кривой нейтрализации раствора электролита марки TC-EDM01 от Dian Shi наблюдаются две ступеньки потенциала (рис. 3). Это указывает на то, что в растворе

одновременно присутствуют, как минимум, две кислоты или двухосновная кислота. Исходя из соотношения конечных точек титрования, близкого к 3, можно сделать вывод, что в данном растворе электролита гидролиз  $\text{LiPF}_6$  остановился на второй ступени.

Результаты определения содержания воды в электролитах Dian Shi показали, что оно не превышает норму в 30 ppm.

Скорость гидролиза [9] в значительной степени зависит от температуры, поэтому определение содержания свободной кислоты в электролитах компании Dian Shi Industries Ltd проводили при 0°C. Значения содержания HF в растворе электролита TC-EDM01 разных партий поставок варьировались в пределах от 18.8 до 31.0 ppm, например: в партии 1 варьировались от 18.8 до 23.0 ppm, в партии 2 – от 24.0 до 31.0 ppm, в партии 3 – от 21.0 до 27.7 ppm, в партии 4 – от 21.0 до 28.0 ppm.

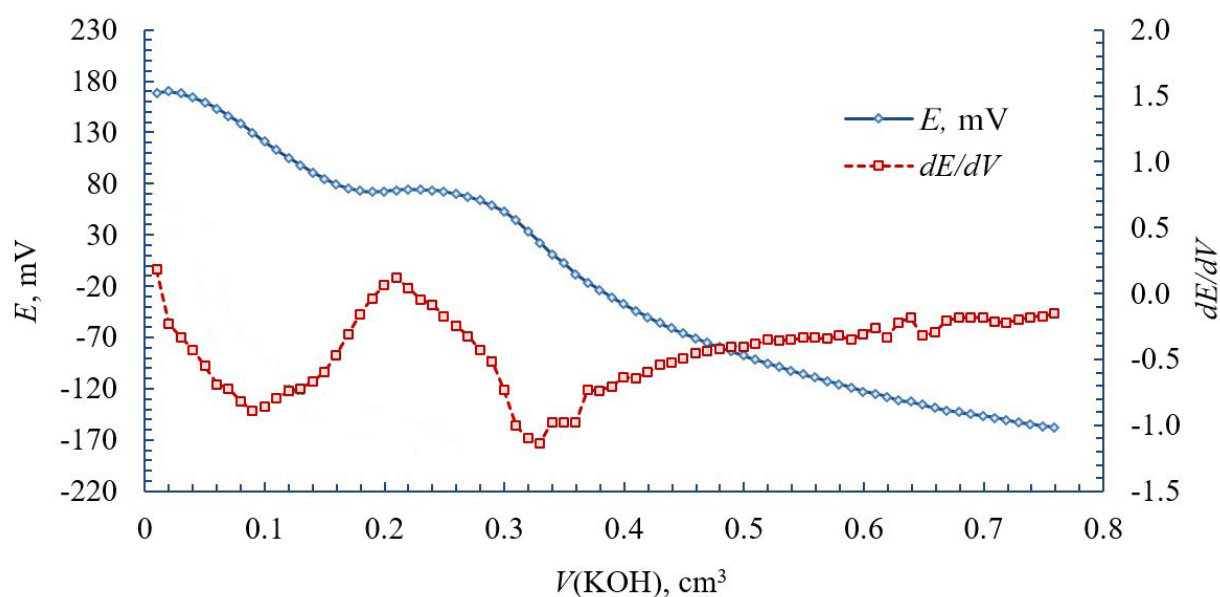


Рис. 3. Кривая кислотно-основного титрования раствора электролита TC-EDM01.  $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $C(\text{KOH}) = 7.7 \times 10^{-3} \text{ M}$  (цвет онлайн)

Fig. 3. Acid-base titration curve of the electrolyte solution TC-EDM01.  $t = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $C(\text{KOH}) = 7.7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  (color online)

Для идентификации компонентов, входящих в состав электролитов компании Dian Shi Industries Ltd, методом хромато-масс-спектрометрии был подробно изучен состав электролита.

Идентификацию зарегистрированных масс-спектров компонентов проводили с по-

мощью библиотеки масс-спектров NIST-05. Относительное содержание компонентов смеси (количественный анализ) вычисляли из соотношений площадей хроматографических пиков (метод простой нормировки).

Результаты анализа суммированы в табл. 1. Анализ показал, что в электролите

**Таблица 1 / Table 1**

Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа электролита TC-EDM01

The results of chromatography mass spectrometry of the electrolyte TC-EDM01

№ п/п	Компоненты	Количество, %	$R_t$ , мин [10]
1	Фосфорил фторид ( $\text{O}=\text{PF}_3$ )	2.09	1.38
2	Вода	2.39	1.41
3	Диметиловый эфир карбоновой кислоты	22.86	2.22
4	Метил этиловый эфир карбоновой кислоты	44.10	3.14
5	1.3-диоксол-2-он (виниленкарбонат)	2.44	3.81
6	Пентановая кислота	0.94	6.39
7	1.3-диоксолан-2-он (этиленкарбонат)	21.60	7.72
8	Циклогексен	0.05	2.82
9	Гексаноил фторид	0.04	3.78
10	Циклопентанон	0.03	4.46
11	Толуол	0.02	4.04
12	Гептановая кислота	0.02	8.55
13	Дибутил фталат	0.01	20.54

полностью отсутствует пропилацетат (РА), а содержание этилметилкарбоната (ЕМС) более чем вдвое выше заявленного. Обнаруженные фосфорил фторид ( $\text{O}=\text{PF}_3$ ) и вода образовались в ходе проведения анализа.

Отнесение пиков на хроматограммах (рис. 4) производили на основе свойств компонентов электролитов и результатов анализа электролитов на хромато-масс-спектрометре. Время выхода в минутах на хроматограммах составило для ДМС – 2.164, ЕМС – 2.293, ВС – 5.161 и для ЕС – 9.708 мин.

Из данных хроматографического анализа следует (табл. 2), что компонентный состав электролитов не соответствует спецификации компании Dian Shi. Ряд компонентов отсутствует (РА и, по крайней мере, две добавки).

Результаты определения плотности электролитов показали, что она несколько выше плотности, указанной в спецификации,

но находится в заданных пределах  $1.232 \pm 0.015 \text{ г/см}^3$ .

Температурная зависимость электропроводности носит линейный характер для всех исследуемых электролитов, например, для электролита партии 1 она подчиняется уравнению  $\lambda = 0.1871 \cdot T + 6.434$ , а для электролита TC-EDM01 вне зависимости от номера партии и времени хранения составляет при  $+25^\circ\text{C}$  около  $11.01 \pm 0.08 \times 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Также были рассчитаны значения содержания твердых продуктов для сольватных комплексов различного состава гексафторфосфата лития с этиленкарбонатом. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Показано, что данный параметр в большей степени зависит от технологии производства.

Сравнение экспериментальных и расчетных данных показывает, что сольватное

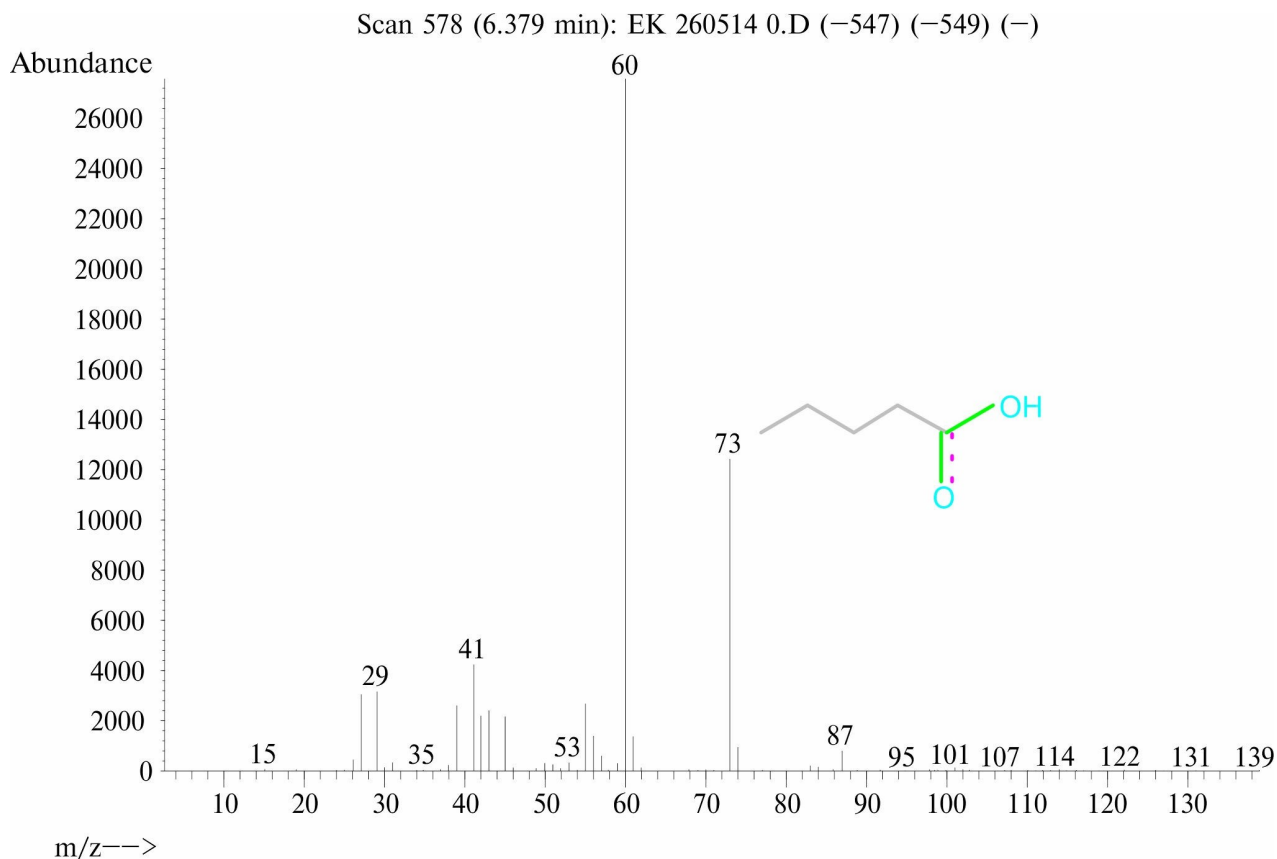


Рис. 4. Хроматограмма электролита TC-EDM01 (цвет онлайн)

Fig. 4. Chromatogram of the electrolyte TC-EDM01 (color online)



Таблица 2 / Table 2

Результаты газохроматографического анализа с учетом поправок на содержание твердого компонента, %  
The results of gas chromatographic analysis adjusted for solid matter content, %

Партия электролита	Содержание компонента				
	основные компоненты				минорные компоненты
	DMC	EMC	EC	PA	VC
Норма	15.96–16.78	15.96–16.78	23.94–25.17	23.94–25.17	1.00–2.00
1	22.4	46.1	18.2	–	1.1
2	21.8	45.1	17.6	–	1.0
3	22.4	46.1	18.3	–	1.1
4	21.7	44.3	20.7	–	1.1
5	21.7	44.7	20.4	–	1.1

число иона лития по ЕС лежит в диапазоне от 3 до 4. Дробное значение сольватного числа может быть объяснено возможностью существования в твердой фазе сольватов различного состава.

Выделенные сольватные комплексы  $\text{LiPF}_6$  были подвергнуты термогравиметрическому анализу. Полученные термограммы представлены на рис. 5.

Исходя из предполагаемой концентрации соли и механизма деструкции  $\text{LiPF}_6$ , описываемого уравнением  $\text{LiPF}_6(\text{s}) \rightarrow \text{LiF}(\text{s}) + \text{PF}_5(\text{g})\uparrow$  [9], была рассчитана ожидаемая зольность электролита. Полученные термограммы несколько отличаются от известных термограмм [9, 11].

Вероятно, этиленкарбонат, входящий в состав сольвата, увеличивает термоста-

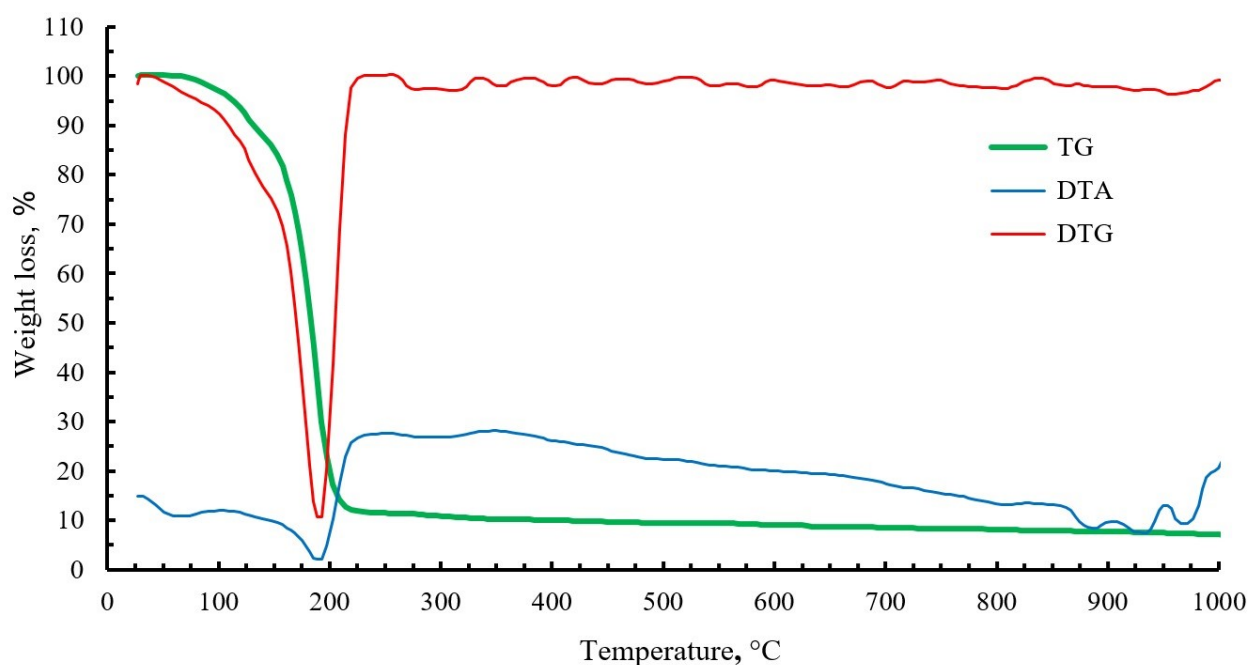


Рис. 5. Термограммы электролитов после испарения легколетучих компонентов. Тигель платиновый, открытого типа. Скорость нагрева 5°C/мин (цвет онлайн)

Fig. 5. Thermograms of the electrolytes after evaporation of volatile components. Platinum Crucible of the open type. Heating rate being 5°C/min (color online)



бильность гексафторфосфата лития. Более высокая, по сравнению с ожидаемой, зольность может быть объяснена тем, что при термодеструкции сольватного комплекса может образовываться либо смесь фторида и карбоната лития, либо карбонат лития.

Полученные экспериментальные данные показывают, что при термодеструкции сольватного комплекса  $\text{LiPF}_6$  с ЕС преимущественно образуется карбонат лития, содержание соли в электролите составляет  $11.3 \pm 0.5\%$ , а концентрация ионов лития – от 0.484 до 0.574%.

Электрохимическая устойчивость электролитов была оценена методом циклической вольтамперометрии на платиновом электроде. Скорость развертки потенциала составляла 100, 10 и 2 мВ/с. Полученные циклические вольтамперограммы представлены на рис. 6. Для всех электролитов диапазон электрохимической устойчивости составляет около 5.0 В.

Визуальный метод оценки цветности электролитов по Хазену не дает объективных результатов. Сравнение экспериментальных результатов со значениями цветности по шкале Хазена показывает, что ни одна из партий электролитов не соответствует технической спецификации компании Dian Shi.

Электропроводность и плотность всех партий электролитов соответствует требованиям спецификации компании Dian Shi Industries Ltd.

Исследования показали, что состав жидкофазной части электролита Dian Shi в существенной мере отличается от состава, заявленного компанией. В электролите полностью отсутствует РА, содержание ЕМС в среднем в 2.7 раз, а DMC в 1.5 раза выше, чем указано в спецификации. Также не обнаружено в составе электролита других функциональных добавок кроме VC.

Сводные данные по некоторым параметрам электролитов суммированы в табл. 3,

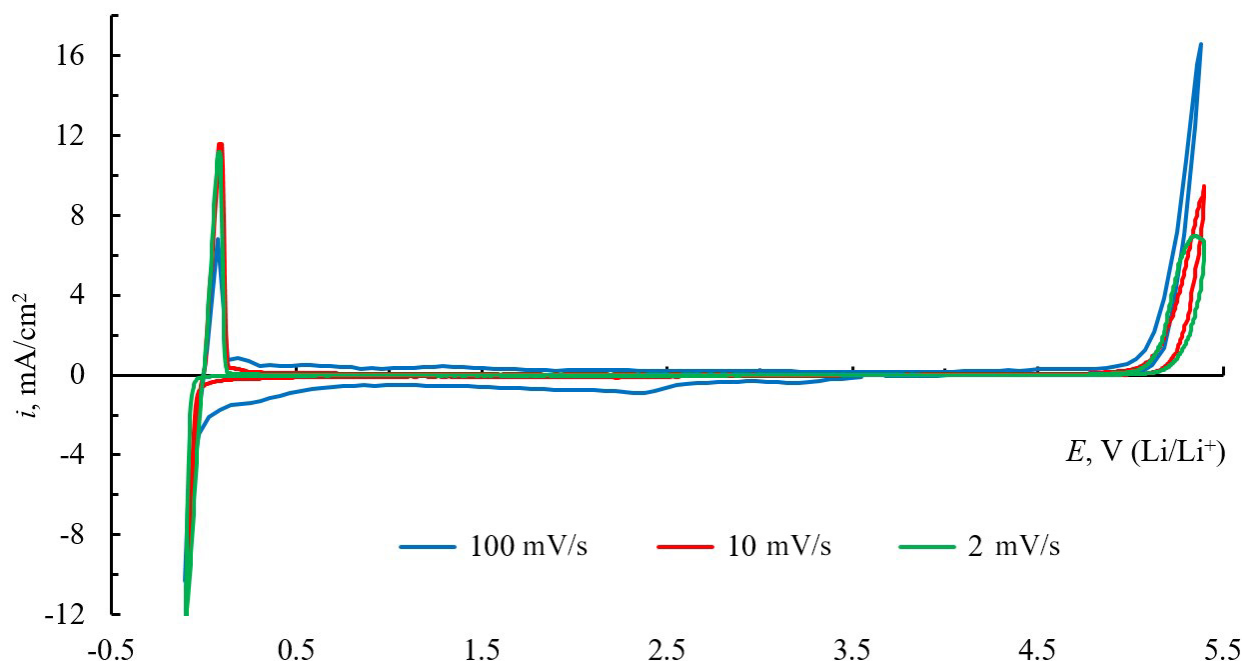


Рис. 6. Обзорные циклические вольтамперограммы электролита при различных скоростях развертки потенциала ( $t = 25^\circ\text{C}$ ). Рабочий электрод – Pt ( $S = 0.1 \text{ cm}^2$ ) (цвет онлайн)

Fig. 6. General cyclic voltammograms of the electrolyte at different potential sweep rates ( $t = 25^\circ\text{C}$ ). The main electrode – Pt ( $S = 0.1 \text{ cm}^2$ ) (color online)

Таблица 3 / Table 3

Сводные данные по составу и свойствам электролитов Dian Shi

Summary data on the composition and properties of the electrolytes produced by Dian Shi Industries Ltd.

Партия электролита	Содержание, ppm			Общая кислотность, ppm	ЦВА		Оптическая плотность при $\lambda = 455$ нм
	Воды	HPO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	HF		V, В	I, mA/cm <sup>2</sup>	
1	27 ± 3	–	21 ± 6	21 ± 6	2.32	0.881	0.085
2	2.1 ± 0.2	187 ± 13	128 ± 4	315 ± 15	2.33	0.596	0.150
3	20 ± 2	–	26 ± 5	26 ± 5	2.37	0.647	0.036
4	22 ± 3	–	24 ± 3	24 ± 3	2.37	0.855	0.050
5	25 ± 4	–	26 ± 5	26 ± 5	2.36	0.862	0.010

из которых видно, что ни одна из исследуемых партий «свежего» электролита не соответствует спецификации по содержанию воды и HF.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя результаты экспериментальных исследований, можно заключить, что ни одна из поставленных партий электролита марки TC-EDM01 (компания Dian Shi Industries Ltd) не соответствует всем требованиям спецификации компании-производителя. В пределах норм, установленных спецификацией, находятся лишь электропроводность, плотность и содержание соли.

Обращает на себя внимание существенное отличие состава жидкой части электролита от состава, указанного в спецификации. Во всех партиях электролитов полностью отсутствует РА. Содержание остальных компонентов существенно отличается от заявленных в спецификации поставщика.

Для использования того или иного электролита в производстве литий-железо-фосфатных аккумуляторов требуется осуществлять входной контроль качества электролита, включая содержание влаги и HF.

Ресурсные и температурные испытания показали, что характеристики литий-железо-фосфатного аккумулятора существенно зависят от времени хранения электролита, и оно не должно превышать 6–12 месяцев при нормально-климатических условиях в зависимости от исходного качества электролита.

Ресурс железо-фосфатного аккумулятора, модифицированного углеродом с применением нанотрубок в качестве токопроводящей добавки в составе электродов, составляет от 800 до 5000 циклов до снижения величины разрядной емкости при нормальных климатических условиях на 20% от номинальной в зависимости от состава электролита.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ничуговский Г. Ф. Определение влажности химических веществ. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1977. 200 с.
2. Титриметрические методы анализа неводных растворов / под ред. В. Д. Безуглого. М. : Химия, 1986. 383 с.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М. : Изд-во иностр. лит., 1958. 520 с.
4. Крешков А. П. Аналитическая химия неводных растворов. М. : Химия, 1982. 256 с.
5. Terborg L., Nowak S., Passerini S., Winter M., Karst U., Haddad P. R., Nesterenko P. N. Ion chromatographic determination of hydrolysis products of hexafluorophosphate salts in aqueous solution // Anal. Chim. Acta. 2012. Vol. 714. P. 121–126. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2011.11.056>
6. Lekgoathi M. D. S., Vilakazi B. M., Wagener J. B., Le Roux J. P., Moolman D. Decomposition kinetics of anhydrous and moisture

exposed  $\text{LiPF}_6$  salts by thermogravimetry // *J. Fluor. Chem.* 2013. Vol. 149. P. 53–56. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.02.011>

7. Kawamura T., Okada S., Yamaki J. Decomposition reaction of  $\text{LiPF}_6$ -based electrolytes for lithium ion cells // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 156. P. 547–554. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.084>

8. Lux S. F., Lucas I. T., Pollak E., Passerini S., Winter M., Kostecki R. The mechanism of HF formation in  $\text{LiPF}_6$  based organic carbonate electrolytes // *Electrochem. Commun.* 2012. Vol. 14. P. 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.10.026>

9. Reed W. Solutions in difluorophosphoric acid. A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of philosophy in a department of Chemistry. University of British Columbia, January 1968.

10. Берлин А. Я. Техника лабораторных работ в органической химии. М. : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1952. 287 с.

11. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. Минск : Современная школа, 2005. 526 с.

12. Chen M., Wang X., Shu H., Yu R., Yang X., Huang W. Solvothermal Synthesis of Monodisperse Micro-Nanostructure Starfish-Like Porous  $\text{LiFePO}_4$  as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 652. P. 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.221>

13. Liu Z., Lee J., Lindner H. Effects of conducting carbon on the electrochemical performance of  $\text{LiCO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathodes // *J. Power Sources*. 2001. Vol. 97–98. P. 361–365. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00549-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00549-3)

14. Чудинов Е. А. Литий-железо-фосфатный аккумулятор : монография. М. : Издательство «Перо», 2016. 83 с.

15. Чудинов Е. А. Литий-ионный аккумулятор : монография. М. : Издательство «Перо», 2014. 82 с.

16. Келлер М. В., Савенко А. Е. Оценка, наблюдение и обеспечение безопасности при термическом нагреве для литий-ионных аккумуляторов // Вестник Керченского государственного морского технологического университета. Серия : Морские технологии. 2023. № 1. С. 23–31.

17. Ярмоленко О. В., Юдина А. В., Игнатьев А. А. Современное состояние и перспективы развития жидких электролитных систем для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 155–195. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2016-16-4-155-195>, EDN: WEVYMR

18. Борисевич С. С., Евщик Е. Ю., Ильина М. Г., Хамитов Э. М., Мельникова Т. И., Рубцов Р. Ю., Бушкова О. В., Добровольский Ю. А. Алгоритм теоретической оценки электрохимической устойчивости электролитов литий-ионных аккумуляторов на примере  $\text{LiBF}_4$  в смеси ЭК/ДМК // *Электрохимия*. 2022. Т. 58, № 11. С. 766–778. <https://doi.org/10.31857/S0424857022110044>, EDN: ADMUKQ

## REFERENCES

1. Nichugovskiy G. F. *Opređenje vlazhnosti khimicheskikh veshchestv* [Determination of the humidity of chemicals]. Leningrad, Khimiya, 1977. 200 p. (in Russian).

2. *Titrimetricheskie metody analiza nevodnykh rastvorov. Pod red. V. D. Bezuglogo* [Bezuglyi V. D., ed. Titrimetric methods for the analysis of non-aqueous solutions]. Moscow, Khimiya, 1986. 383 p. (in Russian).

3. Weissberger A., Proskauer E. S., Riddick J. A., Toops E. E. Organic solvents. Physical properties and methods of purification. New York : Wiley, 1955. VII + 552 p. (Russ. ed.: Moscow, Izd-vo inostr. lit., 1958. 520 p.).

4. Kreshkov A. P. *Analiticheskaya khimiya nevodnykh rastvorov* [Analytical chemistry of non-aqueous solutions]. Moscow, Khimiya, 1982. 256 p. (in Russian).

5. Terborg L., Nowak S., Passerini S., Winter M., Karst U., Haddad P. R., Nesterenko P. N. Ion chromatographic determination of hydrolysis products of hexafluorophosphate salts in aqueous solution. *Anal. Chim. Acta*, 2012, vol. 714, pp. 121–126. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2011.11.056>

6. Lekgoathi M. D. S., Vilakazi B. M., Wagener J. B., Le Roux J. P., Moolman D. Decomposition kinetics of anhydrous and moisture exposed  $\text{LiPF}_6$  salts by thermogravimetry. *J. Fluor. Chem.*, 2013, vol. 149, pp. 53–56. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.02.011>

7. Kawamura T., Okada S., Yamaki J. Decomposition reaction of  $\text{LiPF}_6$ -based electrolytes for lithium ion cells. *J. Power Sources*, 2006, vol. 156, pp. 547–554. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.084>

8. Lux S. F., Lucas I. T., Pollak E., Passerini S., Winter M., Kostecki R. The mechanism of HF formation in  $\text{LiPF}_6$  based organic carbonate electrolytes. *Electrochem. Commun.*, 2012, vol. 14, pp. 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.10.026>

9. Reed W. *Solutions in difluorophosphoric acid*. A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of philosophy in a department of Chemistry. University of British Columbia, January 1968.

10. Berlin A. Ya. *Tekhnika laboratornykh rabot v organicheskoi khimii* [Laboratory technology of organic chemistry]. Moscow, Gosudarstvennoe nauchno-

tekhnicheskoe izdatel'stvo khimicheskoi literatury, 1952. 287 p. (in Russian).

11. Volkov A. I., Zharsky I. M. *Bol'shoi khimicheskii spravochnik* [Large Chemical Handbook]. Minsk, Sovremennaya shkola, 2005. 526 p. (in Russian).

12. Chen M., Wang X., Shu H., Yu R., Yang X., Huang W. Solvothermal Synthesis of Monodisperse Micro-Nanostructure Starfish-Like Porous  $\text{LiFePO}_4$  as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 652, pp. 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.221>

13. Liu Z., Lee J., Lindner H. Effects of conducting carbon on the electrochemical performance of  $\text{LiCO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathodes. *J. Power Sources*, 2001, vol. 97–98, pp. 361–365. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00549-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00549-3)

14. Chudinov E. A. *Litii-zhelezo-fosfatnyi akkumulyator: monografiya* [Lithium iron phosphate battery: Monograph]. Moscow, Pero, 2016. 83 p. (in Russian).

15. Chudinov E. A. *Litii-ionnyi akkumulyator: monografiya* [Lithium-ion battery: Monograph]. Moscow, Pero, 2014. 82 p. (in Russian).

16. Keller M. V., Savenko A. E. Assessment, monitoring and safety assurance during thermal heating of lithium-ion batteries. *Bulletin of the Kerch State Marine Technological University. Series: Marine Technologies*, 2023, no. 1, pp. 23–31 (in Russian).

17. Yarmolenko O. V., Yudina A. V., Ignatova A. A. The state-of-the-art and prospects for the development of electrolyte systems for lithium power sources. *Electrochemical Energetics*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 155–195 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2016-16-4-155-195>, EDN: WEVYMR

18. Borisevich S. S., Evshchik E. Yu., Il'ina M. G., Khamitov E. M., Mel'nikova T. I., Rubtsov R. Yu., Bushkova O. V., Dobrovol'skii Yu. A. Algorithm for Theoretical Assessment of the Electrochemical Stability of Electrolytes in Lithium-Ion Batteries by the Example of  $\text{LiBF}_4$  in the EC/DMC Mixture. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2022, vol. 58, no. 11, pp. 766–778 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0424857022110044>, EDN: ADMUKQ

Поступила в редакцию 30.07.2025; одобрена после рецензирования 01.09.2025;  
принята к публикации 10.09.2025; опубликована 30.09.2025

The article was submitted 30.07.2025; approved after reviewing 01.09.2025;  
accepted for publication 10.09.2025; published 30.09.2025