

УДК 541.136

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ЛИТИЯ С ПРОВОДЯЩИМ ПОЛИМЕРНЫМ СВЯЗУЮЩИМ

Е. В. Шкреба, С. Н. Елисеева[✉], Р. В. Апраксин, В. В. Кондратьев

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

[✉] E-mail: svetlana.eliseeva@spbu.ru

Поступила в редакцию 12.09.2017 г.

Проведено исследование возможностей улучшения функциональных свойств анодного материала на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ за счёт модификации проводящим полимерным связующим. Электрохимические свойства анодного материала, модифицированного проводящим полимером, изучены методом циклической вольтамперометрии. Показано, что использование проводящего полимера поли-3,4-этилендиокситиофена/полистиролсульфоната с добавкой карбоксиметилцеллюлозы в качестве связующего приводит к повышению удельной ёмкости на 14 % по сравнению со стандартным составом на основе традиционного связующего поливинилиденфторида. Исследование морфологии методом сканирующей электронной спектроскопии показало сохранение компактной структуры для анодного материала $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с водным комбинированным PEDOT:PSS/CMC связующим после 100 циклов заряда-разряда.

Ключевые слова: титанат лития, PEDOT:PSS, литий-ионные аккумуляторы, циклическая вольтамперометрия, СЭМ.

THE STUDY OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF LITHIUM TITANATE BASED ELECTRODES WITH CONDUCTING POLYMER BINDER

Ekaterina V. Shkreba, ORCID: 0000-0002-1175-8007, sunny-cat27@mail.ru
Svetlan N. Eliseeva[✉], ORCID: 0000-0003-2015-2151, svetlana.eliseeva@spbu.ru
Rostisla V. Apraksin, ORCID: 0000-0002-4463-7367, apraksinchem@gmail.com
Veniamin V. Kondratiev, ORCID: 0000-0002-9640-3765, vkondratiev@mail.ru

St. Petersburg State University, Institute of Chemistry
7/9 Universitetskaya Emb., St. Petersburg, 199034, Russia

Received 12.09.2017

The study of new anode material based on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and conducting polymer binder have been performed with use of cyclic voltammetry method. It was shown, that modified composition of anode material has superior properties in comparison with standard composition with PVDF in term of higher specific capacity and kinetic of charge transfer properties. Using of PEDOT:PSS/CMC binder allow to increase of specific capacity up to 14%. SEM-investigations of morphology of material shows the good adhesion to Al substrate and good binder properties of conducting polymers.

Key words: lithium titanate, PEDOT:PSS, Li-ion batteries, cyclic voltammetry, SEM.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-17-3-123-134

ВВЕДЕНИЕ

Разработки новых материалов для эффективного накопления и хранения энергии относятся к числу приоритетных задач в современной электрохимии. Наиболее эффективными автономными источниками тока являются литий-ионные аккумуляторы, об-

ладающие достаточно высокой плотностью энергии и мощностью, что нашло широкое распространение для питания портативной и мобильной электроники, аккумуляторных электроинструментов, бытовой техники и многих других приложений. Однако для более эффективного применения литий-ионных аккумуляторов в других прило-

жениях, в частности, в электротранспорте и специальной военной технике, требуются более мощные источники тока, что можно достигнуть, совершенствуя имеющиеся или разрабатывая новые энергозапасующие материалы [1–3].

На сегодняшний день одним из перспективных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов является титанат лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) [4,5]. К числу важных для практического применения свойств $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ относятся: высокая стабильность вследствие очень низкой деформации кристаллической решётки в процессе перезарядки, высокая теоретическая ёмкость ($175 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$), безопасность при эксплуатации и низкая токсичность.

Данные по проводимости и коэффициентам диффузии ионов лития (D_{Li^+}) для материалов на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ заметно варьируются в различных работах [6–9]. Согласно данным в работе [6] электронная проводимость электродного материала на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ составляет от $3 \cdot 10^{-13} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ до $7 \cdot 10^{-9} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$. Коэффициент диффузии ионов лития в зёрнах $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ варьируется в пределах от 10^{-11} до $10^{-13} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. В работе [7] методом электрохимического импеданса найден коэффициент диффузии лития, равный $3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. В работе [8] обсуждается зависимость величин коэффициента диффузии лития от степени окисления. Величина D_{Li^+} понижается с уменьшением содержания лития от 10^{-11} до $10^{-13} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. В [9] для определения коэффициента диффузии лития в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ использовались разные методы. Методом циклической вольтамперометрии были найдены величины коэффициента диффузии, равные $6.8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$, методом импеданса – от 10^{-10} до $10^{-12} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ (наблюдалось возрастание D_{Li^+} с ростом потенциала от 1.2 до 2.0 В отн. Li^+/Li) и методом потенциостатического титрования – от 10^{-11} до $10^{-12} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$. Таким образом, приводимые величины указывают на среднюю ионную проводимость материала $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, которая может обуславливать недостаточную

эффективность процессов перезарядки при высоких скоростях заряда-разряда материала электрода.

В качестве основных стратегий улучшения кинетики перезарядки анодного материала ранее в литературе было предложено наноструктурирование материала [10–12] и введение в его состав допирующих ионов металлов с целью изменения параметров решётки, способствующих улучшению переноса ионов лития при интеркаляции/деинтеркаляции [13,14]. В последнее время было показано, что высокая скорость перезарядки материала также может быть достигнута за счёт добавки проводящих полимеров в состав электродного материала [15,16]. Ранее авторами статьи [17–19] было показано, что введение поли-3,4-этилендиокситиофен / полистиролсульфоната (PEDOT : PSS) существенно улучшает функциональные свойства некоторых катодных материалов оливинового типа (на основе LiFePO_4 и $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$). Здесь и далее под электродным материалом мы понимаем композицию активного перезаряжаемого вещества с проводящими и связующими добавками (углеродная сажа, связующие материалы или проводящие полимеры).

Модификация электродного материала проводящим полимером может способствовать улучшению электрического контакта между частицами активного материала за счёт обволакивания зёрен активного материала проводящим полимером. Также проводящий полимер способствует улучшению подвода электронов к частицам активного материала $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и создаёт условия для более быстрого протекания процессов перезарядки материала.

Целью данной работы являлось получение композитных электродных материалов на основе титаната лития и поли-3,4-этилендиокситиофен / полистиролсульфоната с карбоксиметилцеллюлозой (далее сокращённо комбинация PEDOT : PSS/CMC), сравнительное исследование электрохимических свойств анодного материала с проводящим полимерным связующим и материа-

ла с использованием традиционного связующего поливинилиденфторида (PVDF). Введение дополнительного связующего карбоксиметилцеллюлозы в состав анодного материала применялось для повышения адгезии смеси к подложке. На основе ранее полученных данных по положительному влиянию проводящей полимерной добавки предполагалось, что модификация состава приведёт как к улучшению ёмкостных свойств материала, так и к более высокой скорости перезарядки материала на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Следует заметить, что PVDF является наиболее широко используемым традиционным связующим для композитных электродов литий-ионных аккумуляторов. Однако для его использования применяется дорогостоящий, высокотоксичный и легко воспламеняющийся растворитель N-метилпирролидон. Поэтому поиск новых связующих и возможная замена PVDF на альтернативные экологически безопасные материалы является одной из актуальных задач исследований в настоящее время.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались коммерчески доступные реагенты: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (далее кратко LTO), размер частиц менее < 200 нм (Aldrich, США), проводящая сажа «SuperP» (CB) (TimcallInc, Бельгия), поливинилиденфторид (PVDF) (Aldrich, США), N-метилпирролидон (NMP) (Aldrich, США), 1,3% водная дисперсия поли-3,4-этилендиокситиофена/полистиролсульфоната (Aldrich, США), карбоксиметилцеллюлоза (CMC) от (MTI, США).

Для приготовления электродов смесь из $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, CB и связующего тщательно перетирала в агатовой ступке до однородного состояния. Массовые соотношения компонентов указаны в таблице. Масса электродов составила около 5 мг, диаметр электродов – 1.5 см.

Для сравнения использовался электрод со стандартным PVDF-связующим состава (80% LTO, 10% PVDF и 10% C). Суспензии

композитных материалов наносили на алюминиевую фольгу, а затем высушивали в вакууме при 80°C в течение 6 часов.

Электрохимические свойства полученных материалов исследовались в двухэлектродных ячейках CR2032, в качестве противоэлектрода использовали литий. В работе все потенциалы приводятся относительно пары Li^+/Li . Ячейки собирались в перчаточном боксе (Omnilab, VAC, США) в атмосфере аргона. В качестве электролита использовали коммерческий электролит TC-E-918 (KHP), а в качестве сепаратора – мембрана Celgard 2325 (США).

Составы исследуемых анодных материалов на основе LTO, %

Compositions of LTO-based anode materials, %

Electrode	LTO	CB	PVDF	PEDOT : PSS	CMC
LTO-1 (traditional)	80	10	10	–	–
LTO-2 (modified)	90	6	–	2	2

Морфология и структура полученных композитных материалов были изучены методами сканирующей электронной микроскопии (SUPRA 40VP CarlZeiss, Германия) и рентгенофазового анализа (XRD, Bruker-AXS D8 DISCOVER, Германия).

Исследование методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) проводилось на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT-30 (ECO CHEMIE, Нидерланды) в диапазоне потенциалов от 1.0 до 2.5 В при скоростях развёртки потенциала $0.5\text{--}0.1$ мВ·с⁻¹. Все электрохимические измерения осуществлялись при комнатной температуре ($20\pm 2^\circ\text{C}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура полученных материалов LTO-1 и LTO-2 была изучена методом рентгенофазового анализа. На рис. 1 представлены дифрактограммы составов LTO-1 и LTO-2 до и после 100 циклов заряда-разряда. Образцы показали дифракционные рентгеновские пики, характерные для структу-

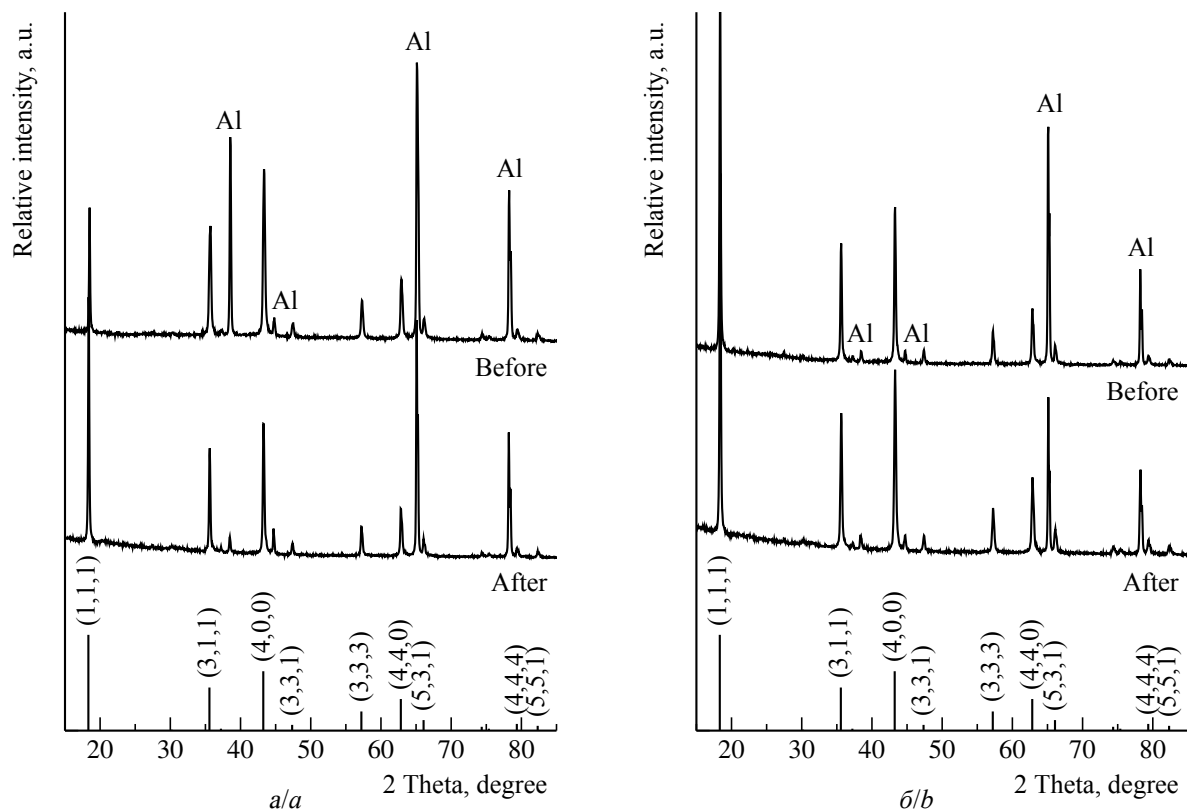


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: *a* – LTO-1; *b* – LTO-2 на Al до и после 100 циклов заряда-разряда
 Fig. 1. XRD patterns of samples: *a* – LTO-1; *b* – LTO-2 on Al as-prepared and after 100 charge-discharge cycles

ры $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, идентифицированные по карте ICDD 00-049-0207. Кроме пиков LTO на рентгенограммах идентифицировались пики материала подложки – алюминия. После длительного заряд-разрядного циклиро-

вания композиты сохранили хорошо кристаллизованную фазу, о чём свидетельствуют резкие дифракционные пики. Так как смещения основных рефлексов или появление новых после 100 циклов заряда-разря-

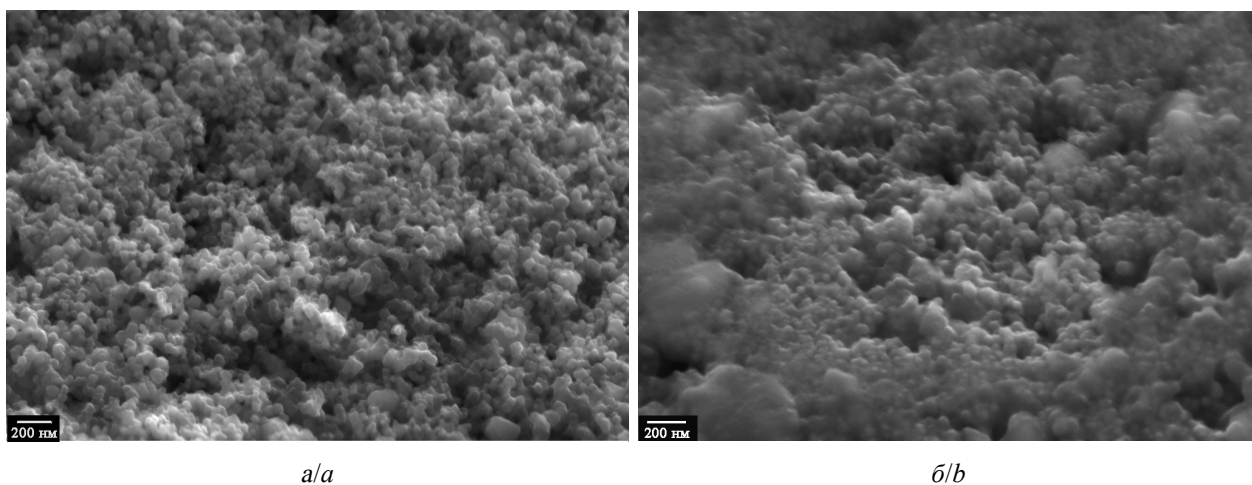


Рис. 2. СЭМ-изображение материалов состава: *a* – LTO-1; *b* – LTO-2
 Fig. 2. SEM images of samples: *a* – LTO-1; *b* – LTO-2

да не наблюдается, можно сделать вывод, что LTO сохраняет свою кристаллическую структуру и новые примесные фазы не образуются.

Морфология полученных материалов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На СЭМ-изображениях для стандартного состава (рис. 2, а) видна зернистая, пористая структура с изолированными друг от друга отдельными частицами.

В случае образцов LTO-2 (рис. 2, б) наблюдается более компактная структура ма-

териала, в которой частицы титаната лития, по-видимому, имеют более плотный контакт с полимерным покрытием.

Из рис. 3 видно, что для электродных материалов обоих составов LTO-1 и LTO-2 наблюдались компактные слои с хорошей адгезией к алюминиевой подложке, толщина которых составила около 25 мкм. Однако на поверхности электродного материала LTO-1 были отмечены трещины после 100 циклов заряда-разряда (рис. 3, б).

На рис. 3 в, г представлено изображение электродного слоя состава LTO-2, модифи-

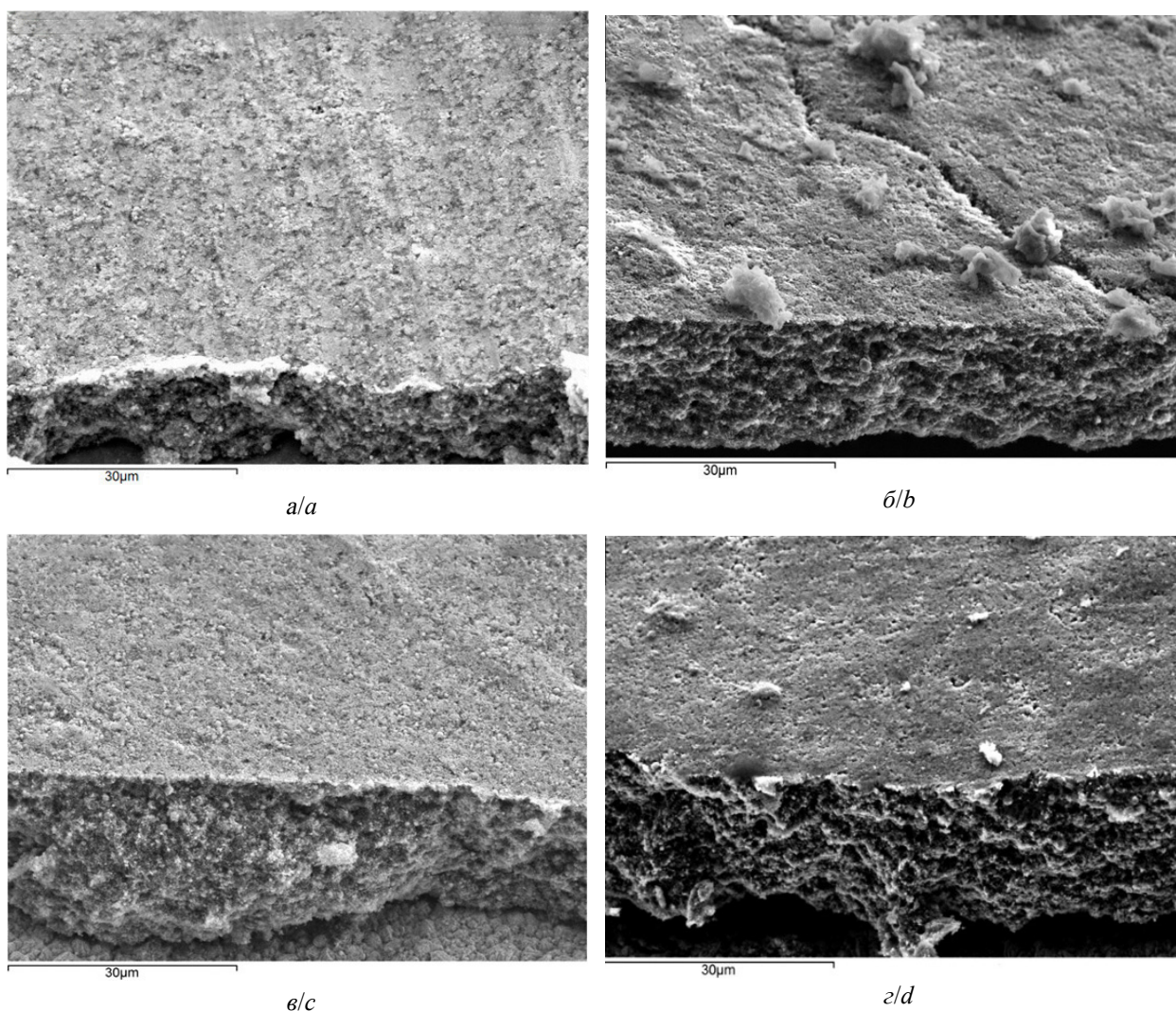


Рис. 3. СЭМ-изображения: анодного материала LTO-1 до (а) и после (б) 100 циклов заряда-разряда; анодного материала LTO-2 до (в) и после (г) 100 циклов заряда-разряда

Fig. 3. SEM images anode material LTO-1 as-prepared (a) and after (b) 100 charge-discharge cycles; anode material LTO-2 as-prepared (c) and after (d) 100 charge-discharge cycles

цированного полимером. Видно, что композитный материал имеет достаточно плотную компактную структуру с хорошей адгезией к токопроводящей подложке, а после циклических испытаний не наблюдается трещин электродного материала. Эти результаты наглядно демонстрируют возможность использования смеси полимерной дисперсии PEDOT:PSS и CMC в качестве связующего для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Следует отметить, что при этом удаётся увеличить содержание активного материала $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ на 10% в LTO-2 по сравнению с LTO-1.

Электрохимические свойства полученных анодных материалов исследовали методом циклической вольтамперометрии. На рис. 4 представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА) электродов LTO-1 и LTO-2.

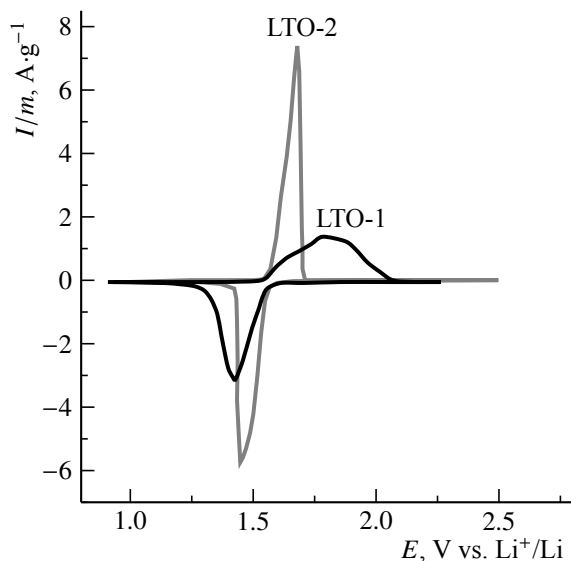
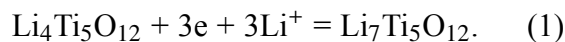


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы электродов LTO-1 и LTO-2 при скорости развёртки потенциала $0.1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$

Fig. 4. Cyclic voltammograms curves of electrodes LTO-1 and LTO-2 at scan rate $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

При скорости развёртки потенциала $0.1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ наблюдается пара чётко выраженных окислительно-восстановительных пиков для LTO-1 при потенциалах 1.82 и 1.41 В ($\Delta E_p = 0.41 \text{ В}$) и для LTO-2 при потенциалах 1.68 и 1.45 В ($\Delta E_p = 0.23 \text{ В}$). Наблюдаемая пара редокс-пиков обусловлена окислительно-восстановительным переходом $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$

в структуре LTO, сопровождаемым процессом интеркаляции ионов лития:



Обращает на себя внимание резко различная форма пиков на ЦВА-кривых для LTO-1 и LTO-2 (рис. 4), что косвенно указывает на различные условия переноса заряда в рассматриваемых композитных материалах. Катодный пик для LTO-2, расположенный при потенциале 1.45 В, соответствует процессу разряда, в котором ион лития интеркалируется в структуру $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, а анодный пик, расположенный при потенциале 1.68 В, соответствует процессу заряда, в котором ион лития деинтеркалируется из $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [20]. Для электрода LTO-2 характерна меньшая разница потенциалов между пиками и большая величина токов пиков по сравнению с LTO-1. Полученные данные указывают на улучшение обратимости электродного процесса при использовании PEDOT:PSS/CMC в качестве связующего (для электрода LTO-2).

На рис. 5 представлены циклические вольтамперограммы электродов LTO с использованием PVDF и PEDOT:PSS и CMC в качестве связующего вещества при различных скоростях развёртки потенциала от 0.1 до $0.5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

При высоких скоростях развёртки потенциала электрода в отличие от катодного пика анодный пик для электрода LTO-1 на основе PVDF имеет растянутую форму, в то время как для электрода LTO-2 на основе PEDOT:PSS/CMC связующего сохраняется симметричная форма катодных и анодных пиков относительно друг друга на ЦВА-кривых, что дополнительно указывает на меньшую кинетическую и омическую поляризацию.

Токи пиков и площади под ЦВА-кривой для обоих исследуемых материалов увеличиваются с увеличением скорости развёртки потенциала. При этом разность потенциалов катодного и анодного пиков возрастает. Из полученных данных видно, что разность потенциалов пиков для составов, модифицированных PEDOT:PSS/

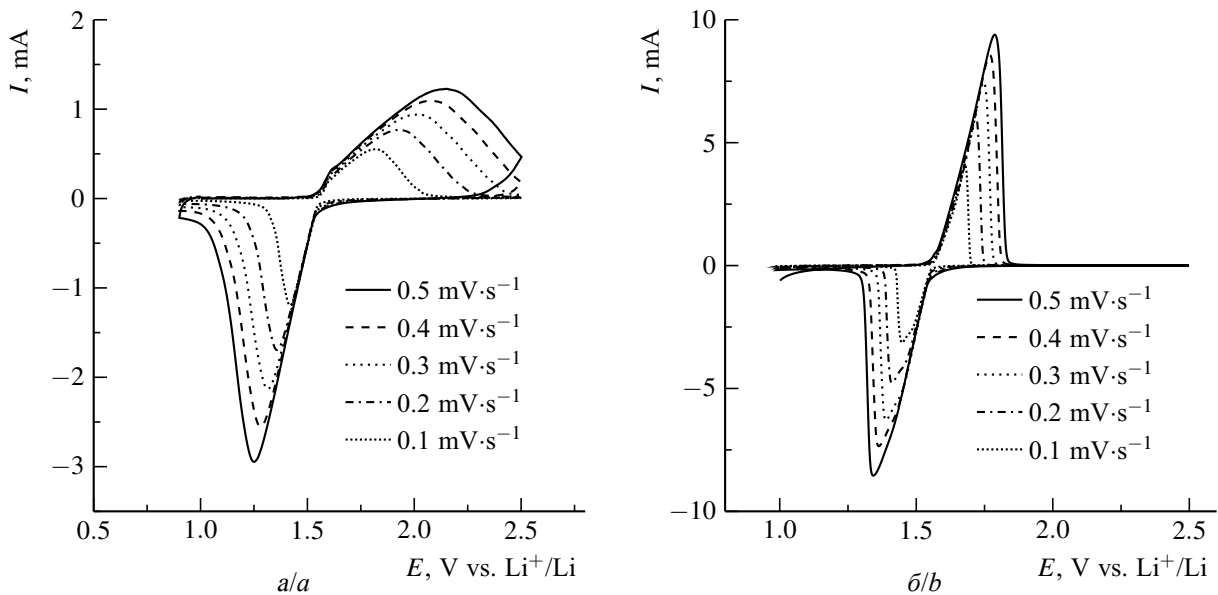


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы: *a* – LTO-1; *b* – LTO-2 электродов при разных скоростях развёртки потенциала электрода

Fig. 5. Cyclic voltammograms curves of electrodes: *a* – LTO-1, *b* – LTO-2 at different scan rates

СМС, во всём диапазоне скоростей развёртки 0.1 до 0.5 мВ·с⁻¹ ниже по сравнению с электродом стандартного состава. Изменение разности потенциалов пиков с ростом скорости развёртки определяется как кинетическими причинами (медленной кинетикой внедрения лития, что приводит к сдвигу потенциала пика с ростом скорости развёртки потенциала в направлении изменения потенциала), так и омическими падениями напряжения в материале. Полученные данные из ЦВА при скоростях развёртки потенциала электрода в диапазоне от 0.1 до 0.5 мВ·с⁻¹ дополнительно указывают на лучшую обратимость электродного процесса при использовании проводящего полимерного связующего.

Анализ зависимости токов пиков от корня квадратного из скорости развёртки потенциала для обоих электродов LTO-1 и LTO-2 показал линейную зависимость (рис. 6).

Для чёткого определения характера лимитирующей стадии электродного процесса зависимости $I_p \sim \nu^{0.5}$ были построены в биполярных координатах (рис. 7).

Как видно из рис. 7, величина тангенса угла наклона зависимости $\lg I_p - \lg \nu$ близ-

ка к 0.5, что характерно для случая диффузионных ограничений процесса интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития. Согласно уравнению Рэндлса–Шевчика (2) из наклона линейной зависимости тока пика от квадратного корня из скорости развёртки потенциала можно оценить эффективный коэффициент диффузии ионов лития:

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A C_0 D_{Li^+}^{1/2} \nu^{1/2}, \quad (2)$$

где I_p – ток пика Li^+ , n – число электронов, участвующих в редокс-процессе; A – площадь электрода, см²; C_0 – молярная концентрация ионов лития, моль·см⁻³) в титанате лития, D_{Li^+} – коэффициент диффузии ионов лития см²·с⁻¹, ν – скорость развёртки потенциала, В·с⁻¹. Путём сравнения наклонов этих двух прямых (отвечающих катодному процессу, см. рис. 6, *a*), можно сделать вывод, что электрод LTO-2 имеет D_{Li^+} в 7 раз больше по сравнению с LTO-1 для процесса разряда (т. е. для процесса литирования).

Рассматривая причины таких различий коэффициентов диффузии следует дать несколько комментариев по проводимым расчётам. При расчётах коэффициентов

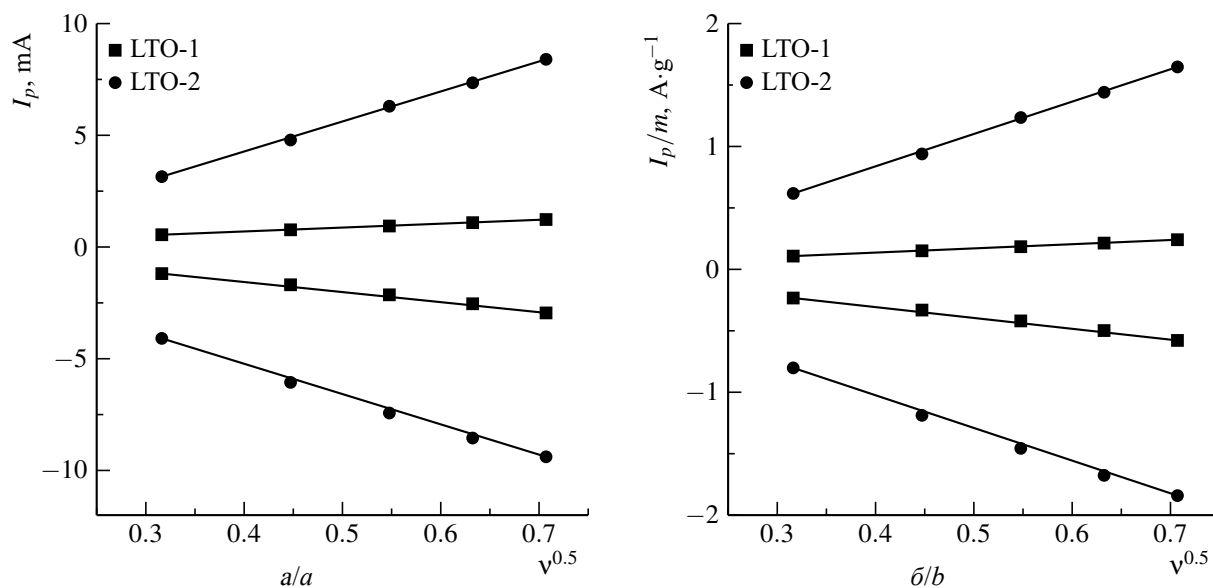


Рис. 6. Зависимости тока (а) и удельного (б) катодных и анодных пиков от корня квадратного из скорости развёртки потенциала

Fig. 6. The dependencies of anode and cathodic peak current (a) and specific current (b) from square root of scan rate

диффузии по уравнению (2) остаётся неясным вопрос об истинной площади поверхности диффузии A , которая, как правило, в большинстве работ принимается равной видимой площади поверхности электрода. Это связано со сложностями оценки истинной площади поверхности диффузии, и данный вопрос не нашёл общепринятого решения на сегодняшний день.

Для оценки возможного влияния разных величин площади поверхности диффузии в образцах электродов LTO-1 и LTO-2 нами были проведены расчёты по исправленным зависимостям токов пиков, нормированных на массу активного материала $Li_4Ti_5O_{12}$, от корня квадратного из скорости развёртки потенциала (см. рис. 6, б).

Можно предположить, что, учитывая статистически одинаковый характер размерного распределения частиц исходного активного компонента $Li_4Ti_5O_{12}$, представление приведённых вольтамперных кривых (см. рис. 4, рис. 6, б) позволяет оценить токи, отнесённые к массе LTO-зёрен, в том же соотношении по величине, что и к истинной площади поверхности (т. е. суммарной по-

верхности всех частиц LTO как активного компонента электрода).

Как показал анализ зависимостей из рис. 6, б величина наклонов зависимостей токов пиков, нормированных на массу, от корня квадратного из скорости развёртки потенциала для электродов LTO-1 и LTO-2 составляют для процесса литирования -1.48 и -2.8 соответственно. Это указывает на сохраняющееся различие в условиях диффузионного переноса лития в исследуемых анодных материалах на основе $Li_4Ti_5O_{12}$. Найденный из полученных зависимостей, исправленных с учётом разных масс активного компонента в составах электродов LTO-1 и LTO-2, эффективный коэффициент диффузии ионов лития для состава LTO-2 получился в 3.6 раза выше по сравнению с таковым для электрода LTO-1. Таким образом, различие в определяемых эффективных коэффициентах диффузии для электродов с разными связующими для LTO-1 и LTO-2 сохраняется.

Поскольку ионная подвижность лития в решётке зёрен титаната лития не должна изменяться под влиянием вводимых в состав материала компонентов (в частности,

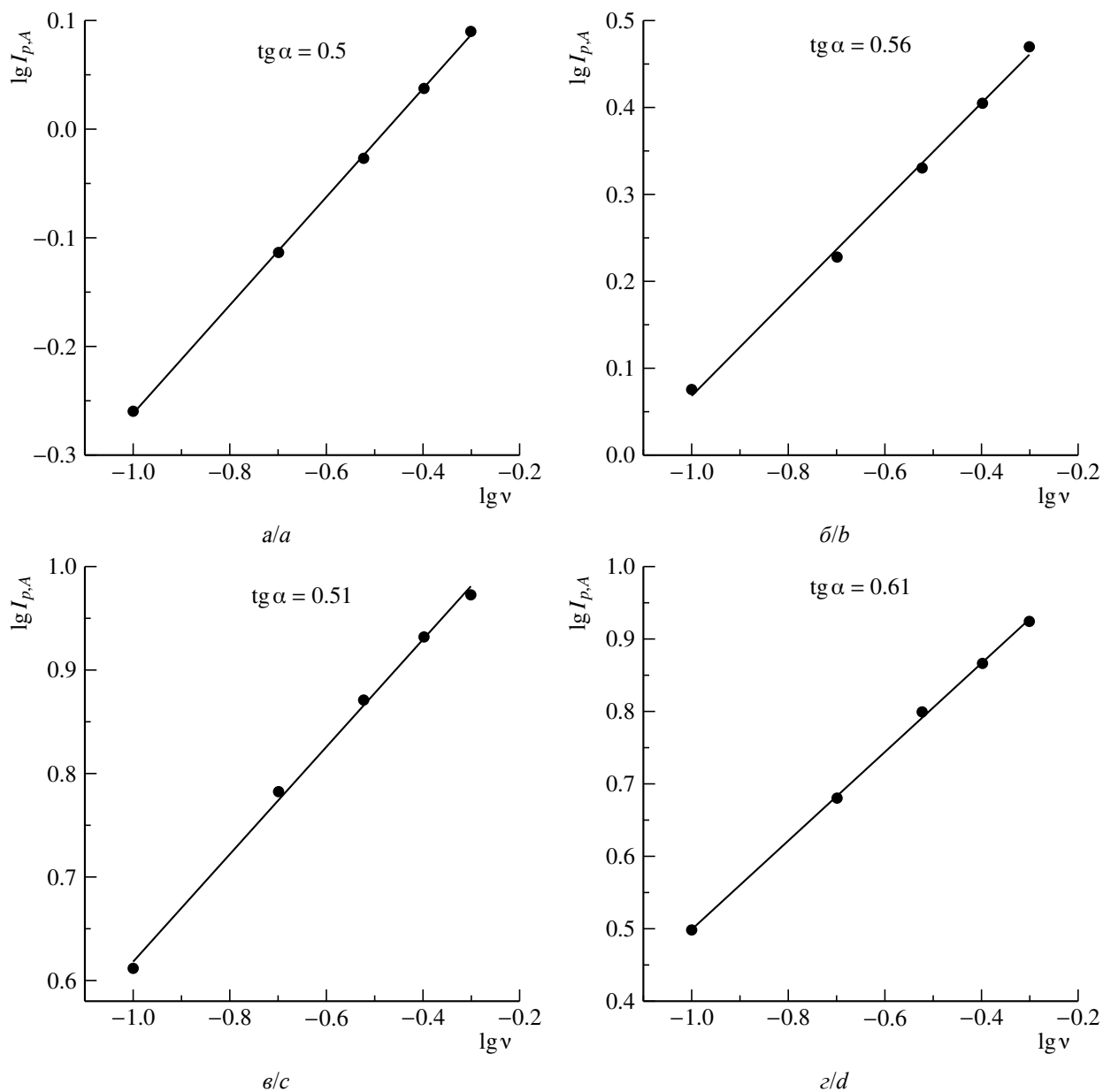


Рис. 7. Зависимости логарифма тока пика от логарифма скорости развёртки потенциала электрода: LTO-1 анодного (а) и катодного (б); LTO-2 анодного (в) и катодного (г) процессов

Fig. 7. The dependencies of anode and cathode logarithmic peak current from square root of scan rate: LTO-1 anode (a) and cathode (b); LTO-2 anode (c) and cathode (d)

связующего), то в качестве рабочей гипотезы для объяснения полученных соотношений величин D_{Li^+} для LTO-1 и LTO-2 можно предположить, что изменение состава и структуры среды, окружающей $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ зёрна, может влиять на условия переноса ионов лития к поверхности зёрен активного материала. Это может быть вызвано как

за счёт изменения пористой структуры окружающей среды (углеродная сажа, связующие и проводящие полимеры), в которой располагается электролит, так и за счёт изменения условий переноса в формирующихся на зёрнах активного компонента слоях SEI. Различные по структуре поверхностные слои из продуктов разложения элект-

тролита (LiF и другие компоненты) могут оказаться наиболее важным фактором повышения сопротивления массопереносу в системе.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют, что замена PVDF связующего на комбинированное PEDOT : PSS/СМС связующее влияет на кинетику заряд-разрядных процессов в материалах на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Однако установление детальных причин такого влияния и проверка выдвинутых предположений требует дополнительных исследований, которые авторы статьи планируют провести в будущем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получен анодный материал на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с водным комбинированным PEDOT : PSS/СМС связующим.

2. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии демонстрируют

сохранение компактной структуры для анодного материала $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с водным комбинированным PEDOT : PSS/СМС связующим после 100 циклов заряда-разряда.

3. Показано, что замена стандартного PVDF связующего на проводящее полимерное связующее позволяет увеличить долю активного компонента $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в составе анодного материала на 10% и увеличить практическую удельную ёмкость материала до 14%.

4. При сопоставлении электрохимического поведения образцов анодных материалов с PEDOT : PSS/СМС-связующим и стандартным PVDF связующим наблюдается различие в кинетике процессов перезарядки. Показано, что замена PVDF-связующего на PEDOT : PSS/СМС улучшает кинетику электрохимического процесса перезарядки $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН А. М. Румянцеву и В. В. Жданову за помощь в осуществлении исследований.

Исследования методами сканирующей электронной микроскопией были проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», методом рентгенофазового анализа – использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00457).

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Alexander M. Rumyantsev and Vasilii V. Zhdanov for the assistance.

The authors would like to thank the Center for X-ray Diffraction Methods and the Interdisciplinary Center for Nanotechnology of Research park of Saint-Petersburg State University for providing common SEM and XRS analysis.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-03-00457).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries : a review // *Energy Environ. Sci.* 2011. Vol. 4. P. 3243–3262.
2. Manthiram A. Materials Challenges and Opportunities of Lithium Ion Batteries // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. Vol. 2. P. 176–184.
3. Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G. Li-ion battery materials : present and future // *Mater. Today.* 2015. Vol. 18. P. 252–264.

4. Zhao B., Ran R., Liu M., Shao Z. A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries : The latest advancements and future perspectives // *Mater. Sci. Eng. R.* 2015. Vol. 98. P. 1–71.
5. Sandhya C. P., John B., Gouri C. Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells : A review // *Ionics* 2014. Vol. 20. P. 601–620.
6. Wang X., Shen L., Li H., Wang J., Dou H., Zhang X. PEDOT coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanorods : Soft che-

mistry approach synthesis and their lithium storage properties // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 129. P. 283–289.

7. Bach S., Pereira-Ramos J., Baffier N. Electrochemical properties of sol-gel $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ // *J. Power Sources*. 1999. Vol. 81–82. P. 273–276.

8. Sun Y.-K., Jung D.-J., Lee Y. S., Nahm K. S. Synthesis and electrochemical characterization of spinel $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Cr}_x\text{Ti}_{(5-2x)/3}]\text{O}_4$ anode materials // *J. Power Sources*. 2004. Vol. 125. P. 242–245.

9. Rho Y. H., Kanamura K. Li^+ ion diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin film electrode prepared by PVP sol-gel method // *J. Solid State Chem*. 2004. Vol. 177. P. 2094–2100.

10. Liu N., Li W., Pasta M., Cui Y. Nanomaterials for electrochemical energy storage // *Front. Phys*. 2014. Vol. 9. P. 323–350.

11. Xiao L., Chen G., Sun J., Chen D., Xu H., Zheng Y. Facile synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets stacked by ultrathin nanoflakes for high performance lithium ion batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2013. Vol. 1. P. 14618–14626.

12. Альвиев X. X. Зависимость ёмкости нанотитаната лития от тока разряда // *Электрохим. энергетика*. 2013. Т. 13, № 4. С. 219–224.

13. Huang S., Wen Z., Zhu X., Lin Z. Preparation and Electrochemical Performance of Spinel-Type Compounds $\text{Li}_4\text{Al}_y\text{Ti}_{5-y}\text{O}_{12}$ ($y = 0, 0.10, 0.15, 0.25$) // *J. Electrochem. Soc*. 2005. Vol. 152. P. A186–190.

14. Li X., Qu M., Yu Z. Structural and electrochemical performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries // *J. Alloys Compd*. 2009. Vol. 487. P. 12–17.

15. Xu D., Wang P., Yang R. Enhanced electrochemical performance of core-shell $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /PTH as advanced anode for rechargeable lithium-ion batteries // *Ceram. Intern*. 2017. Vol. 43. P. 7600–7606.

16. He Z., Xiong L., Chen S., Wu X., Liu W., Huang K. *In situ* polymerization preparation and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -polyaniline anode material // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2010. Vol. 20. P. s262–s266.

17. Apraksin R. V., Eliseeva S. N., Tolstopjatova E. G., Rumyantsev A. M., Zhdanov V. V., Kondratiev V. V. High-rate performance of $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ cathode materials with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate) / carboxymethylcellulose // *Mater. Lett*. 2016. Vol. 176. P. 248–252.

18. Eliseeva S. N., Apraksin R. V., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V. Electrochemical impedance spectroscopy characterization of LiFePO_4 cathode material with carboxymethylcellulose and poly-3,4-ethylenedioxythiophene / polystyrene sulfonate // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 227. P. 357–366.

19. Eliseeva S. N., Levin O. V., Tolstopjatova E. G., Alekseeva E. V., Apraksin R. V., Kondratiev V. V. New functional conducting poly-3,4-ethylenedioxythiophene : polystyrene sulfonate / carboxymethylcellulose binder for improvement of capacity of LiFePO_4 -based cathode materials // *Mater. Lett*. 2015. Vol. 161. P. 117–119.

20. Sun X., Radovanovic. P. V., Cui B. Advances in spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries // *New J. Chem*. 2015. Vol. 39. P. 38–63.

REFERENCES

1. Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, pp. 3243–3262. DOI: 10.1039/c1ee01598b

2. Manthiram A. Materials Challenges and Opportunities of Lithium Ion Batteries, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, vol. 2, pp. 176–184. DOI: 10.1021/jz1015422

3. Nitta N., Wu F. J. T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today*. 2015, vol. 18, pp. 252–264. DOI: 10.1016/j.matod.2014.10.040

4. Zhao B., Ran R., Liu M., Shao Z. A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives. *Mater. Sci. Eng. R*. 2015, vol. 98, pp. 1–71. DOI: 10.1016/j.mser.2015.10.001

5. Sandhya C. P., John B., Gouri C. Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells: a review. *Ionics*, 2014, vol. 20, pp. 601–620. DOI: 10.1007/s11581-014-1113-4

6. Wang X., Shen L., Li H., Wang J., Dou H., Zhang X. PEDOT coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanorods: Soft chemistry approach synthesis and their lithium storage properties. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 129, pp. 283–289. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.02.112

7. Bach S., Pereira-Ramos J., Baffier N. Electrochemical properties of sol-gel $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$. *J. Power Sources*, 1999, vol. 81–82, pp. 273–276. DOI: 10.1016/S0378-7753(98)00216-X

8. Sun Y.-K., Jung D.-J., Lee Y. S., Nahm K. S. Synthesis and electrochemical characterization of spinel $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Cr}_x\text{Ti}_{(5-2x)/3}]\text{O}_4$ anode materials. *J. Power Sources*, 2004, vol. 125, pp. 242–245. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.08.013

9. Y. H. Rho, K. Kanamura, Li^+ ion diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin film electrode prepared by PVP sol-gel method. *J. Solid State Chem.*, 2004, vol. 177, pp. 2094–2100. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.02.018

10. Liu N., Li W., Pasta M., Cui Y. Nanomaterials for electrochemical energy storage. *Front. Phys.*, 2014, vol. 9, pp. 323–350. DOI: 10.1007/s11467-013-0408-7

11. Xiao L., Chen G., Sun J., Chen D., Xu H., Zheng Y. Facile synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets stacked by ultrathin nanoflakes for high performance lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, pp. 14618–14626. DOI: 10.1039/c3ta12569f
12. Alviev Kh. Kh. Zavisimost' jomkosti nanotitanata litija ot toka razrjada [The effect of discharge current upon capacity of lithium nanotitanate]. *Elektrokhimicheskaya Energetika [Electrochemical Energetics]*, 2013, vol. 13, no. 4, pp. 219–224 (in Russian).
13. Huang S., Wen Z., Zhu X., Lin Z. Preparation and Electrochemical Performance of Spinel-Type Compounds $\text{Li}_4\text{Al}_y\text{Ti}_{5-y}\text{O}_{12}$ ($y = 0, 0.10, 0.15, 0.25$). *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152. P. A186–190. DOI: 10.1149/1.1833315
14. Li X., Qu M., Yu Z. Structural and electrochemical performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ as anode material for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 2009, vol. 487, pp. 12–17. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.07.176
15. Xu D., Wang P., Yang R. Enhanced electrochemical performance of core-shell $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / PTH as advanced anode for rechargeable lithium-ion batteries. *Ceram. Int.*, 2017, vol. 43, pp. 7600–7606. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.03.053
16. He Z., Xiong L., Chen S., Wu X., Liu W., Huang K. *In situ* polymerization preparation and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -polyaniline anode material. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2010, vol. 20, pp. s262–s266. DOI: 10.1016/S1003-6326(10)60052-0
17. Apraksin R. V., Eliseeva S. N., Tolstopjatova E. G., Rumyantsev A. M., Zhdanov V. V., Kondratiev V. V. High-rate performance of $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ cathode materials with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate) / carboxymethylcellulose. *Mater. Lett.*, 2016, vol. 176, pp. 248–252. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.04.106
18. Eliseeva S. N., Apraksin R. V., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V. Electrochemical impedance spectroscopy characterization of LiFePO_4 cathode material with carboxymethylcellulose and poly-3,4-ethylenedioxythiophene / polystyrene sulfonate. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 227, pp. 357–366. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.12.157
19. Eliseeva S. N., Levin O. V., Tolstopjatova E. G., Alekseeva E. V., Apraksin R. V., Kondratiev V. V. New functional conducting poly-3,4-ethylenedioxythiophene : polystyrene sulfonate / carboxymethylcellulose binder for improvement of capacity of LiFePO_4 -based cathode materials. *Mater. Lett.*, 2015, vol. 161, pp. 117–119. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.08.078
20. Sun X., Radovanovic P. V., Cui B. Advances in spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries. *New J. Chem.*, 2015, vol. 39, pp. 38–63. DOI: 10.1039/C4NJ01390E

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Шкреба Екатерина Владимировна – магистрант, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет. Мобильный тел.: +7-905-279-4637, e-mail: sunny-cat27@mail.ru

Елисеева Светлана Николаевна – кандидат химических наук, доцент, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет. Служебный тел.: +7 (812) 428-69-00, мобильный тел.: +7-911-227-4297, e-mail: svetlana.eliseeva@spbu.ru

Апраксин Ростислав Валерьевич – аспирант, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет. Мобильный тел.: +7-904-643-4186, e-mail: apraksinchem@gmail.com

Кондратьев Вениамин Владимирович доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой электрохимии, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет. Служебный тел.: +7 (812) 428-69-00, мобильный тел.: +7-921-337-4332, e-mail: vkondratiev@mail.ru