

водства: учебник. – М.: Изд-во МГТУ, 1994. – 320 с.

4. Судакас, Л. Г. Фосфатные вяжущие системы. Санкт-Петербург. – 2008. – С. 45, 105-114.

УДК 541.13

Стенина И.А.¹, Шайдуллин Р.Р.², Ярославцев А.Б.¹,

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ЛИТИЯ И ПОИАНИЛИНА В КАЧЕСТВЕ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются в электронной промышленности, мобильных телефонах, ноутбуках, видеокамерах и пр. Наиболее распространены ЛИА с графитовым анодом. Последний, однако, имеет целый ряд недостатков таких, как быстрая потеря мощности при циклировании, значительное изменение объема материала в ходе интеркаляции/деинтеркаляции лития, возможность образования литиевых дендритов, что в конечном итоге приводит к быстрому разрушению и к риску возгорания литий-ионных аккумуляторов на его основе. Перспективным анодным материалом ЛИА является титанат лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), у которого изменение объема элементарной ячейки в ходе интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития составляет менее 1%, что наряду с минимальной вероятностью формирования дендритов лития позволяет обеспечить долговечность и безопасность аккумулятора. С другой стороны, электронная и ионная проводимости $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ относительно невелики, что ограничивает его практическое применение [1]. Для улучшения электрохимических характеристик электродных материалов используют нанесение высокопроводящих покрытий, в частности полианилина (ПАНИ). Целью данной работы были синтез и исследование композиционных материалов на основе титаната лития и полианилина ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /ПАНИ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /С/ПАНИ).

Методом полимеризации *in situ* синтезированы композиционные материалы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /ПАНИ, а также материалы с предварительно нанесенным углеродным покрытием - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /С/ПАНИ. Мольное отношение титаната лития и анилина варьировали в интервале от 8 до 0,25. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии

полианилин равномерно распределен на поверхности титаната лития. Для образца с минимальным содержанием полианилина ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/5\text{C}/\text{ПАНИ}(8:1)$) толщина слоя ПАНИ составляет 2-3 нм.

Показано, что введение полианилина приводит к значительному увеличению электронной проводимости материалов с $\sim 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для титаната лития до $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}/\text{ПАНИ}$ (рис.1).

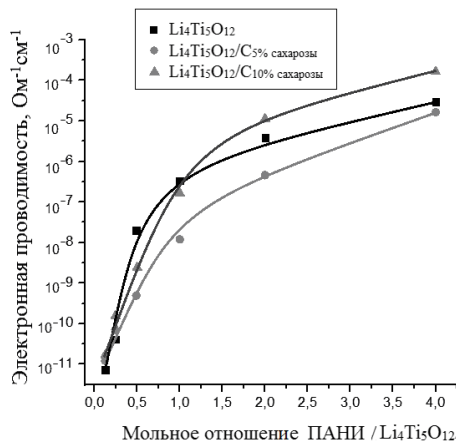


Рисунок 1 – Зависимости электронной проводимости полученных композитов от мольного отношения ПАНИ: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и ПАНИ: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$.

В ИК-спектрах исследуемых образцов интенсивности пиков $\text{C}=\text{C}$ хиноидной формы и $\text{C}-\text{C}$ бензойной формы при 1500 и 1584 см^{-1} [2] приблизительно равны, что свидетельствует об образовании высокопроводящей эмеральдиновой формы полианилина, в которой количество аминных и хинониминных звеньев эквивалентно.

При низкой плотности тока емкость полученных образцов близка к теоретической с учетом снижения концентрации электрохимически активного компонента. Наиболее высоких значений емкости при быстром заряде/разряде удалось добиться при использовании мольного отношения $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и анилина 8:1 (рис.2). Так, при плотности тока $\sim 5\text{C}$ разрядная емкость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}/\text{ПАНИ}$ составляет 91 мАч/г , что значительно превышает разрядную емкость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (45 мАч/г) в аналогичных условиях. Увеличение содержания полианилина приводит к падению электрохимической емкости композиционных материалов даже при малых плотностях тока.

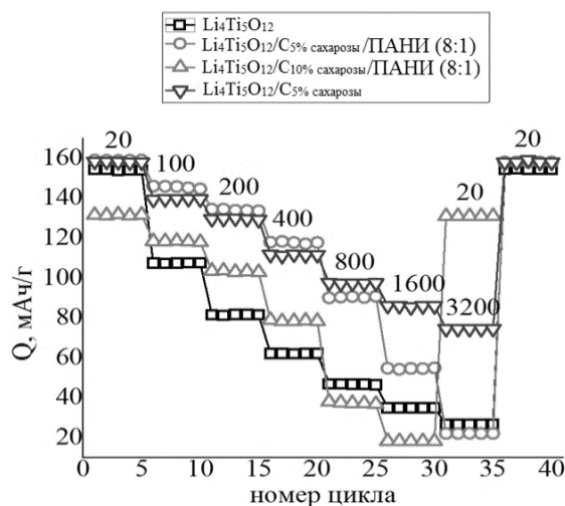


Рисунок 2 – Изменение разрядной емкости образцов титаната лития при циклировании. Плотность тока [мА/г] указана на рисунке.

С ростом содержания полианилина наблюдается падение электрохимической емкости всех полученных образцов как с углеродным, так и без углеродного покрытия.

В целом, при больших плотностях тока композиты с полианилином проявляют себя хуже, чем аналогичные немодифицированные образцы. Видимо, при малых плотностях тока определяющее значение для интеркаляции лития имеет электронная проводимость материала, в то время как при больших плотностях тока высокая толщина покрытия замедляет диффузию лития. По всей видимости, улучшение электрохимических параметров для композиционного материала может быть достигнуто только при низкой толщине проводящего покрытия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
(проект № 16-29-05241-офи).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. P. Cong, X. C. Ren, P. Wang and S. H. Yu, Energy Environ. Sci., 2013, 6, 1185–1191.
2. MacDiarmid A.G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. Synth. Met. 2002. V. 125. P. 11-22.J.C.