

УДК 544.65

## ИМПЕДАНС $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ ЭЛЕКТРОДОВ С КОМБИНИРОВАННЫМ ПРОВОДЯЩИМ ПОЛИМЕРНЫМ СВЯЗУЮЩИМ PEDOT:PSS И КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ<sup>1</sup>

© 2019 г. Р. В. Апраксин<sup>а</sup>, С. Н. Елисева<sup>а</sup>, М. А. Каменский<sup>а</sup>, Е. Г. Толстопятова<sup>а</sup>,  
Г. Г. Ланг<sup>б</sup>, В. В. Кондратьев<sup>а, \*</sup>

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

<sup>б</sup>Будапештский университет им. Эотвеша Лоранда, Институт химии  
ул. Пазмани, 1А, Будапешт, 1117 Венгрия

\*e-mail: v.kondratev@spbu.ru

Поступила в редакцию 02.02.2019 г.

После доработки 30.04.2019 г.

Принята к публикации 20.05.2019 г.

В данной работе проведено исследование электрохимических свойств катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов на основе смешанного фосфата лития–железа–марганца  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$  (LFMP), полученных с использованием проводящего полимерного связующего, содержащего поли-3,4-этилендиокситиофен: полистиролсульфонат (PEDOT:PSS) и карбоксиметилцеллюлозу (СМС). Результаты сопоставлены с материалом на основе  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ , приготовленным с традиционным связующим поливинилиденфторидом (PVDF). Электродный материал со связующим PEDOT:PSS/СМС демонстрирует повышенные функциональные характеристики по сравнению с электродами с традиционным связующим. Установлено, что замена традиционного связующего на комбинированное проводящее связующее PEDOT:PSS/СМС в составе катодного материала на основе LFMP приводит к увеличению удельной емкости катодного материала. Особенно заметные преимущества материала по удельной емкости проявляются при высоких токах (до 10 С), что можно объяснить повышением скорости процессов перезарядки материала за счет значительного снижения сопротивления переносу заряда и возрастания кажущегося коэффициента диффузии ионов лития.

**Ключевые слова:** фосфат лития–железа–марганца, литий-ионные аккумуляторы, связующий материал, проводящий полимер, PEDOT:PSS, карбоксиметилцеллюлоза, циклическая вольтамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса

**DOI:** 10.1134/S0424857019110021

### ВВЕДЕНИЕ

Катодные материалы на основе фосфата лития–железа  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) относятся к числу перспективных материалов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), поскольку удачно сочетают в себе хорошие электрохимические свойства, высокую термическую и химическую стабильность с экологической безопасностью и низкой ценой [1–4]. Однако недостатками LFP-материалов является сравнительно низкая удельная энергия и низкая электронная проводимость. Эффективным путем повышения удельной энергии является допирование ионами переходных металлов, например марганцем, что приводит к образованию смешанных фосфатов железа и марганца  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$

[5–14]. Смешанные фосфаты имеют аналогичную LFP структуру оливина, а потенциалы редокс-переходов марганца имеют более положительные значения по сравнению с железом. При этом проводимость смешанного фосфата повышается незначительно. Основным подходом для повышения проводимости электродных материалов, в частности на основе простых и смешанных фосфатов железа и марганца, является нанесение проводящих покрытий на частицы активного материала или распределение активного материала в проводящей матрице. В качестве проводящих покрытий чаще всего выступают различные углеродные материалы [3, 4, 15–19], альтернативным вариантом является использование проводящих полимеров [4, 20–29].

Среди большого количества проводящих полимеров можно выделить поли-3,4-этиленди-

<sup>1</sup> Статья посвящена 80-летию юбилею профессора В.В. Малова, внесшего большой вклад в развитие ряда современных направлений в электрохимии.

**Таблица 1.** Составы композитных катодных материалов на основе C-LFMP

Состав	C-LFMP, %	C, %	PEDOT:PSS, %	СМС, %	PVDF, %
LFMP <sub>PVDF</sub>	84	8	0	0	8
LFMP <sub>PEDOT:PSS/СМС</sub>	92	4	2	2	0

окситиофен (PEDOT) [20–23, 26–29]. Пленки PEDOT обладают термической и химической стабильностью, проводимостью в широком диапазоне потенциалов. При использовании в качестве противоиона полимерного аниона, такого как полистиролсульфонат (PSS), создается возможность получения водных полимерных дисперсий PEDOT:PSS. Существует готовая коммерческая водная полиэлектролитная дисперсия с содержанием 1.3 мас. % PEDOT:PSS, использование которой значительно упрощает процесс получения композитных материалов и их нанесение на подложки.

Полученные ранее для LFP положительные эффекты от введения комбинированного связующего PEDOT:PSS и карбоксиметилцеллюлозы (СМС) [20–23, 26–28] были также подтверждены в работе [29] для катодного материала  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$  (LFMP) с целью демонстрации универсальности разработанного подхода по модификации катодных материалов ЛИА с помощью проводящего полимерного связующего. Исследование LFMP-катодного материала с предложенным нами проводящим связующим [29] показало высокую эффективность в повышении функциональных свойств материалов ЛИА. Под катодным материалом здесь и далее мы будем рассматривать композицию активного зерна (смешанного фосфата лития–железа–марганца) с проводящими и связующими добавками (углеродная сажа, СМС, PEDOT:PSS). Включение проводящего полимера в состав электродного материала может влиять на проводимость электродного материала и создавать условия для быстрого протекания процессов перезарядки. Кроме того, добавка проводящего полимера может способствовать улучшению контакта между частицами активного материала, что может приводить к увеличению стабильности в ходе длительных циклов перезарядки.

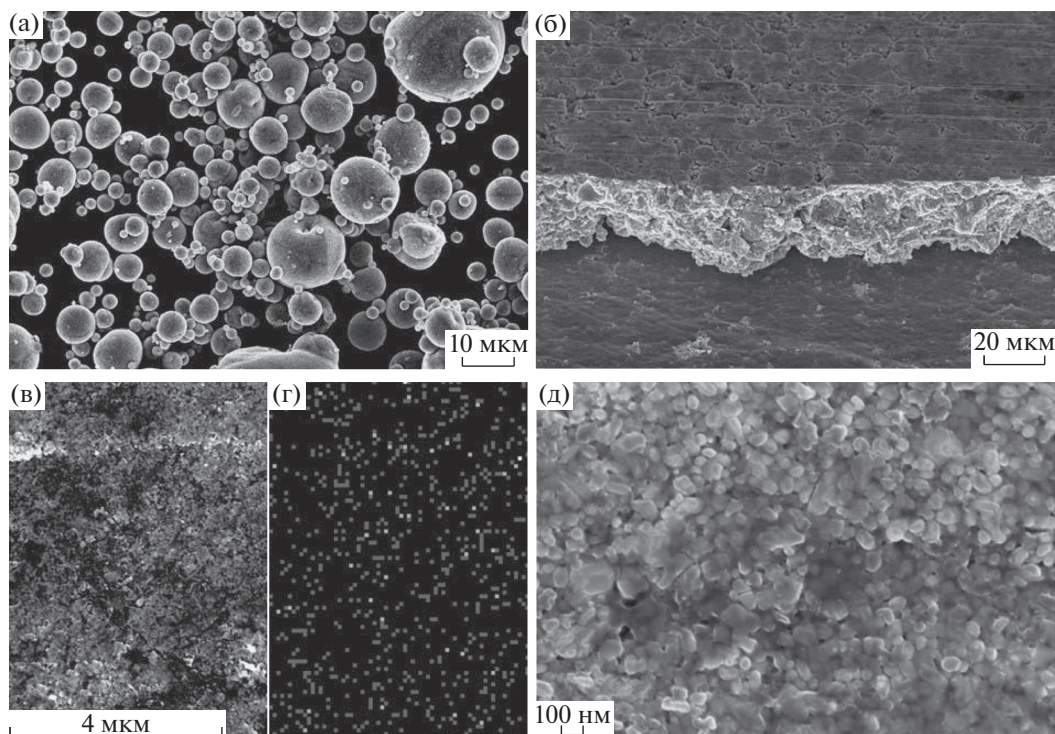
Поскольку катодный материал является многокомпонентной системой, электроактивные зерна находятся в среде, которая включает углеродную сажу, связующее, проводящие полимерные добавки, что потенциально может влиять на условия переноса ионов к поверхности зерен активного материала. Целью данной работы являлось исследование кинетики электродных процессов в катодном материале на основе  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ , содержащего проводящее связующее (смесь PEDOT:PSS и СМС), методом спек-

троскопии электрохимического импеданса. Для проведения исследований кинетики заряд-разрядных процессов нами были приготовлены электроды одного из перспективных составов на основе LFMP с проводящим связующим [29] и электроды с использованием традиционного связующего поливинилиденфторида. С помощью анализа спектров импеданса для разных по составу электродов нами в данной работе получены и обсуждаются кинетические параметры (сопротивления переносу заряда  $R_{ct}$  и сопротивления слоя твердого электролита  $R_{SEI}$ , константы Варбурга  $\sigma_w$ ), характеризующие процессы переноса заряда в исследуемых материалах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все использованные в работе реагенты были коммерчески доступными. Для изготовления электродов использовали карбонизированный  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$  (C-LFMP) от Clariant Produkte GmbH (Германия). В качестве проводящей добавки использовали углеродную сажу (C) “Super C65”, Tincal Inc. (Бельгия), связующим материалом являлась 1.3%-ная водная дисперсия поли-3,4-этилендиокситиофена/полистиролсульфоната (PEDOT:PSS) от Aldrich в смеси с карбоксиметилцеллюлозой (СМС) от MTI Corp. (США). Для изготовления электродов стандартного состава использовали поливинилиденфторид (PVDF), Aldrich, растворенный в N-метилпирролидоне (NMP), Aldrich. Использовали коммерческий электролит TCE918 (на основе 1 M  $\text{LiPF}_6$  в 1 : 1 EC/DEC) от Tinci Materials Technology Ltd. (Китай) и сепаратор Celgard® 2325 (США). Катодные материалы готовили путем механического смешения активного материала C-LFMP, углеродной сажи и связующих в массовых соотношениях, указанных в табл. 1.

Как видно из табл. 1, по сравнению с электродом стандартного состава (LFMP<sub>PVDF</sub>), для электродов LFMP<sub>PEDOT:PSS/СМС</sub> массовая доля вводимых добавок была снижена до 8%, поскольку проводящий полимер может выполнять одновременно роль и проводящей добавки, и связующего. Полученные смеси наносили аппликатором с фиксированным зазором на алюминированную фольгу, затем сушили в вакууме при 80°C. Карбоксиметилцеллюлоза в составе LFMP<sub>PEDOT:PSS/СМС</sub> использовалась для повышения адгезии электродного материала к подложке. Электрохимические характе-



**Рис. 1.** СЭМ-изображения: а – исходных зерен С-LFMP; б – компактного слоя свежеприготовленного электрода  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  на алюминиевой подложке; в – поверхности электрода  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$ ; г – карта распределения серы по поверхности этого электродного участка; д – электрода  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  (ув.  $\times 100000$ ).

ристики полученного материала сравнивали с характеристиками электрода стандартного состава  $\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$ , соотношение компонентов в котором было выбрано на основании литературных данных.

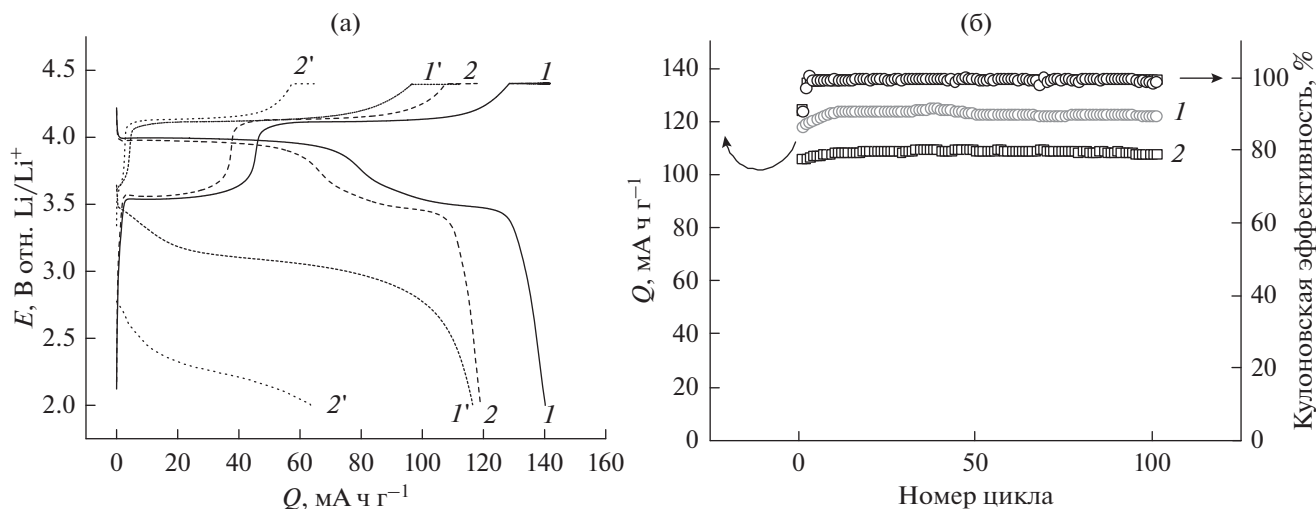
Морфологию и структуру полученных композитных материалов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (SUPRA 40VP Carl Zeiss, Германия) и энергодисперсионного рентгеновского анализа (Bruker-AXS D8 DISCOVER).

Электрохимические свойства катодных материалов исследовали в составе макетов литий-ионных аккумуляторов в стандартных двухэлектродных ячейках (coin-cell) типа CR2032 с литиевым анодом. Все потенциалы в работе приводятся относительно  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Сборка ячеек проводилась в сухом перчаточном боксе (VAC, США) в атмосфере аргона. Заряд-разрядные характеристики макетов ЛИА получены на зарядно-разрядных стендах (Neware Battery Testing Instruments, Китай) в интервале потенциалов от 2.0 до 4.4 В током 0.2–10 С (1 С соответствует  $170 \text{ mA g}^{-1}$ ). Полученные емкости ( $Q$ ) нормировали на массу катодного материала за вычетом массы подложки. В ряде случаев оценивали величины емкостей, нормированных только на массу активного материала

( $Q_{\text{LFMP}}$ ). Видимая площадь электродов составила  $1.77 \text{ cm}^2$ . Исследования методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса проводили на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT30/FRA2 (EcoChemie, Нидерланды). Импедансные измерения были проведены в диапазоне частот  $100 \text{ кГц} - 0.1 \text{ Гц}$  для полностью заряженного состояния ячейки при  $E = 4.4 \text{ В}$  и для полностью разряженного состояния ячейки при  $E = 2.0 \text{ В}$  с амплитудой 5 мВ. Все тесты проводили при комнатной температуре  $25^\circ\text{C}$ . Для расчетов импедансных спектров использовали ПО Autolab Nova 1.11.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфологию материала  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Изучение морфологии материала  $\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$  проводилось нами ранее [29]. На рис. 1а представлено СЭМ-изображение исходных зерен С-LFMP. Видно, что исходный материал С-LFMP представляет собой агрегаты в виде сфер размером от 1 до 10 мкм. Соотношение  $\text{Mn} : \text{Fe}$  соответствует 0.6 : 0.4 в исходном С-LFMP было подтверждено рентгеновским энергодисперсионным анализом.



**Рис. 2.** (а) Заряд-разрядные кривые для электродов; 1, 1' – LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub>, 2, 2' – LFMP<sub>PVDF</sub>, 1 и 2 – при 0.2 С, 1' и 2' – при 10 С. (б) Зависимость емкости от числа циклов при 1С для LFMP-материалов и кулоновская эффективность.

Полученные электроды продемонстрировали хорошую адгезию к алюминиевой подложке. Средняя толщина слоя намазки для электрода LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> составила 20 мкм (рис. 1б). На рис. 1в, 1г представлено картирование распределения серы по поверхности электрода, показывающее достаточно равномерное распределение компонента PEDOT:PSS. Электрод LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> с комбинированным связующим PEDOT:PSS/CMC имеет компактную, плотную структуру. На поверхности электроактивных зерен LFMP и между ними видно наличие полимерного покрытия (рис. 1д).

На рис. 2 представлено сравнение емкостных характеристик электродов LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> и LFMP<sub>PVDF</sub>. Из заряд-разрядных кривых при 0.2 С (рис. 2а), установлено, что для LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> наблюдается емкость на разряде 139 мА ч г<sup>-1</sup> (в расчете на массу активного материала  $Q_{\text{LFMP}} = 151 \text{ мА ч г}^{-1}$ ), для LFMP<sub>PVDF</sub> – 119 мА ч г<sup>-1</sup> (в расчете на массу активного материала  $Q_{\text{LFMP}} = 142 \text{ мА ч г}^{-1}$ ). Это свидетельствует о том, что замена традиционного связующего PVDF в составе катодного материала на основе LFMP на комбинированное проводящее связующее PEDOT:PSS/CMC приводит к увеличению удельной емкости катодного материала при токе 0.2 С на 14% при расчете на массу катодного материала без учета массы подложки. Увеличение удельной емкости при расчете на массу электрода ( $Q$ ) при низких токах разряда (0.2 С) связано, прежде всего, с увеличением массовой доли активного материала (с 84 до 92%). При токе 10С (рис. 2а, кривые 1' и 2') емкость для LFMP<sub>PVDF</sub> составила 63 мА ч г<sup>-1</sup> (в рас-

чете на массу активного материала  $Q_{\text{LFMP}} = 75 \text{ мА ч г}^{-1}$ ), что почти в 2 раза ниже емкости для LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> – 116 мА ч г<sup>-1</sup> ( $Q_{\text{LFMP}} = 121 \text{ мА ч г}^{-1}$ ). Такое различие в поведении LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> и LFMP<sub>PVDF</sub> на высоких токах разряда может быть связано с меньшими кинетическими и диффузионными ограничениями в случае использования связующего PEDOT:PSS/CMC. Таким образом, с увеличением величины тока (или скорости разряда) емкость электродов, модифицированных проводящим комбинированным связующим выше, чем для электродов стандартного состава, что свидетельствует о более эффективном и полном протекании процессов перезарядки при высоких токах.

На рис. 2б представлены зависимости емкости от номера цикла для электродов LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> и LFMP<sub>PVDF</sub> при токе 1 С. В ходе 100 циклов заряда-разряда электроды LFMP<sub>PVDF</sub> и LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> продемонстрировали высокую стабильность. Падение емкости составило около 1%. Кулоновская эффективность от номера цикла приведена на рис. 2, она близка к 100%.

Таким образом, из сравнения двух типов электродов на основе LFMP следует, что для LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> по сравнению с электродом стандартного состава LFMP<sub>PVDF</sub> наблюдались улучшенные функциональные характеристики. Электроды LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> продемонстрировали более высокую удельную емкость как при малых токах разряда, так и при высоких, а также высокую стабильность при продолжительном циклировании, что позволяет считать состав LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> перспективным к использова-

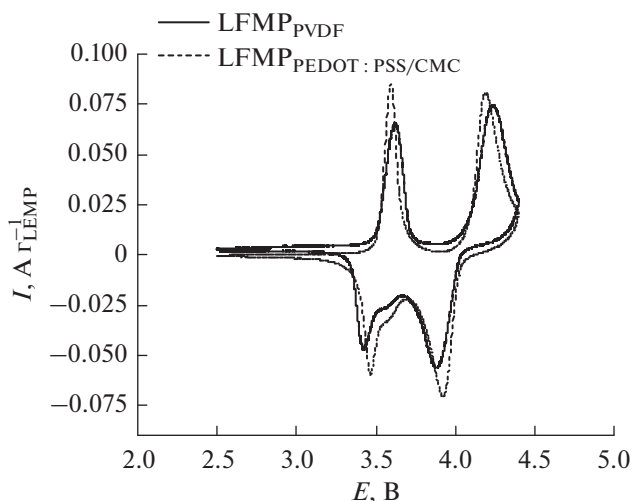


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  и  $\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$ ,  $\nu = 0.05 \text{ мВ с}^{-1}$ .

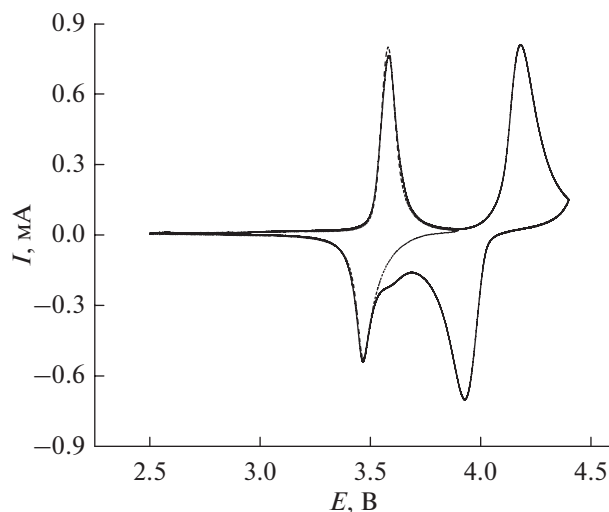


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  в диапазоне потенциалов 2.5–3.9 В и 2.5–4.4 В.  $\nu = 0.05 \text{ мВ с}^{-1}$ .

нию. С целью установления факторов, которые обеспечивают повышенные функциональные характеристики электрода состава  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$ , нами было проведено исследование кинетики заряд-разрядных процессов для полученных электродов в составе макетов аккумуляторов типа coin-cell методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии фарадеевского импеданса.

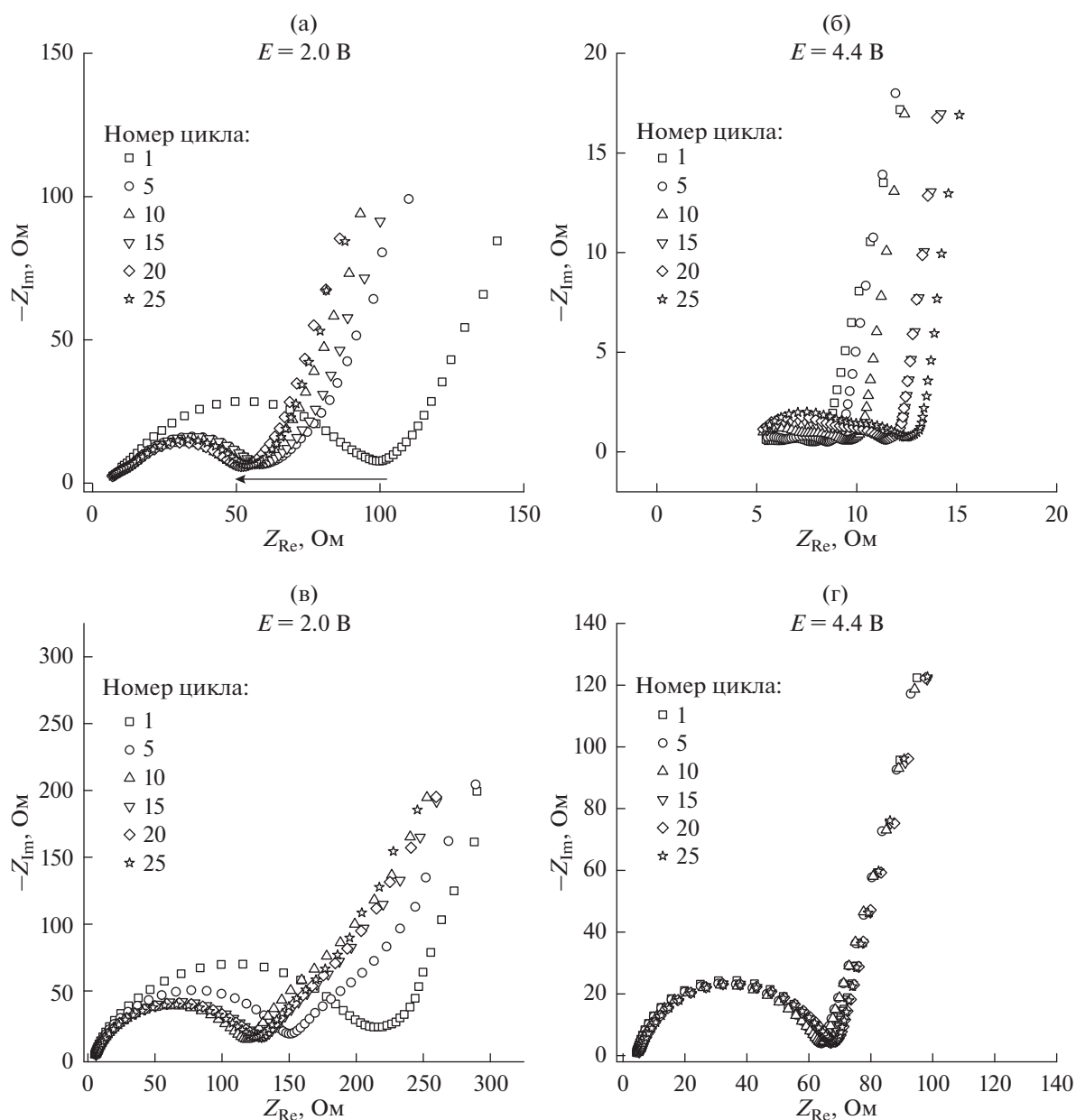
На рис. 3 представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА) для электродных материалов  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  и  $\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$ . Измерения проводились в диапазоне потенциалов от 2.5 до 4.4 В со скоростью развертки потенциала  $0.05 \text{ мВ с}^{-1}$ . Токи на ЦВА нормированы на массу активного материала С-LFMP. На ЦВА LFMP-электродов наблюдаются две пары хорошо выраженных редокс-пииков, соответствующих редокс-переходам  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  при потенциалах около 3.6 и 4.2 В (табл. 2), которые сопровождаются интеркаляцией ионов лития. Для модифицированного состава  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  наблюдается более острая форма пииков и меньшая разность потенциалов катодного и анодного пииков по сравнению с электродом  $\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$  (табл. 2), что свидетельствует о меньших кинетических ограничениях и меньшем омическом сопротивлении материала. Большая площадь пииков для ЦВА электрода  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  указывает на более

высокие значения удельной емкости, что согласуется с данными гальваностатических кривых заряда-разряда. На ЦВА обоих электродов наблюдается наличие дополнительного катодного пиика при потенциале 3.6 В.

На рис. 4 представлены циклические вольтамперограммы  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  в зависимости от диапазона циклирования. В диапазоне потенциалов 2.5–3.9 В на ЦВА  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  наблюдается одна пара пииков, что соответствует окислению-восстановлению железа. При циклировании  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  в диапазоне потенциалов 2.5–4.4 В наблюдается дополнительная пара пииков, отвечающая переходу  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ . При сравнении двух ЦВА (рис. 4) можно сделать вывод, что дополнительный пиик при 3.6 В на катодной ветви не наблюдается при ограничении диапазона ЦВА до 3.9 В. Появление дополнительного катодного пиика на ЦВА наблюдалось в работах [12, 13] для смешанного фосфата железа и марганца. Появление такого пиика в работе [12] объясняется наличием дополнительной химической стадии при разряде LFMP. В [13] говорится о расширении области твердых растворов для LFMP-материалов, на заряде реализуется практически только двухфазный механизм, на разряде существенным оказывается вклад механизма с образованием твердых растворов.

Таблица 2. Потенциалы катодного и анодного пииков ЦВА  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  и  $\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$

Состав	$E_{\text{p,a(Fe)}}$ , В	$E_{\text{p,a(Mn)}}$ , В	$E_{\text{p,c(Fe)}}$ , В	$E_{\text{p,c(Mn)}}$ , В	$\Delta E_{\text{p(Fe)}}$ , В	$\Delta E_{\text{p(Mn)}}$ , В
$\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$	3.62	4.23	3.42	3.88	0.20	0.35
$\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$	3.59	4.19	3.47	3.91	0.12	0.28



**Рис. 5.** Зависимость импедансных спектров LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> (а), (б) и LFMP<sub>PVDF</sub> (в), (г) от номера цикла в ходе регистрации заряд-разрядных кривых при токе 1 С при  $E = 2.0$  В и при  $E = 4.4$  В.

На рис. 5 представлены спектры электрохимического импеданса в координатах Найквиста для электродов LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> и LFMP<sub>PVDF</sub>. Перед снятием спектров импеданса ячейки предварительно подвергали заряд-разряду током 1С. Импедансные спектры снимали при конечных потенциалах заряда ( $E = 4.4$  В) и разряда ( $E = 2.0$  В) после каждого цикла. Выбор потенциалов для измерений спектров электрохимического импеданса при полностью заряженном и разряженном состоянии связан с тем, что при этих потенциалах для LFMP характерны узкие области стабильных

твердых растворов. Согласно результатам *in situ* рентгенографических исследований LFMP-материалов установлено, что при малых степенях интеркаляции/деинтеркаляции лития в зерне ( $x < 0.1$ ) имеет место механизм твердых растворов, в то время как в области больших степеней интеркаляции лития ( $0.1 < x < 0.9$ ) имеет место фазовый переход [8, 13, 30].

Из рис. 5 видно, что вид импедансных спектров зависит от состава электродов, потенциала и номера цикла. Как следует из рис. 5, форма импедансных спектров для обоих электродов ста-

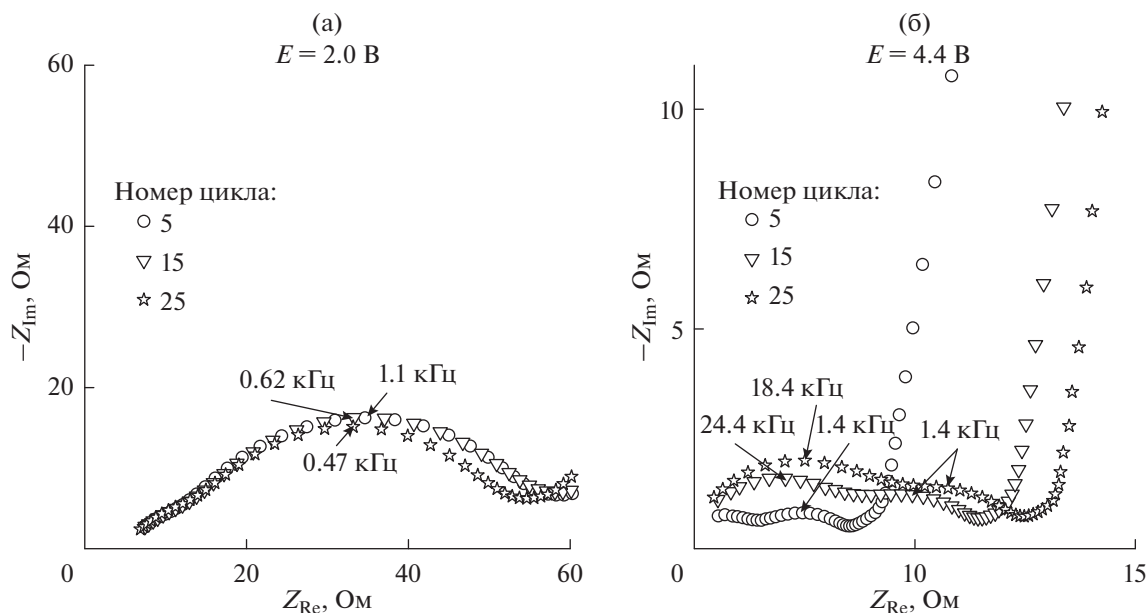


Рис. 6. Увеличенные участки импедансных спектров  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  в зависимости от номера цикла при  $E = 2.0$  В (а) и при  $E = 4.4$  В (б).

билизируется с увеличением номера цикла и мало меняется после 9-го цикла. Так при потенциале  $E = 2.0$  В на импедансных спектрах  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  (рис. 5а) и  $\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$  (рис. 5в) визуально наблюдается одна выраженная полуокружность, диаметры которой были разными для разных по составу электродов. Диаметр полуокружности при  $E = 2.0$  В, указывающий на межфазное сопротивление переносу заряда, для ячеек с электродом  $\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$  был заметно больше (220 Ом для 1-го цикла, 125 Ом для 25-го цикла), чем в случае электродов  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  (100 Ом для 1-го цикла, 50 Ом для 25-го цикла).

При потенциале 4.4 В на импедансных спектрах  $\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$  (рис. 5г), в отличие от  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$ , доминирует одна полуокружность, которая практически не изменяется с ростом числа циклов заряда-разряда. Таким образом, эффекты, связанные предположительно с развитием слоя твердого электролита в  $\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$  менее выражены. Одновременно, на основе полученных данных при потенциале 4.4 В для  $\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$  (рис. 5г) можно сделать вывод, что влияние противоионного слоя  $\text{Li/Li}^+$  практически не проявляется в импедансе ячеек, что дополнительно подкрепляет интерпретацию спектров двухэлектродных ячеек, как импеданс катодов в зависимости от их состава.

Для установления природы процессов мы провели анализ динамики изменения двух наблюдаемых на спектрах  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  полуокружностей от номера цикла заряда-разряда с отнесением частот максимумов (рис. 6), считая их

характеристическими величинами для каждого из процессов. На импедансных спектрах электрода  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  при  $E = 2.0$  В (рис. 6а) первый участок в области высоких частот (100–10 кГц) практически не изменяется в зависимости от номера цикла, а второй участок, на котором наблюдается выраженная полуокружность с максимумами частот около 0.47–1.1 кГц, слегка уменьшается к 25-му циклу. Как видно из рис. 6б, при потенциале 4.4 В на импедансных спектрах  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  на 5-м цикле наблюдается одна четко выраженная полуокружность с максимумом частоты при 1.4 кГц и участок в области высоких частот (до 10.5 кГц), который с ростом числа последовательных циклов заряда-разряда дополняется еще одной полуокружностью с частотами максимума от 18.4 до 24.4 кГц, в то время как диаметр полуокружности с максимальной частотой 1.4 кГц мало меняется (от 3 до 4.5 Ом). Малое изменение первой полуокружности и значительное изменение второй позволяют отнести их, соответственно, к сопротивлению переносу заряда и к сопротивлению слоя формирующегося на поверхности активных зерен твердого электролита (SEI). Из данных импедансных спектров при 4.4 В следует, что полуокружность при более высоких частотах связана с формированием слоя твердого электролита в процессе заряд-разрядных циклов, соответственно, вторая полуокружность при частотах максимума около 1.4 кГц может быть связана с сопротивлением переносу заряда.

Для анализа импедансных спектров с целью расчета кинетических параметров был проведен

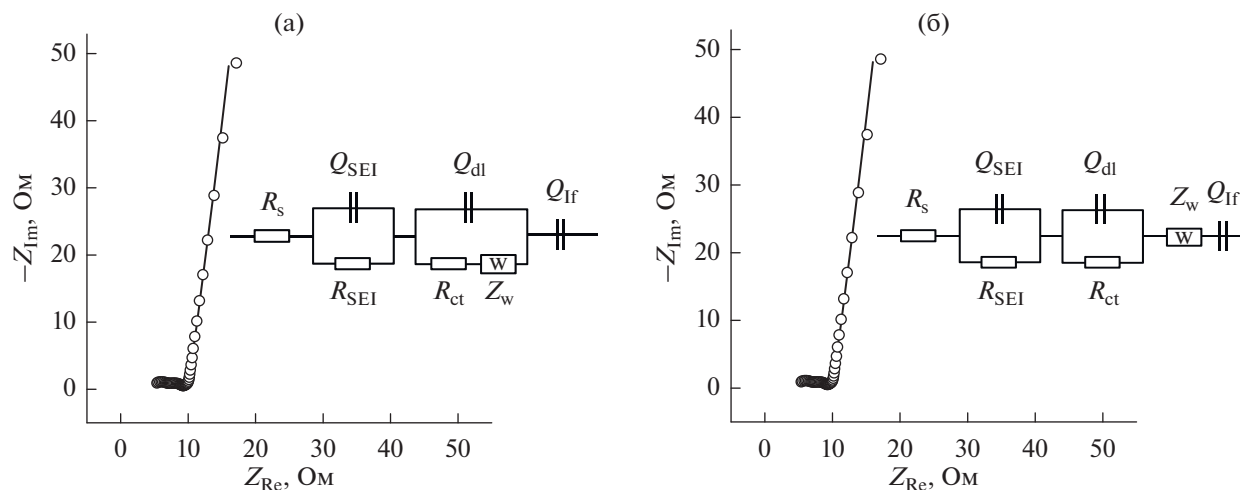


Рис. 7. Экспериментальный импедансный спектр LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> при  $E = 4.4$  В и расчетные спектры по двум вариантам схем.

подбор эквивалентной электрической схемы. В литературе существуют два основных варианта эквивалентных схем, которые используются для получения параметров импеданса электродных материалов, как с последовательным расположением элемента Варбурга (рис. 7б) [31–33], так и с расположением элемента Варбурга в схеме Рэндлса (рис. 7а) [34–37]. Правильность описания спектров с помощью эквивалентной схемы определяется степенью совпадения расчетного и экспериментального спектров с минимальной погрешностью. Мы провели соответствующие расчеты по двум вариантам схем (рис. 7а, 7б).

Как видно из рис. 7, обе эквивалентные схемы дают хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными спектрами. Параметры ( $R_{ct}$ ,  $Q_{dl}$ ,  $Q_{SEI}$ ,  $Q_{if}$ ,  $Z_w$ ), извлекаемые из расчетных спектров для двух эквивалентных схем, приведены в табл. 3. Ранее в работах [36] и [37] было показано, что при условии  $Q_{dl} \ll Q_{if}$  обе электрические схемы являются эквивалентными. Параметры, извлекаемые из расчетных спектров, одинаковые.

Наблюдаемые две полуокружности, связанные с межфазным переносом заряда, могут быть отнесены: одна – к процессу интеркаляции ионов лития в зерна LFMP, другая – к процессу переноса ионов лития в пленке формирующегося на поверхности активных зерен твердого электролита (слое SEI). Оба этих процесса смоделированы в виде параллельной RC-цепочки, содержащей со-

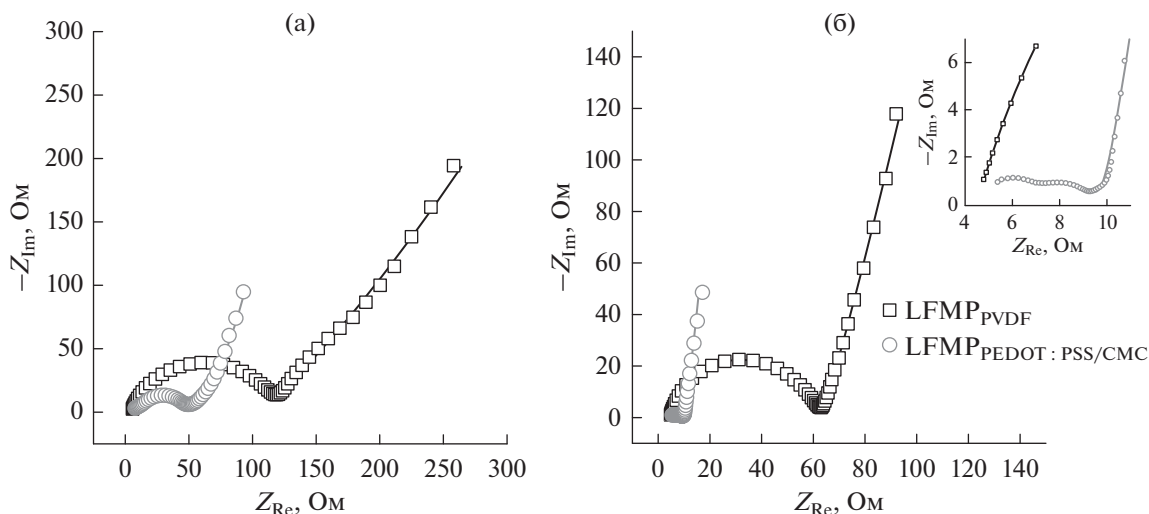
ответствующие сопротивления переносу заряда  $R_{ct}$  и сопротивления слоя твердого электролита  $R_{SEI}$ , которые определяются диаметрами полуокружностей (рис. 7). При замене в электрической схеме величин  $Q_{dl}$ ,  $Q_{SEI}$  на  $C_{dl}$  и  $C_{SEI}$ , полученные значения емкости составили 34 и 0.6 мкФ см<sup>-2</sup>, соответственно, что характерно для величин емкости межфазных заряженных границ и подтверждает приводимую нами интерпретацию импедансных спектров.

На рис. 8 для сравнения представлены спектры одинаковых по предыстории ячеек с электродами LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> и LFMP<sub>PVDF</sub>, зарегистрированные после 9-го цикла заряда–разряда. Для обоих электродов на импедансных спектрах сопротивление электролита ( $R_s$ ) было близким по величине и составляло ~6 Ом как при 2.0 В, так и при 4.4 В. Суммарное сопротивление переносу заряда ( $R_{ct} + R_{SEI}$ ) при  $E = 2.0$  В для LFMP<sub>PVDF</sub> составило 128 Ом, для LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> – 50 Ом; в заряженном состоянии при  $E = 4.4$  В ( $R_{ct} + R_{SEI}$ ) для LFMP<sub>PVDF</sub> составило 59 Ом и для LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> – 7 Ом, что свидетельствует о повышении проводимости и снижении кинетических ограничений с учетом вклада обеих полуокружностей, как и в случае электродов на основе LFP [28]. Величины  $R_{ct}$  и  $R_{SEI}$  по данным из расчетных импедансных спектров для LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> и LFMP<sub>PVDF</sub> представлены в табл. 4.

Таблица 3. Параметры, полученные из расчетных импедансных спектров (рис. 7) для LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> при  $E = 4.4$  В

$R_s$ , Ом	$R_{ct}$ , Ом	$R_{SEI}$ , Ом	$Q_{dl}$ , См	$Q_{SEI}$ , См	$n_{dl}$	$n_{SEI}$	$Z_w$ , См	$Q_{if}$ , См	$n_{if}$
4.4	2.9	2.5	$1.95 \times 10^{-3}$	$0.18 \times 10^{-9}$	0.59	0.78	$0.6 \times 10^{-6}$	$33 \times 10^{-3}$	0.94





**Рис. 8.** Импедансные спектры  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  и  $\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$  после регистрации 9 циклов заряда–разряда при 1 С при:  $E = 2.0$  В (а),  $E = 4.4$  В (б). На врезке – увеличенный начальный участок спектра при  $E = 4.4$  В. Символами (кружок и квадрат) обозначены экспериментальные спектры, линиями – расчетные импедансные спектры по эквивалентной схеме, представленной на рис. 7б.

Из рис. 8а видно, что на спектрах при  $E = 2.0$  В имеются участки с углом наклона около  $45^\circ$ , что указывает на области диффузионного контроля процессов, в то время как при  $E = 4.4$  В (рис. 8б) такие участки практически не выражены. Дополнительно был проведен анализ спектров в координатах  $-Z_{\text{im}}, Z_{\text{Re}}$  от  $\omega^{-0.5}$  (рис. 9), который также показал соответствующие теории участки параллельных прямых, характерные для случая диффузионного контроля. Из зависимостей  $-Z_{\text{im}}, Z_{\text{Re}}$  от  $\omega^{-0.5}$  были оценены константы Варбурга  $\sigma_w$ . Полученные величины констант Варбурга представлены в табл. 5. Однако следует заметить, что диффузионные участки импедансных спектров очень слабо выражены и определение констант Варбурга носит оценочный характер. Как видно из табл. 5, отношение константы Варбурга  $\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$  к константе Варбурга  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  составляет 3 при  $E = 2.0$  В и 4 при  $E = 4.4$  В. Таким образом, можно говорить об изменении скорости диффузии ионов лития в случае использования проводящего полимерного связующего. Аналогичный вывод о заметном снижении диффузионных ограничений при модификации материала LFP с помощью PEDOT:PSS и CMC был сделан ранее [28].

При этом следует подчеркнуть, что величина коэффициента диффузии ионов лития в объеме кристаллической структуры LFMP не должна изменяться при замене в составе материала связующих и проводящих компонентов. Для объяснения экспериментально наблюдаемого влияния связующего материала на величины диффузионных констант  $\sigma_w$  можно предположить, что изме-

нение состава и структуры среды, окружающей зерна LFMP в материалах  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  и  $\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$ , может влиять на условия переноса ионов лития к поверхности зерен активного материала. На процесс диффузии ионов лития в зерне дополнительно накладывается изменение условий подвода ионов лития к поверхности зерен. Подвод ионов лития в  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  может осуществляться как через электролит, так и через ионо-проводящий полимер, в то время как в случае PVDF, находящегося на поверхности зерна,

**Таблица 4.** Величины  $R_{\text{ct}}$  и  $R_{\text{SEI}}$  по данным расчетных импедансных спектров для  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  и  $\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$  на рис. 8

Электрод	$E = 2.0$ В		$E = 4.4$ В	
	$R_{\text{SEI}}$ , Ом	$R_{\text{ct}}$ , Ом	$R_{\text{SEI}}$ , Ом	$R_{\text{ct}}$ , Ом
$\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$	25	103	23	36
$\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$	11	39	3	4

**Таблица 5.** Значения  $\sigma_w$ , полученные из импедансных спектров электродов  $\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$  и  $\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$  при  $E = 2.0$  В и при  $E = 4.4$  В

Электрод	$\sigma_w$ , Ом $\text{с}^{-0.5}$ при $E = 2.0$ В	$\sigma_w$ , Ом $\text{с}^{-0.5}$ при $E = 4.4$ В
$\text{LFMP}_{\text{PVDF}}$	139	32
$\text{LFMP}_{\text{PEDOT:PSS/CMC}}$	46	8

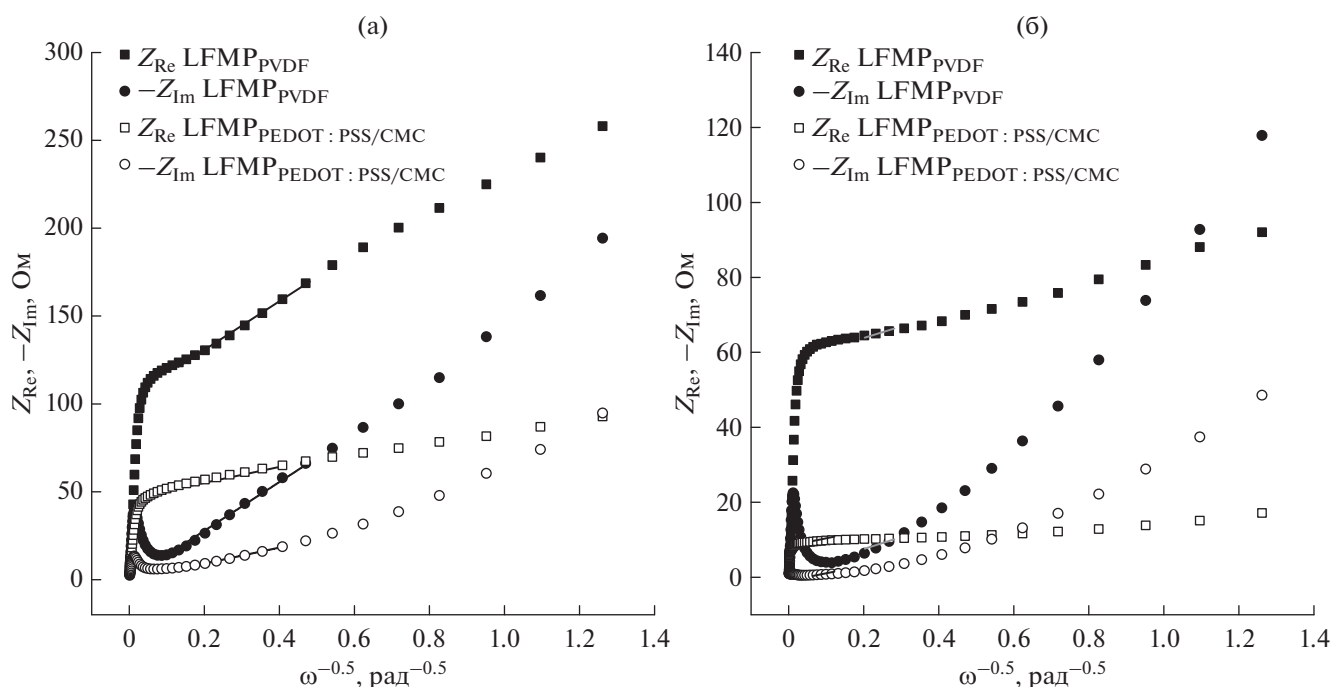


Рис. 9. Зависимости  $-Z_{Im}$ ,  $Z_{Re}$  от  $\omega^{-0.5}$  для LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> и LFMP<sub>PVDF</sub>.  $E = 2.0$  В (а),  $E = 4.4$  В (б).

ионный перенос блокируется. Это может изменять площадь сечения диффузии ионов лития к зернам LFMP за счет изменения электронно-ионного контакта, что по нашему мнению и приводит к формальному изменению величины кажущегося коэффициента диффузии ионов лития, рассчитываемому исходя из обычно используемой модели линейной полубесконечной диффузии. Однако эти вопросы требуют дополнительных исследований.

В целом, полученные результаты демонстрируют, что замена связующего PVDF на комбинарованное связующее PEDOT:PSS/CMC заметно улучшает кинетику заряд-разрядных процессов в материалах на основе LFMP, что приводит к повышенным функциональным характеристикам материала.

## ВЫВОДЫ

Изучена морфология катодного материала LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> методом сканирующей электронной микроскопии. Определен размер зерен LFMP и характер распределения их в электродном материале.

С целью получения общей картины по кинетике протекающих процессов в ячейках с электродами LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> по сравнению с LFMP<sub>PVDF</sub>, нами были зарегистрированы спектры электрохимического импеданса. Для ячеек с электродами LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> наблюдали более

низкое сопротивление переносу заряда. Увеличение константы Варбурга для LFMP<sub>PVDF</sub> по сравнению с LFMP<sub>PEDOT:PSS/CMC</sub> в 3 раза при  $E = 2.0$  В и в 4 раза при  $E = 4.4$  В говорит об изменении скорости диффузии ионов лития в случае использования проводящего полимерного связующего PEDOT:PSS/CMC в материале, что способствует повышению эффективности заряд-разрядных процессов.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования методами сканирующей электронной микроскопии были проведены с использованием оборудования РЦ Научного парка СПбГУ "Нанотехнологии". Выражаем благодарность сотрудникам Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук В.В. Жданову и А.М. Румянцеву за помощь в проведении исследований.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета, грант № 26455158.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S., and Goode-nough, J.B., Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, p. 1188.
2. Yuan, L.X., Wang, Z.H., Zhang, W.X., Hu, X.L., Chen, J.T., Huang, Y.H., and Goodenough, J.B., Development and challenges of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material for lithium-ion batteries, *Energ. Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, p. 269.
3. Zaghib, K., Mauger, A., and Julien, C.M., Overview of olivines in lithium batteries for green transportation and energy storage, *J. Solid State Electrochem.*, 2012, vol. 16, p. 835.
4. Bruce, P.G., Scrosati, B., and Tarascon, J.M., Nano-materials for rechargeable lithium batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, vol. 47, p. 2930.
5. Yamada, A. and Chung, S.-C., Crystal chemistry of the olivine-type  $\text{Li}(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$  and  $(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$  as possible 4V cathode materials for lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, p. A960.
6. Martha, S.K., Grinblat, J., Haik, O., Zinigrad, E., Drezon, T., Miners, J.H., Exnar, I., Kay, A., Markovsky, B., and Aurbach D.,  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ : an advanced cathode material for rechargeable lithium batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, vol. 48, p. 8559.
7. Yan, S.Y., Wang, C.Y., Gu, R.M., Sun, S., and Li, M.W., Synergetic Fe substitution and carbon connection in  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$  cathode materials for enhanced electrochemical performances, *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 628, p. 471.
8. Kosova, N.V., Devyatkina, E.T., Ancharov, A.I., Markov, A.V., Karnaushenko, D.D., and Makukha, V.K., Structural studies of nanosized  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  under cycling by in situ synchrotron diffraction, *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, p. 564.
9. Zaghib, K., Mauger, A., Gendron, F., Massot, M., and Julien, C.M., Insertion properties of  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  electrode materials for Li-ion batteries, *Ionics*, 2008, vol. 14, p. 371.
10. Bezza, I., Kaus, M., Heinzmann, R., Yavuz, M., Knapp, M., Mangold, S., Doyle, S., Grey, C.P., Ehrenberg, H., Indris, S., and Saadoune, I., Mechanism of the delithiation/lithiation process in  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ : in situ and ex situ investigations on long-range and local structures, *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, p. 9016.
11. Hoshina, K., Sasakawa, T., Takami, N., Munakata, H., and Kanamura, K., Lithium diffusion in cation-mixing-free  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  synthesized by hydrothermal process, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A2827.
12. Wang, K., Hou, M., Yuan, S., Yu, H., Wang, Y., Wang, C., and Xia, Y., An additional discharge plateau of  $\text{Mn}^{3+}$  in  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  at high current rates, *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 55, p. 6.
13. Drozhzhin, O.A., Sumanov, V.D., Karakulina, O.M., Abakumov, A.M., Hadermann, J., Baranov, A.N., Stevenson, K.J., and Antipov, E.V., Switching between solid solution and two-phase regimes in the  $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  cathode materials during lithium (de)insertion: Combined PITT, in situ XRPD and electron diffraction tomography study, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 191, p. 149.
14. Yang, L., Xia, Y., Qin, L., Yuan, G., Qiu, B., Shi, J., and Liu, Z., Concentration-gradient  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  cathode material for high performance lithium ion battery, *J. Power Sources*, 2016, vol. 304, p. 293.
15. Yang, L., Xia, Y., Fan, X., Qin, L., Qiu, B., and Liu, Z., Constructing durable carbon layer on  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  with superior long-term cycling performance for lithium-ion battery, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 191, p. 200.
16. Mi, C.H., Zhang, X.G., Zhao, X.B., and Li, H.L., Synthesis and performance of  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{nano-carbon}$  composite cathode, *Mater. Sci. Eng. B*, 2006, vol. 129, p. 8.
17. Liu, J., Liao, W., and Yu, A., Electrochemical performance and stability of  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$  composite, *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 587, p. 133.
18. Yan, S.-Y., Wang, C.-Y., Gu, R.-M., and Li, M.-W., Enhanced kinetic behaviors of  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$  cathode material by Fe substitution and carbon coating, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, p. 2943.
19. Wang, G.X., Yang, L., Bewlay, S.L., Chen, Y., Liu, H.K., and Ahn, J.H., Electrochemical properties of carbon coated  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials, *J. Power Sources*, 2005, vol. 146, p. 521.
20. Lepage, D., Michot, C., Liang, G., Gauthier, M., and Schougaard S.B., A soft chemistry approach to coating of  $\text{LiFePO}_4$  with a conducting polymer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, vol. 50, p. 6884.
21. Cintora-Juarez, D., Perez-Vicente, C., Ahmad, S., and Tirado, J.L., Improving the cycling performance of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material by poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coating, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, p. 26108.
22. Das, P.R., Komsiyiska, L., Osters, O., and Wittstock, G., PEDOT:PSS as a functional binder for cathode in lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A674.
23. Vicente, N., Haro, M., Cintora-Juárez, D., Pérez-Vicente, C., Tirado, J.L., Ahmad, S., and Garcia-Belmonte, G.,  $\text{LiFePO}_4$  particle conductive composite strategies for improving cathode rate capability, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 163, p. 323.
24. Gong, C.L., Deng, F.L., Tsui, C.P., Xue, Z.G., Ye, Y.S., Tang, C.Y., Zhou, X.P., and Xie, X.L., PANI-PEG copolymer modified  $\text{LiFePO}_4$  as a cathode material for high-performance lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, p. 19315.
25. Wang, G.X., Yang, L., Chen, Y., Wang, J.Z., Bewlay, S., and Liu, H.K., An investigation of polypyrrole- $\text{LiFePO}_4$  composite cathode materials for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 4649.
26. Eliseeva, S.N., Levin, O.V., Tolstopjatova, E.G., Alekseeva, E.V., Apraksin, R.V., and Kondratiev, V.V., New functional conducting poly-3,4-ethylenedioxythiophene: polystyrenesulfonate/carboxymethyl cellulose binder for improvement of capacity of  $\text{LiFePO}_4$ -based cathode materials, *Mater. Lett.*, 2015, vol. 161, p. 117.
27. Levin, O.V., Eliseeva, S.N., Alekseeva, E.V., Tolstopjatova, E.G., and Kondratiev, V.V., Composite  $\text{LiFePO}_4/\text{poly-3,4-ethylenedioxythiophene}$  cathode for lithium-ion batteries with low content of non-electroactive components, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, p. 8175.

28. Eliseeva, S.N., Apraksin, R.V., Tolstopjatova, E.G., and Kondratiev, V.V., Electrochemical impedance spectroscopy characterization of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material with carboxymethylcellulose and poly-3,4-ethylenedioxythiophene/polystyrene sulfonate, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 227, p. 357.
29. Apraksin, R.V., Eliseeva, S.N., Tolstopjatova, E.G., Rummyantsev, A.M., Zhdanov, V.V., and 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.
30. Ravensbaek, D.B., Xiang, K., Xing, W., Borkiewicz, O.J., Wiaderek, K.M., Gionet, P., Chapman, K.W., Chupas, P.J., and Chiang Y.-M., Extended solid solutions and coherent transformations in nanoscale olivine cathodes, *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, p. 1484.
31. Lu, D., Li, W., Zuo, X., Yuan, Z., and Huang, Q., Study on electrode kinetics of  $\text{Li}^+$  insertion in  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ ) by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, 2007, vol. 111, p. 12067.
32. Levi, M.D., Salitra, G., Markovsky, B., Teller, H., Aurbach, D., Heider, U., and Heider, L., Solid-state electrochemical kinetics of Li-ion intercalation into  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ : Simultaneous application of electroanalytical techniques SSCV, PITT, and EIS, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, p. 1279.
33. Schmidt, J.P., Chrobak, T., Ender, M., Illig, J., Klotz, D., and Ivers-Tiffée, E., Studies on  $\text{LiFePO}_4$  as cathode material using impedance spectroscopy, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 5349.
34. Lee, S., Cho, Y., Song, H.K., Lee, K.T., and Cho, J., Carbon-coated single-crystal  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanoparticle clusters as cathode material for high-energy and high-power lithium-ion batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, vol. 51, p. 8748.
35. Yang, X., Xu, Y., Zhang, H., Huang, Y., Jiang, Q., and Zhao, C., Enhanced high rate and low-temperature performances of mesoporous  $\text{LiFePO}_4$ /Ketjen Black nanocomposite cathode material, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 114, p. 259.
36. Levi, M.D., Lu, Z., and Aurbach, D., Application of finite-diffusion models for the interpretation of chronoamperometric and electrochemical impedance responses of thin lithium insertion  $\text{V}_2\text{O}_5$  electrodes, *Solid State Ionics*, 2001, vol. 143, p. 309.
37. Thomas, M.G.S.R., Bruce, P.G., and Goodenough, J.B., AC Impedance analysis of polycrystalline insertion electrodes: Application to  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ , *J. Electrochem. Soc.*, 1985, vol. 132, p. 1521.